Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

"Национальный исследовательский Томский политехнический университет"

На правах рукописи

Конова Юлия Владимировна

СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ $C_2H_2D_2$–ЦИС

01.04.05 — Оптика

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико—математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, PhD

Громова Ольга Васильевна

Томск – 2020

Оглавление

Введение

Колебательно-вращательная молекулярная спектроскопия является одной из старейших и наиболее устоявшихся областей физики и химии. Исследование колебательно-вращательных спектров поглощения высокого разрешения позволяет наиболее детально изучить природу сил, действующих между атомами в молекуле, определить молекулярную структуру и рассчитать термодинамические величины. Фундаментальные частоты колебаний являются основой для дальнейших исследований обертонных и комбинационных полос в более низком волновом диапазоне, который, в свою очередь, предоставляет значительный объем информации о межатомных силах в молекулах различной симметрии. Существует несколько путей получения необходимой информации о структуре и внутренних свойствах молекул. Один из них - полуэмпирический метод: теоретическая база колебательно-вращательной спектроскопии применяется вместе с экспериментально зарегистрированными спектрами высокого разрешения. Параметры спектральных линий, полученные из эксперимента, содержат в себе данные о структурных и динамических параметрах молекул, таких как: структурные постоянные (длины связи и углы между ними), внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал, электрический и магнитный моменты.

Инфракрасные спектры атмосферных газов были зарегистрированы Ангстремом ещё в конце девятнадцатого века, примерно за 40 лет до развития квантово-механического формализма, необходимого для понимания наблюдаемых спектров. Теория, лежащая в основе молекулярной спектроскопии, получила значительное развитие в период 1930-1950 гг. И была изложена, например, в классической серии книг Герцберга [1].

Оптическая спектроскопия в инфракрасном (ИК) диапазоне частот имеет большое значение для химического и структурного анализа веществ. Широко используемым аналитическим инструментом для химической идентификации неорганических, органических и биомедицинских материалов, а также для изучения явлений проводимости, является инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье. В инфракрасной спектроскопии уникальная реакция веществ на широкополосное инфракрасное освещение используется для их идентификации и последующей характеристики. Большинство характерных взаимодействий обнаруживаются в так называемой области "отпечатка пальца" инфракрасного спектра, охватывающей длину волны 5−20 мкм (что соответствует волновым числам 400−2000 см$^{-1}$).

Теоретическая спектроскопия получила новый импульс с развитием компьютерной техники, и сегодня она все еще остается областью исследований, имеющих большое значение для многих научных областей, включая атмосферную физику и астрофизику, газоанализ, биофизику и др. Из-за сложности квантовой задачи многих тел точный расчет высокочастотного спектра даже для малых молекул остается очень сложной задачей. Однако, постоянное совершенствование вычислительной мощности и методологии делает теоретические подходы все более и более точными, и полезными. Несмотря на то, что общая стратегия проста, технические детали, лежащие в основе расчетов, сложны и сильно зависят от размера исследуемой системы.

Объект исследования.

Данная диссертационная работа посвящена теоретическому и экспериментальному анализу спектров высокого разрешения молекулы типа асимметричного волчка – молекулы $C_2H_2D_2$–цис. Эта молекула является дважды дейтерированым изотопологом молекулы C_2H_4.

Этилен является интересным и важным объектом изучения во многих областях академических и прикладных наук. Это самая легкая и простая молекула типа алкена (C_nH_{2n}), и поэтому ее можно рассматривать как самый простой пример прототипа молекул для понимания взаимосвязанных молекулярных спектров, динамики и построения потенциальных гиперповерхностей многих органических молекул (см., например, [2], [3]).

Если обратить внимание на исследовательский интерес к изучению молекулы этилена с точки зрения прикладных аспектов, то можно отметить, во-первых, что данная молекула является природным соединением, содержащимся в атмосфере Земли. И, как составной её элемент, данная молекула оказывает влияние на химический состав атмосферы и глобальный климат, в целом. Молекула C_2H_4 вступает в реакцию с гидроксильным радикалом (OH), в результате которой образуется озон, влияя тем самым на химию тропосферы [4] - [5], что делает этилен индикаторным газом. Его концентрация в воздухе, источники и поглотители представляют интерес для науки об атмосфере. В настоящее время изучение данной молекулы стало важно необходимым, т.к. за последние десятилетия производство этилена достигло огромных промышленных масштабов. Его используют в качестве сырья для производства целого спектра различных органических соединений (этанол, этиленгликоль, уксусная кислота и т.д.). Этилен служит исходным сырьем для производства полимеров (полиэтилен и др.). И, конечно, в ходе производства осуществляются колоссальные выбросы в атмосферу.

Следует также отметить, что исследование данной молекулы привнесет вклад в улучшение не только жизни на планете Земля, но и поможет изучить атмосферы других планет. Это объясняется тем, что этилен был обнаружен в околозвездных облаках IRC10216 [6] и CRL618 [7] и был отмечен в качестве следового компонента атмосфер внешних планет Юпитер, Сатурн, Нептун и спутник Титан [8], [9], [10].

Также широко известно, что этилен является веществом, способным ускорять рост и созревание плодов и растений. Как следствие, его роль в биохимии, физиологии, метаболизме млекопитающих и экологии растений является предметом обширных исследований (см., например, [11]). По этим причинам в течение многих лет молекула этилена и ее различные изотопологи широко изучались (см., например, [12], [13] и ссылки в них).

Все вышеперечисленные факторы и трудности молекулярной спектроскопии прекрасно описывают **актуальность выбранной темы**.

Степень изученности проблемы.

Колебательно-вращательные инфракрасные спектры высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$−цис исследовались ранее авторами следующих работ [14] - [20]. Впервые именно цис-конформер этилена рассматривался в работе [14] в 1953 году. В данном исследовании впервые были рассчитаны фундаментальные колебательные частоты, принадлежащие не только цис-модификации, но и транс- и ас-модификации этилена. В 1981 году группа ученых из Японии опубликовала работу по изучению микроволновых спектров дейтеро-замещенного этилена [15]. В данной работе на основе 15 микроволновых переходов впервые был определен набор спектроскопических параметров основного колебательного состояния (вращательные постоянные и пять центробежных параметров). Спустя несколько лет были опубликованы результаты интенсивных исследований полос в диапазоне 600−3100 см$^{-1}$: ν_1, ν_5, ν_6, ν_7, ν_9, ν_{11}, ν_{12}, $2\nu_{10}$, $\nu_3+\nu_6$ и $\nu_2+\nu_{12}$ молекулы $C_2H_2D_2$−цис, при этом разрешение экспериментальных спектров составляло 0,03 см$^{-1}$ [16] - [18]. Спустя более чем 10 лет после проведенных исследований, коллектив ученых из Сингапура во главе с профессором Т. Л. Таном вернулся к изучению колебательно-вращательных спектров молекулы $C_2H_2D_2$−цис. В работах [19] и [20] описаны результаты уточнения параметров основного состояния, выполненные с использованием данных, полученных из ИК спектров полосы ν_7. Анализируя работы коллег, не трудно заметить, что со временем значительно улучшается качество эксперимента, что логично приводит к увеличению количества экспериментальных данных, полученных из колебательно-вращательных спектров. Также видно, что увеличивается точность определенных результатов.

Последние научные работы по исследованию спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$−цис были посвящены повторному анализу полосы ν_7 [20], исследованию полос ν_{10} и ν_8 [21]. Следует также отметить статью коллег, которые работают над исследованиями молекулы этилена и её различных изотопологов, в числе которых имеется молекула $C_2H_2D_2$−цис [22]. Их исследования основаны на теоретических расчетах *ab initio*.

Противоречия, выявленные в результате анализа литературных источников.

В процессе изучения литературных источников по данной тематике было замечено, что практически полностью отсутствует количественная информация о комбинационных, слабоинтенсивных и "запрещенных" по симметрии полосах молекулы $C_2H_2D_2$−цис. Если встречается информация о такого рода полосах, то колебательные состояния, соответствующие им, рассматриваются как "темные" в процедуре решения обратных задач. Это означает, что параметры эффективного гамильтониана не были определены для таких состояний. Большинство исследований, опубликованных в литературе, посвящено анализу спектров сильно интенсивных, фундаментальных полос. Однако, как хорошо известно, в ИК спектрах молекулы $C_2H_2D_2$−цис, помимо фундаментальных полос, проявляется большое количество комбинационных и обертонных полос. В связи с этим, для получения полной, корректной информации об энергетической структуре спектра необходимо рассматривать систему резонирующих колебательных состояний, близко расположенных друг к другу, а не исследовать состояния как изолированные.

В соответствии со всем вышеописанным, **целью работы** является разработка алгоритма и создание на этой основе программы анализа колебательно-вращательной структуры спектров молекул типа $C_2H_2D_2$−цис с учетом различного типа резонансных взаимодействий и последующее выполнение исследований впервые зарегистрированных спектров высокого разрешения.

Конкретная реализация этой цели включает в себя решение следующих **задач**:

- Разработка алгоритма и создание на этой основе программы анализа колебательно-вращательной структуры спектров молекул $C_2H_2D_2$−цис с учетом различного типа резонансных взаимодействий;
- Исследование вращательной структуры экспериментально зарегистрированных впервые, либо с более точными количественными характеристиками, спектров молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазонах 580−1850 см$^{-1}$ и 2400−200 см$^{-1}$;
- Уточнение параметров эффективного гамильтониана, описывающих вращательную структуру основного колебательного состояния;
- Усовершенствование методики решения обратной спектроскопической задачи для пяти и более сильно взаимодействующих колебательных состояний;
- Решение обратной спектроскопической задачи для 24 колебательных состояний с целью определения параметров, описывающих невозмущенную вращательную структуру колебательных состояний, а также параметров резонансного взаимодействия;
- Определение набора спектроскопических параметров эффективных дипольных моментов полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$−цис на основе экспериментальной информации об абсолютных интенсивностях спектральных линий.

Научные положения, выносимые на защиту:

- Наличие большого числа колебательных степеней свободы у молекул низкой симметрии типа $C_2H_2D_2$−цис для описания колебательной структуры даже нижних фундаментальных полос требует учета резонансных взаимодействий как Ферми-типа, так и всех трёх типов резонансов Кориолиса;
- Модифицированный в диссертационной работе алгоритм, и созданная на его основе компьютерная программа для молекулы $C_2H_2D_2$−цис позволяют исследовать колебательно-вращательную структуру полос такого типа молекул с точностью, сопоставимой с экспериментальной погрешностью;
- Определенные из решения обратной спектроскопической задачи параметры эффективного дипольного момента позволяют восстанавливать абсолютные интенсивности линий колебательно-вращательных полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$−цис с точностью 7,61% и 3,11%, соответственно.

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.

Научная новизна работы определяется следующими факторами:

- Разработан алгоритм и на этой основе создана программа анализа вращательной структуры спектров сильнорезонирующих колебательных полос молекул типа $C_2H_2D_2$−цис;
- Уточнены параметры основного колебательного состояния, которые можно применять для исследования любых типов полос молекулы $C_2H_2D_2$−цис с учетом максимальных значений квантовых чисел $J^{\text{макс}} = 55$ и $K_a^{\text{макс}} = 20$;
- Учёт резонансных взаимодействий Ферми и всех типов Кориолиса в модели эффективного гамильтониана позволил впервые провести исследования вращательной структуры "запрещенных" колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$−цис, а также полос, обладающих малой интенсивностью;
- Впервые определены спектроскопические параметры эффективного гамильтониана для 24 колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$−цис;
- Впервые определены параметры эффективных дипольных моментов полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$−цис.

Научная ценность:

- Получена новая информация о вращательной структуре спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазоне 580−3200 см$^{-1}$, включая структуру слабых полос;
- Усовершенствование методики решения обратной спектроскопической задачи для пяти и более сильно взаимодействующих колебательных состояний позволило достигнуть точности близкой к экспериментальной;
- Параметры эффективного гамильтониана для молекулы $C_2H_2D_2$−цис можно использовать для предсказания частот переходов, относящихся к колебательно-вращательным полосам, расположенных в спектральных диапазонах, не изученных до настоящего времени;
- Определены с высокой точностью наборы параметров для полос, соответствующих 10 фундаментальным колебаниям молекулы $C_2H_2D_2$−цис.

Практическая значимость:

- Полученная из спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазоне 580−3200 см$^{-1}$ высокоточная информация является важным дополнением к имеющейся информации в базах параметров спектральных линий;
- Набор параметров основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$−цис является универсальным и может быть использован при исследовании вращательной структуры любого типа полос данной молекулы.

Методология и методы исследования.

Для решения поставленных задач и достижения цели при выполнении диссертационной работы применялись методы квантовой механики, операторная теория возмущений, теория групп. В работе использовались методы колебательно-вращательной спектроскопии молекул и метод комбинационных разностей. По причине того, что объектом исследования является дейтерирированная молекула - изотополог этилена, в работе была применена теория изотопозамещения. Для реализации нового метода построения эффективного гамильтониана были использованы языки программирования FORTRAN и MAPLE. Методы Фурье спектроскопии применялись при регистрации спектров высокого разрешения и их последующей обработке.

Внедрение результатов.

Результаты, полученные в диссертационной работе, были использованы в научных исследованиях, проводимых совместно Национальным исследовательским Томским Политехническим университетом г. Томск (Россия) и Техническим университетом г. Брауншвейг

(Германия). Аналитические методы и вычислительный компьютерная программа, разработанные в данном исследовании, могут быть использованы в академических и производственных организациях, чьим профилирующим направлением является спектроскопия высокого разрешения молекул, проблемы мониторинга атмосферы и газоанализа, например, Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск), Институт прикладной физики РАН (г. Нижний Новгород), Институт спектроскопии РАН (г. Троицк).

Личный вклад автора при выполнении исследований в рамках диссертационной работы заключается в следующем:

- Совместное участие в постановке задач и формировании цели работы с научным руководителем, к.ф.-м.н., PhD О. В. Громовой;
- Совместное участие в регистрации спектров высокого разрешения для молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазонах 1050–2000 см$^{-1}$ и 1800–2800 см$^{-1}$ с проф. С. Бауэрекером, профессором факультета физической химии, Технического университета Брауншвейга;
- Совместно с д.ф.-м.н., проф. Е. С. Бехтеревой разработан алгоритм и создана на его основе компьютерная программа на языках программирования FORTRAN и MAPLE для молекул типа асимметричного волчка, применяемая для исследования спектров сильновзаимодействующих полос;
- Уточнение параметров основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$–цис было сделано совместно с научным руководителем к.ф.-м.н., PhD О. В. Громовой и. д.ф.-м.н., проф. О. Н. Уленековым;
- Проведение исследований вращательной структуры 16 колебательных полос в диапазонах 580–3200 см$^{-1}$ молекулы $C_2H_2D_2$–цис было выполнено совместно с научным руководителем к.ф.-м.н., PhD О. В. Громовой и к.ф.-м.н. И. А. Коновым;
- Решение обратных спектроскопических задач с целью определения параметров эффективного гамильтониана, описывающих вращательную структуру 24 колебательных состояний и резонансные взаимодействия между ними, было выполнено совместно с научным руководителем к.ф.-м.н., PhD О. В. Громовой и. д.ф.-м.н., проф. О. Н. Уленековым;
- Анализ абсолютных интенсивностей полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$–цис и определение параметров эффективного гамильтониана проделано совместно с д.ф.-м.н., проф. Е. С. Бехтеревой.

Работа выполнялась при финансовой поддержке:

- Гранта программы конкурентоспособности Томского политехнического университета ВИУ-ФТИ-120 (2014–2016 гг.);

- Гранта программы конкурентоспособности Томского политехнического университета ВИУ-ФТИ-24/1026 (2016–2018 г.);
- Гранта программы конкурентоспособности Томского политехнического университета ВИУ-ИШФВП-63/2019 (2019–2020 гг);
- Гранта РФФИ 16-32-00305 мол_а (2016–2018 гг.);
- Гранта РФФИ 18-32-00116 мол_а (2018–2020 гг.);
- Гранта РФФИ 18-02-00819 А (2018–2021 гг.);
- Гранта РНФ 18-12-00058 (2018–2021 гг.);
- Совместного международного гранта Министерства образования и науки Российской Федерации и германской службы академических обменов DAAD по программе "Михаил Ломоносов"Линия А 4.9975.2017/DAAD (2017–2018 гг.);
- Стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов (приказ № 198 от 17.01.2019);
- Стипендии фонда некоммерческих программ «Династия» (2013–2014 гг.).

Апробация работы.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы научные результаты были представлены на международных и всероссийских конференциях. Работы представлялись как в виде устных, так и постерных докладов на русском и на английском языках. Список конференций: 23-ая международная конференция по молекулярной спектроскопии высокого разрешения - HRMS 2014 (Болонья, Италия, 2014 г.), Международная научно-практическая конференция "Теоретические и прикладные вопросы науки и образования"(Тамбов, Россия, 2015), 21-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Омск, Россия, 2015), 12-ая Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, Россия, 2015), 18-ый международный симпозиум-школа молодых учёных по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Томск, Россия, 2015), 24-ый Международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения - HRMS 2015 (Дижон, Франция, 2015 г.), 24-ая Международная конференция по молекулярной спектроскопии высокого разрешения - HRMS 2016 (Прага, Чешская республика, 2016 г.), 15-ая Международная конференция студентов и молодых ученых (Томск, Россия, 2017), 25-ый Международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения - HRMS 2017(Хельсинки, Финляндия, 2017), 25-ая международная конференция по молекулярной спектроскопии высокого разрешения - HRMS 2018 (Бильбао, Испания, 2018), 26-ой международный коллоквиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения - HRMS 2019 (Дижон, Франция, 2019).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ: 7 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией (из них 4 статьи в международных журналах, реферируемых в *Web of Science* и *Scopus*); 11 публикаций в сборниках материалов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертационной работы.

Работа состоит из введения, трех глав и заключения, общим объемом 152 страницы, содержит 32 рисунка, 24 таблицы, одно приложение и список литературы из 72 источников.

Во **введении** обсуждается актуальность исследований, изложены цель и задачи работы, научные положения, выносимые на защиту, сформулированы научная ценность, новизна полученных результатов и их практической значимости, проделан краткий литературный обзор о степени изученности другими учеными колебательно-вращательных ИК спектров молекулы $C_2H_2D_2$−цис. А также кратко описано содержимое глав.

Первая глава носит обзорный характер. В ней изложена теория, применимая к колебательно-вращательной спектроскопии, описаны основные принципы и методы исследования. Глава содержит пять параграфов. Описаны основные принципы колебательно-вращательной теории, приближение Борна-Оппенгеймера, основные сведения из операторной теории возмущений, а также теория изотопозамещения, по причине того, что объектом является изотопозамещеная молекула. Последний параграф главы посвящен теории интенсивностей спектральных линий и эффективному дипольному моменту.

Вторая глава состоит из девяти параграфов. В *первом параграфе* 2.1 описываются теоретические характеристики молекулы $C_2H_2D_2$−цис, приведена таблица характеров неприводимых представлений и симметрия операторов в точечной группе симметрии $C_{2\mathrm{v}}$. Описаны правила отбора для каждого типа полосы, а также приведена модель эффективного гамильтониана молекулы типа асимметричного волчка.

В *параграфе 2.2* описана специфика регистрации спектров в указанных диапазонах. Приводится описание используемого оборудования в спектрометрах, объясняются причины выбора той или иной характеристики.

Параграф 2.3 посвящен уточнению параметров основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$−цис, приведена сравнительная информация с имеющимися в литературе данными об основном состоянии.

Параграфы 2.4, 2.5 и 2.9 посвящены теоретическому исследованию вращательной структуры спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазоне 580−1850 см$^{-1}$. Исследуемый диапазон был разбит на три области: 580−1100 см$^{-1}$ (*параграф* 2.4), 1150−1450 см$^{-1}$ (*параграф* 2.5) и 1550$-$1850 см$^{-1}$ (*параграф* 2.9). Результатам, полученных в исследованиях каждой области спектра, посвящены отдельные параграфы. Приведены статистические таблицы с информацией об исследуемых полосах, а также имеются таблицы с параметрами эффективного гамильтониана, описывающих вращательную структуру колебательных полос.

Параграфы 2.6-2.8 посвящены экспериментальной регистрации и последующему исследованию абсолютных интенсивностей спектральных линий поглощения фундаментальных полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$$-$цис.

В *параграфе 2.6* описана методика определения парциального давления молекулярного соединения $C_2H_2D_2$$-$цис в образце.

В *параграфе 2.7* приводятся результаты аппроксимации профилем Армана-Тран контуров спектральных линий, принадлежащих полосам ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$$-$цис.

Параграф 2.8 содержит в себе информацию об определенных параметрах дипольных моментов двух исследуемых полос молекулы $C_2H_2D_2$$-$цис. Параметры занесены в таблицу.

Третья глава посвящена теоретическому исследованию вращательной структуры спектров молекулы $C_2H_2D_2$$-$цис в диапазоне 2400$-$3200 см$^{-1}$. Исследованы резонансные взаимодействия между близкорасположенными колебательными состояниями. Приведены таблицы спектроскопических параметров диагональных блоков эффективного гамильтониана, а также и недиагональных блоков, описывающих резонансное взаимодействие между состояниями.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы. Исследования проводились в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» в исследовательской школе физики высокоэнергетических процессов с 2016 по 2020 гг.

Глава 1

Теоретические основы колебательно-вращательной спектроскопии

Данная глава диссертационной работы является обзорной и представлена для удобства читателя. Поскольку она содержит базовые сведения из теории колебательно-вращательной спектроскопии многоатомных молекул [1],[23] - [24], необходимые для освоения материалов и результатов, представленных в оригинальной части проведенного исследования. В разделах приведены описания основных методов и приближений, довольно широко применяемых в колебательно-вращательной спектроскопии высокого разрешения.

1.1. Приближение Борна-Оппенгеймера

Сложно оценить важность одного из самых ценных приближений, повсеместно используемого при изучении такого объекта микромира как молекула, а именно приближение Борна-Оппенгеймера [25]. Основная идея приближения Борна-Оппенгеймера заключается в редуцировании задачи решения уравнения Шредингера на отдельные подзадачи путем разделения переменных. Согласно теории электронной структуры вещества, наличие ядер приводит к появлению внешнего потенциала, испытываемого электронами посредством электронно-ядерного притяжения, а также к постоянному вкладу в энергии отталкивания ядер, который не зависит от электронной плотности заряда. Поскольку ядра в целом движутся довольно медленно по сравнению с электронами, мы можем считать ядра нерелятивистскими, и, следовательно, можно заключить, что ядерные волновые функции будут определяться уравнением Шредингера даже в тех случаях, когда движение электронов будет описываться уравнением Дирака, в силу их релятивистской природы. Для молекулярной системы полный гамильтониан, помимо таких вкладов, которые можно интерпретировать как потенциальная и кинетическая энергии электронов, также содержит вклад, который, в свою очередь, можно интерпретировать как кинетическую энергию ядер молекулы. Результирующий гамильтониан может быть записан как сумма этих вкладов (подробнее этот вопрос будет разобран в следующем параграфе 1.2):

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{ядр}} + \hat{T}_{\text{эл}} + \hat{V}. \tag{1.1.1}$$

Уравнение Шредингера в таком случае примет следующий вид:

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{x}_N, \vec{x}_i) = E_n\Psi_n(\vec{x}_N, \vec{x}_i), \tag{1.1.2}$$

где $\vec{x}_N$ — совокупность координат ядер, а $\vec{x}_i$, соответственно — совокупность электронных координат. Волновая функция системы $\Psi_n(\vec{x}_N, \vec{x}_i)$ является функцией как электронных, так и ядерных координат. Поскольку силы, действующие на ядра и электроны, в молекулярной системе имеют электромагнитное происхождение и, таким образом, определяются зарядами и спинами электронов и ядер, то силы, действующие на отдельные частицы в молекулярной системе, будут примерно одного порядка по величине. Однако поскольку ядра примерно в 1800 раз тяжелее электронов, то скорости движения ядер значительно меньше, чем скорости у электронов, поэтому электроны могут почти мгновенно реагировать на изменения положений ядер. Следовательно, должна быть возможность отделить волновую функцию электронов от волновых функций ядер молекулы, поскольку электроны в этой ситуации движутся в «статическом» потенциале, созданном «стационарными» ядрами (так это «видят» электроны). Аналогичным образом, движение ядер можно рассматривать как движение, управляемое эффективным электронным потенциалом. Если ядра можно считать фиксированными с точки зрения электронов, мы можем рассматривать ядра как статические источники потенциала в электронном уравнении Шредингера (или Дирака). Таким образом, для любой заданной фиксированной ядерной конфигурации, точное решение задачи на поиск собственных значений для электронов дает возможность получить базис, на котором мы можем разложить полную волновую функцию:

$$\Psi_n(\vec{x}_N, \vec{x}_i) = \psi_m^{(n)}(\vec{x}_N)\phi_n(\vec{x}_N, \vec{x}_i). \tag{1.1.3}$$

Здесь $\psi_m^{(n)}(\vec{x}_N)$ — ядерная волновая функция (коэффициент разложения), имеющая прямую зависимость от координат ядер, а $\phi_n(\vec{x}_N, \vec{x}_i)$ — электронная волновая функция, имеющая неявную зависимость от координат ядер.

В адиабатическом приближении (1.1.3) предполагается наличие одного члена, который соответствует медленному движению ядер, не приводящему к каким-либо электронным переходам. Это приближение будет точным до тех пор, пока состояния хорошо разделены, но точность этого приближения уменьшается в случае вырождения уровней. В силу различия в скоростях электронов и ядер предполагается, что волновая функция электронов есть слабо меняющаяся функция по отношению к смещению ядер, следовательно, задачу решения уравнения Шредингера (1.1.2) можно разделить на две подзадачи:

- об изменении положений электронов в поле ядер с фиксированными положениями;
- об изменении положений ядер в эффективном поле электронов.

Определив некоторую ядерную конфигурацию, которую можно считать фиксированной, и она будет описываться координатами $\vec{x}_{N0}$, запишем для неё соответствующую функцию Гамильтона, которую можно получить из выражения (1.1.1), принимая во внимание вышеупомянутые условия:

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}_{\text{эл}} = \hat{T}_{\text{эл}} + \hat{V}. \tag{1.1.4}$$

Аналогично запишем и уравнение Шредингера, удовлетворяющее рассматриваемой ситуации:

$$\{\hat{T}_{\text{эл}} + \hat{V}\}\phi_n(\Delta\vec{x}_N, \vec{x}_i) = V_n\phi_n(\Delta\vec{x}_N, \vec{x}_i). \tag{1.1.5}$$

Очевидно, что полученные решения данного уравнения Шредингера для различных положений ядер молекулы (т.е. для различных наборов координат $\Delta\vec{x}_N$) определяют некий набор потенциальных гиперповерхностей $V_n(\Delta\vec{x}_N)$, определяющих изменение электронной энергии в зависимости от координат ядер молекулы. Что касается решения электронной задачи, то ее можно решать при помощи, например, метода *ab initio*.

Таким образом получается, что, выбрав конкретное электронное состояние молекулы, потенциальное поле, в котором движутся ядра молекулы, будет хорошо определено и движения этих ядер не смогут вызвать изменения в электронном состоянии молекулы. На сегодняшний день известно, что данное приближение в большинстве случаев является весьма точным, хотя известно из эксперимента, что бывают случаи, когда этой точности недостаточно, например, если рассмотреть молекулу, находящуюся в возбужденном электронном состоянии, которая не может релаксировать непосредственно в основное электронное состояние посредством излучения электромагнитной волны, поскольку такой переход может быть запрещен спином и/или видом симметрии. Время жизни таких возбужденных состояний во многих случаях, как оказалось, довольно короткое для многоатомных молекул, благодаря наличию взаимодействия между этими возбужденными состояниями и вторым возбужденным состоянием, которое может быть связано с основным состоянием разрешенным переходом. Взаимодействие между двумя электронными состояниями определяется волновой функцией ядер посредством неадиабатических эффектов.

1.2. Основные вклады в электронно-колебательно-вращательный гамильтониан нелинейной молекулы

В данном разделе сфокусировано внимание на рассмотрении описания движения заряженных частиц молекулы. Хорошо известно, что для описания системы, состоящей из заряженных частиц, взаимодействующих между собой, необходимо решить уравнение Шредингера. Данная задача является весьма нетривиальной и зависит прежде всего от того, в каком виде выбран гамильтониан H, описывающий рассматриваемую систему (молекулу). В идеале задачу исследования молекул можно было бы свести к точному описанию уровней энергии многоатомных молекул, что возможно сделать при решении уравнения Шредингера, в основе которого будет использоваться гамильтониан, зависящий от спинов и координат всех частиц, образующих исследуемую молекулу, где также будут учтены все возможные типы взаимодействия между этими частицами. Процедура построения такого точного гамильтониана сама по себе является непростой задачей. Еще более сложной задачей является точное решение уравнения Шредингера с таким гамильтонианом. В реальности же для теоретического описания спектров молекул используют различные приближения в процедуре построения гамильтониана исследуемой молекулы. Например, для органических соединений, не содержащих тяжелых атомов, в молекулярной спектроскопии довольно хорошим приближением является использование нерелятивистского гамильтониана, в котором не учитываются спиновые добавки, т.е. используется гамильтониан следующего вида:

$$H = T_{\text{ядр}} + T_{\text{эл}} + V, \tag{1.2.1}$$

где $T_{\text{ядр}}$ — представляет собой оператор, описывающий кинетическую энергию ядер молекулы; $T_{\text{эл}}$ — описывает кинетическую энергию всех электронов; V — определяет потенциальную энергию молекулы. Отметим, что оператор, описывающий потенциальную энергию V молекулы, содержит такие вклады как операторы электростатического взаимодействия между ядрами, электронами, электронами и ядрами. Операторы, представленные в выражении (1.2.1), имеют следующий вид:

$$T_{\text{ядр}} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_N \frac{1}{m_N}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2}\right), \tag{1.2.2}$$

$$T_{\text{эл}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right), \tag{1.2.3}$$

$$V = \sum_{i,j,i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{N,N',N>N'} \frac{Z_N Z'_N}{r_{NN'}} - \sum_{i,N} \frac{eZ_N}{r_{iN}}, \tag{1.2.4}$$

где m_N — это массы ядер рассматриваемой молекулы; m_e — это массы всех электронов молекулы; Z_N — заряды ядер и e — заряд электрона; r_{ab} — расстояние между частицами a и b. Заметим, что в данном случае для записи координат частиц используется пространственно-фиксированная система координат (в дальнейшем будем использовать акроним ПФС). Поскольку для описания состояний молекулы наиболее подходящим и практичным является способ, при котором функции состояний молекулы зависят от положения ядер (колебательные переменные) и ориентации (вращательные переменные) молекулы в пространстве. Как правило, для этих целей используют системы координат, связанные с исследуемой молекулой, так называемые молекулярные системы координат. Таким образом, на начальном этапе исследований молекулы необходимо построить квантово-механический гамильтониан в молекулярной системе координат. Процедура перехода от гамильтониана, записанного в ПФС, к гамильтониану, который будет зависить от трансляционных, колебательных и вращательных переменных, сводится к процедуре преобразования координат. Процедура перехода от старых координат к новым может задаваться сколь угодным количеством видов преобразований, следовательно, можно получить столько же различных форм гамильтониана, которые будут иметь совпадающие наборы собственных значений и собственных функций (после определенных преобразований). Очевидно целесообразность преобразований координат будет определяться удобством использования нового гамильтониана при расчетах. Наиболее удачным преобразованием, отвечающим вышеизложенным требованиям, является преобразование вида:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}\tilde{r}_{N\beta}, \tag{1.2.5}$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}\tilde{r}_{i\beta}, \tag{1.2.6}$$

здесь $x_{N\alpha}$ — компоненты вектора, описывающие положение N-го ядра молекулы в ПФС; $x_{i\alpha}$ — компоненты вектора, описывающие положение i-го электрона в ПФС; $k_{\alpha\beta}$ — матрица, определяющая углы поворота между осями старой и новой системы координат; R_α — компоненты вектора, связывающие центр начала координат ПФС и начало молекулярной системы координат; $\tilde{r}_{N\beta}$ и $\tilde{r}_{i\beta}$ — компоненты координат в молекулярной системе координат N-го ядра и i-го электрона, соответственно. Как показывает практика, начало молекулярной системы координат разумно определять таким образом, чтобы оно совпадало с центром масс молекулы. Математически это можно записать так:

$$\sum_N m_N\tilde{r}_{N\beta} + \sum_i m_e\tilde{r}_{i\beta} = 0. \tag{1.2.7}$$

В выбранной молекулярной системе координат, положение N-го ядра можно задать в таком виде:

$$\tilde{r}_{N\beta} = \tilde{r}^{e}_{N\beta} + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda, \tag{1.2.8}$$

где $\tilde{r}^{e}_{N\beta}$ — компоненты равновесных координат ядра, $l_{N\beta\lambda}$ — константы форм колебаний, Q_λ — колебательные координаты.

В общем случае константы $\tilde{r}^{e}_{N\beta}$ и $l_{N\beta\lambda}$ являются произвольными. Однако, разумно учитывать специфику исследуемых молекул, как правило эти константы определяют так, чтобы выполнялись перечисленные ниже условия:

1) $\tilde{r}_{N\beta}$ совпадает с $\tilde{r}^{e}_{N\beta}$, когда система (молекула) находится в равновесной конфигурации;

2) оси молекулярной системы совмещены с главными осями инерции, когда ядра принимают равновесное положение;

3) колебания являются нормальными [24], [26] - [28];

4) выполняются условия Эккарта [24], [26] - [29].

Принимая во внимание, что колебательные координаты являются независимыми, предложенные уловия можно записать математически следующим образом:

$$\sum_{N,\beta,\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{1/2} \tilde{r}^{e}_{N\beta} l_{N\gamma\lambda} = 0, \tag{1.2.9}$$

$$\sum_{N,\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \tag{1.2.10}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\lambda \partial Q_\mu}\right)_{Q=0} = 0, \lambda \neq \mu, \tag{1.2.11}$$

$$\sum_{N} m_N \tilde{r}^{e}_{N\alpha} \tilde{r}^{e}_{N\beta} = 0, \alpha \neq \beta, \tag{1.2.12}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_\lambda}\right)_{Q=0} = 0, \tag{1.2.13}$$

где V — потенциальная функция молекулы; $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — тензор Леви-Чевита (абсолютно кососимметричный объект). Помимо этого, надлежит учесть условия для центра масс:

$$\sum_{N} m_N \tilde{r}^{e}_{N\beta} + \sum_{i} m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0, \tag{1.2.14}$$

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\gamma\lambda} = 0. \qquad (1.2.15)$$

В итоге получается всего $3N$ условий (1.2.12)-(1.2.14), достаточных для определения параметров $\tilde{r}^e_{N\beta}$ и еще $3N(3N-6)$ условий (1.2.5)-(1.2.11), (1.2.15), которых достаточно для получения констант форм колебаний $l_{N\gamma\lambda}$.

Отметим тот факт, что учет положения всех электронов молекулы, необходимый для введения новой системы координат, значительно осложняет эту процедуру. Более логически простым способом введения новой молекулярной системы координат будет такой способ, в котором положения ядер и электронов молекулы будет определяться относительно центра масс только системы ядер. В таком случае расположение координатных осей естественным образом будет зависеть только от конфигурации ядер, которые могут быть всегда легко определены.

Можно показать, что преобразования (1.2.5)-(1.2.6) в таком случае будут приведены к следующему виду [24]:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}(r^e_{N\beta} + \sum_\lambda m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda - \frac{m_e}{M}\sum_i r_{i\beta}), \qquad (1.2.16)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta}(r_{i\beta} - \frac{m_e}{M}\sum_j r_{j\beta}), \qquad (1.2.17)$$

где $M = \sum_N m_N + \sum_i m_e$ — масса молекулы. Уравнения для определения констант $\tilde{r}^e_{N\beta}$ и $l_{N\beta\lambda}$ не изменятся, а условие на центр масс примет следующий вид:

$$\sum_N m_N r^e_{N\beta} = 0. \qquad (1.2.18)$$

На основе информации о преобразовании координат молекулярной системы, начало которой положено в центр масс системы ядер, можно определить операторы импульса, входящие в гамильтониан. Эти операторы получены авторами работы [30] на основе функции Лагранжа динамической системы вида:

$$L = \sum_{i,\alpha} \frac{m_e}{2}\dot{x}^2_{i\alpha} + \sum_{N,\alpha}\frac{m_N}{2}\dot{x}^2_{N\alpha} + V. \qquad (1.2.19)$$

Выражения для операторов $P_{N\alpha}$ и $P_{i\alpha}$ имеют следующий вид:

$$P_{i\alpha} = \frac{m_e}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} P_{i\beta}, \qquad (1.2.20)$$

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} (\sum_\lambda m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda +$$
$$+ \sum_{\gamma\delta} \sum_{\lambda\mu} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} \xi_{\lambda\mu}^\gamma \mu_{\gamma\delta} Q_\mu N_\delta -$$
$$- m_N \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} r_{N\gamma}^e \mu_{\delta\chi} N_\chi - \sum_\lambda m_N^{1/2} Q_\lambda \times$$
$$\times \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} l_{N\gamma\lambda} \mu_{\delta\chi} N_\chi - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta}). \tag{1.2.21}$$

Следует отметить, что в указанном случае $M_N = \sum_N m_N$ — масса 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:

$$\mu_{\gamma\delta}^{-1} = I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} I_{\gamma\delta}^{e-1} I''_{\delta\beta}, \tag{1.2.22}$$

где

$$I''_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^e + \frac{1}{2} \sum_\lambda a_\lambda^{\alpha\beta} Q_\lambda, \tag{1.2.23}$$

$$I_{\alpha\beta}^e = \delta_{\alpha\beta} \sum_N m_N \sum_\gamma (r_{N\gamma}^e)^2 - \sum_N m_N r_{N\alpha}^e r_{N\beta}^e. \tag{1.2.24}$$

Здесь $I_{\alpha\beta}^e$ — матрица равновесных моментов инерции, причем при $\alpha \neq \beta$, она равна нулю;

$$a_\lambda^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\alpha\gamma\chi} \varepsilon_{\beta\delta\chi} \sum_N m_N^{1/2} r_{N\gamma}^e l_{N\gamma\mu}; \tag{1.2.25}$$

$\xi_{\lambda\mu}^\alpha$ — кориолисовы постоянные, которые можно выразить при помощи констант форм колебаний следующим образом:

$$\xi_{\lambda\mu}^\alpha = -\xi_{\mu\lambda}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu}; \tag{1.2.26}$$

N_α — операторы, принимающие следующий вид:

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha, \tag{1.2.27}$$

где J_α — компоненты полного углового момента,

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \xi_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu \tag{1.2.28}$$

— компоненты колебательного углового момента,

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma} \tag{1.2.29}$$

— компоненты электронного углового момента.

Заметим, что поскольку центр масс молекулы и начало координат новой молекулярной системы не совпадают, в выражении (1.2.21) появляется последний член. Однако, в приближении Борна-Оппенгеймера, учитывающем, что массы электронов значительно меньше масс ядер, центры масс молекулы и ядер совпадают и этот член исчезает.

Прежде чем переходить к преобразованию гамильтониана разумно несколько упростить выражения для операторов импульса (1.2.20) и (1.2.21). Для этих целей воспользуемся условиями Эккарта, выражениями (1.2.22)-(1.2.29) и правилами сумм произведений для молекулярных параметров. В результате оператор импульса ядер примет следующий вид:

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \Big(\sum_\lambda m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda - \\ - \sum_{\gamma\delta} A_\gamma^{N\beta} \mu_{\gamma\delta} N_\delta - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \Big), \tag{1.2.30}$$

где

$$A_\gamma^{N\beta} = m_N \sum_\delta \varepsilon_{\beta\delta\gamma} r_{N\delta}^e + \sum_{\alpha\delta\chi\mu K} m_N^{1/2} l_{k\alpha\mu} \varepsilon_{\beta\delta\chi} \times \\ \times m_K^{1/2} r_{N\delta}^e (I_{\chi\gamma}^{0-1} r_{K\alpha}^e - I_{\chi\alpha}^{0-1} r_{K\gamma}^e) Q_\mu. \tag{1.2.31}$$

Из выражения (1.2.31) можно получить следующие соотношения:

$$\sum_{k\alpha} l_{k\alpha\mu} m_k^{1/2} (I_{\chi\gamma}^{0-1} r_{k\alpha}^e - I_{\chi\alpha}^{0-1} r_{k\gamma}^e) = \sum_\alpha \frac{a_\mu^{\alpha\gamma}}{2} I_{\chi\alpha}^{0-1}, \tag{1.2.32}$$

$$A_\gamma^{N\beta} = \sum_{\delta\alpha\chi} m_N \varepsilon_{\beta\delta\chi} r_{N\delta}^e I_{\chi\alpha}^{0-1} I''_{\alpha\gamma}. \tag{1.2.33}$$

Подставив выражение (1.2.33) в (1.2.30), получим окончательное выражение для оператора:

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \Big(\sum_\lambda m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda - \\ - \sum_{\gamma\delta\chi} m_N \varepsilon_{\beta\gamma\chi} r_{N\gamma}^e I''^{-1}_{\chi\delta} N_\delta - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \Big). \tag{1.2.34}$$

Отметим тот факт, что при переходе к новой системе координат, в нашем случае к молекулярной системе координат, условия нормировки для волновых функций Ψ_α, которые являются решениями уравнения Шредингера с гамильтонианом, записанным в системе координат ПФС, имеющие вид:

$$\int \Psi_\alpha^\star(x) \Psi_\beta(x) dx = \delta_{\alpha\beta}, \tag{1.2.35}$$

меняются следующим образом:

$$\int \Psi^{\star}_{\alpha}(q)\Psi_{\beta}(q)Gdq = \delta_{\alpha\beta}, \tag{1.2.36}$$

где G — якобиан перехода от старых координат к новым. Чтобы при переходе к новым координатам нормировка волновой функции была обычной, необходимо перейти к гамильтониану $H'' = G^{1/2}HG^{1/2}$, при этом собственные функции нового гамильтониана H'', будут связаны с собственными функциями изначального гамильтониана H так: $\Psi''_{\alpha} = G^{1/2}\Psi_{\alpha}$. Отметим также, что при использовании углов Эйлера удобной нормировкой волновых функций является, такая нормировка, при которой для угла θ — угол между осями OZ и Oz выполняется следующее условие:

$$\int \Phi^{\star}_{\alpha}\Phi_{\beta}sin(\theta)d\tau = \delta_{\alpha\beta}. \tag{1.2.37}$$

По этой причине новый гамильтониан H'' следует подвергнуть дополнительному преобразованию следующего вида:

$$\widetilde{H} = sin^{-1/2}(\theta)H''sin^{1/2}(\theta) = sin^{-1/2}(\theta)G^{1/2}HG^{1/2}sin^{1/2}(\theta). \tag{1.2.38}$$

При этом волновая функция Φ_{α} будет иметь вид:

$$\Phi_{\alpha} = sin^{1/2}(\theta)G^{1/2}\Psi_{\alpha}. \tag{1.2.39}$$

Для того чтобы определить элементы матрицы Якоби, т.е. определить, как преобразуются координаты при переходе от старых координат к новым, рассмотрим выражения (1.2.20) и (1.2.34), которые связывают производные по координатам и имеют следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial x_n} = \sum_m \frac{\partial q_m}{\partial x_n}\frac{\partial}{\partial q_m}, \tag{1.2.40}$$

где коэффициенты при производных $\frac{\partial}{\partial q_m}$ являются элементами матрицы обратного преобразования. Определив эти коэффициенты, можно получить определитель матрицы G. В результате вычислений можно показать, что:

$$G^{-1} \sim \mu^{1/2}sin^{-1}(\theta), \tag{1.2.41}$$

где μ — определитель матрицы обратных моментов инерции. Используя последнее соотношение для выражения (1.2.38), получаем:

$$\widetilde{H} = H + \mu^{-1/4}[H, \mu^{-1/4}]. \tag{1.2.42}$$

Таким образом, чтобы получить в молекулярной системе отсчета гамильтониан, необходимо рассчитать коммутатор $[H, \mu^{-1/4}]$. Отметим, что элементы матрицы обратных моментов инерции не зависят от электронных координат, следовательно, можно записать следующее коммутационное соотношение:

$$\left[\sum_{i\alpha}\frac{P_{i\alpha}^2}{2m_e}+V,\mu^{-1/4}\right]=0, \tag{1.2.43}$$

Это значит, что от коммутатора $[H,\mu^{-1/4}]$ останется только:

$$\left[\sum_{N\alpha}\frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N},\mu^{-1/4}\right]=\sum_{N\alpha}\frac{1}{2m_N}(P_{N\alpha}[P_{N\alpha},\mu^{-1/4}]+[P_{N\alpha},\mu^{-1/4}]P_{N\alpha}). \tag{1.2.44}$$

Более того, как можно заметить, операторы P_λ входят линейно в $P_{N\alpha}$ и, следовательно, выполняется следующее коммутационное соотношение:

$$[[P_{N\alpha},\mu^k],\mu^l]=0, \tag{1.2.45}$$

здесь k, l — любые целые или дробные числа. Это обстоятельство позволяет упростить процедуру вычисления коммутатора $[P_{N\alpha},\mu^k]$. Рассмотрим это подробнее, из:

$$[P_{N\alpha},\mu]=\mu^{1/2}[P_{N\alpha},\mu^{1/2}]+[P_{N\alpha},\mu^{1/2}]\mu^{1/2}, \tag{1.2.46}$$

учитывая коммутационное соотношение (1.2.45), имеем:

$$[P_{N\alpha},\mu]=2\mu^{1/2}[P_{N\alpha},\mu^{1/2}], \tag{1.2.47}$$

или

$$[P_{N\alpha},\mu^{1/2}]=\frac{1}{2}\mu^{-1/2}[P_{N\alpha},\mu]. \tag{1.2.48}$$

В свою очередь

$$[P_{N\alpha},\mu^{1/4}]=\frac{1}{2}\mu^{-1/4}[P_{N\alpha},\mu^{1/2}], \tag{1.2.49}$$

это значит, что можно записать следующее:

$$[P_{N\alpha},\mu^{1/4}]=\frac{1}{4}\mu^{-3/4}[P_{N\alpha},\mu]. \tag{1.2.50}$$

Повторяя данную процедуру, можно получить оператор следующего вида:

$$\begin{aligned}\widetilde{H}=&+\sum_{N\alpha}\frac{1}{2m_N}\left(\frac{\mu^{-1}}{2}[P_{N\alpha},\mu]P_{N\alpha}+\right.\\&\left.+\frac{\mu^{-1}}{4}[P_{N\alpha},[P_{N\alpha},\mu]]-\frac{3\mu^{-2}}{16}[P_{N\alpha},\mu][P_{N\alpha},\mu]\right).\end{aligned} \tag{1.2.51}$$

Дальнейшее упрощение может быть проделано при учете линейности операторов $P_{N\alpha}$ по операторам дифференцирования и следующего соотношения, полученного из (1.2.22):

$$\mu_{\alpha\beta}=\sum_{\delta\gamma}I''^{-1}_{\alpha\gamma}I^e_{\gamma\delta}I''^{-1}_{\delta\beta}; \tag{1.2.52}$$

В результате запишем следующее:

$$[P_{N\alpha}, I''^{-1}] = -I''^{-1}[P_{N\alpha}, I'']I''^{-1}, \tag{1.2.53}$$

что можно получить, если принять во внимание следующее:

$$[P_{N\alpha}, I''I''^{-1}] = 0, \tag{1.2.54}$$

Учитывая выше озвученные условия, получим:

$$[P_{N\alpha}, \mu] = -2I''^{-1}[P_{N\alpha}, I'']\mu, \tag{1.2.55}$$

здесь I'' это определитель матрицы (1.2.23), учитывая правила дифференцирования получим следующее:

$$[P_{N\alpha}, I''] = I'' \sum_{\beta\gamma} I''^{-1}[P_{N\alpha}, I''_{\beta\gamma}]. \tag{1.2.56}$$

Проведя довольно трудоемкие преобразования, получим следующее выражение:

$$[P_{N\alpha}, \mu] = 2i\hbar m_N \mu \sum_{\beta\gamma} k_{\alpha\beta}(I''^{-1}_{\gamma\beta} r^e_{N\gamma} - I''^{-1}_{\gamma\gamma} r^e_{N\beta}. \tag{1.2.57}$$

Коммутационное соотношение можно использовать для определения отдельных вкладов в выражении (1.2.51), отметим здесь полученные соотношения:

$$\begin{gathered}\frac{3}{16}\mu^{-2}\sum_{\alpha}[P_{N\alpha}, \mu][P_{N\alpha}, \mu] = \\ = -\frac{3}{4}\hbar^2 m_N^2 \sum_{\beta}\left(\sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\beta} r^e_{N\gamma} - \sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\gamma} r^e_{N\beta}\right)^2,\end{gathered} \tag{1.2.58}$$

$$\begin{gathered}\frac{1}{4}\mu^{-1}\sum_{\alpha}[P_{N\alpha}, [P_{N\alpha}, \mu] = \\ = -\hbar^2 m_N^2 \sum_{\beta}\left(\sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\beta} r^e_{N\gamma} - \sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\gamma} r^e_{N\beta}\right)^2,\end{gathered} \tag{1.2.59}$$

При выводе последнего соотношения было принято во внимание, что $P_{N\alpha}$ не коммутирует с операторами μ, $I''^{-1}_{\alpha\beta}$, и $k_{\alpha\beta}$, а также тот факт, что для нелинейных молекул справедливо следующее соотношение:

$$[J_\alpha, k_{\beta\gamma}] = -i\hbar \sum_{\delta} \varepsilon_{\alpha\gamma\delta} k_{\beta\delta}. \tag{1.2.60}$$

Просуммировав по всем ядрам выражения (1.2.58) и (1.2.59), получим:

$$-\frac{\hbar^2}{8}\sum_{N} m_N \sum_{\beta}(\sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\beta} r^e_{N\gamma} - \sum_{\gamma} I''^{-1}_{\gamma\gamma} r^e_{N\beta})^2, \tag{1.2.61}$$

что может быть представлено следующим образом:

$$\frac{\hbar^2}{8}\sum_N m_N \sum_{\alpha\beta\gamma} r^e_{N\beta} I''^{-1}_{\alpha\gamma}(I''^{-1}_{\alpha\beta} r^e_{N\gamma} - I''^{-1}_{\alpha\gamma} r^e_{N\beta}). \tag{1.2.62}$$

Последнее соотношение - это так называемая уотсоновская добавка $(-\frac{\hbar^2}{8}\sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha})$ к колебательной потенциальной функции.

Проводя подобные рассуждения, учитывая полученные условия, результирующий гамильтониан в молекулярной системе координат можно записать в следующем виде [24], [30]:

$$\begin{aligned} H + \sum_{N\alpha} \frac{1}{2m_N}\frac{\mu^{-1}}{2}[P_{N,\alpha},\mu]P_{N,\alpha} = \\ = \sum_\alpha \frac{P^2_\alpha}{2M} + \frac{1}{2m_e}\sum_{i,\alpha} P^2_{i\alpha} + \\ + \frac{1}{2M_N}\sum_\alpha(\sum_i P_{i\alpha})^2 + \frac{1}{2}\sum_\lambda P^2_\lambda + \\ + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}(J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha)\mu_{\alpha\beta} \times \\ \times(J_\beta - G_\beta - L_\beta) + V. \end{aligned} \tag{1.2.63}$$

Первый вклад в выражение 1.2.63 определяет поступательное движение молекулы; второй - кинетическая энергия электронов; наличие третьего вклада обусловлено разницей между центром масс ядер молекулы и центром масс всей молекулы, он также описывает изотопический сдвиг энергии; четвертый и пятый вклады отображают колебательное движение ядерного остова и его вращение в пространстве, соответственно; $\mu_{\alpha\beta}$ - элементы матрицы обратных моментов инерции.

Заметим, что рассмотренный подход может быть применен к оператору более сложного вида, например, оператор, в котором учитываются спиновые и магнитные вклады, имеет следующий вид:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4, \tag{1.2.64}$$

где H_1 — оператор, который описывает кинетическую энергию и взаимодействие электронов и ядер;

$$\begin{aligned} H_2 = \sum_{ij}\frac{e^2}{4m_e^2c^2}\left(\frac{P_iP_j}{r_{ij}} + \frac{r_{ij}(r_{ij}\times P_j)P_i}{r^3_{ij}}\right) - \\ - \sum_{KN}\frac{e_Ne_K}{4m_Nm_Kc^2}\left(\frac{P_NP_K}{r_{NK}} + \frac{r_{NK}(r_{NK}\times P_N)P_K}{r^3_{NK}}\right) - \\ - \sum_{jN}\frac{ee_N}{2m_Nm_ec^2}\left(\frac{P_NP_j}{r_{Nj}} + \frac{r_{Nj}(r_{Nj}\times P_N)P_j}{r^3_{Nj}}\right) \end{aligned} \tag{1.2.65}$$

— оператор, описывающий магнитное взаимодействие всех частиц;

$$H_3 = -\frac{g_0\beta_0 e}{2m_e c}\sum_{ij}\frac{\sigma_j\left[r_{ij}\times\left(\frac{1}{2}P_j - P_i\right)\right]}{r_{Nj}^3} -$$
$$-\frac{g_0\beta_0}{c}\sum_{iN}\frac{e_N}{r_{jN}^3}\sigma_j\left[r_{jN}\times\left(\frac{P_j}{2m_e}-\frac{P_N}{m_N}\right)\right] -$$
$$-\sum_{jN}\frac{g_N\beta_N e_K}{cr_{Nj}^3}\sigma_N\left[r_{jN}\times\left[\left(1+\frac{Z_N m_p}{g_N m_N}\right)\frac{P_N}{m_N}-\frac{P_j}{m_e}\right]\right] -$$
$$-\sum_{NK}\frac{g_N\beta_N e}{2cr_{KN}^3}\sigma_N\left[r_{NK}\times\left[\left(1+\frac{Z_N m_p}{g_N m_N}\right)\frac{P_N}{m_N}-\frac{P_K}{m_K}\right]\right], \quad (1.2.66)$$

— оператор, описывающий спин-орбитальные взаимодействия;

$$H_4 = -\frac{g_0^2\beta_0^2}{2}\sum_{ij}\left[\frac{\sigma_j\sigma_i}{r_{ji}^3}-\frac{3(\sigma_j r_{ji})(\sigma_i r_{ji})}{r_{ji}^5}\right] +$$
$$+\sum_{KN}\frac{g_N g_K\beta_N\beta_K}{2}\left[\frac{\sigma_N\sigma_K}{r_{NK}^3}-\frac{3(\sigma_N r_{KN})(\sigma_K r_{KN})}{r_{NK}^5}\right] +$$
$$+\sum_{Nj} g_0\beta_0 g_N\beta_N\left[\frac{\sigma_N\sigma_j}{r_{Nj}^3}-\frac{3(\sigma_N r_{jN})(\sigma_j r_{jN})}{r_{Nj}^5}\right] \quad (1.2.67)$$

— оператор, описывающий спин-спиновые взаимодействия; g_N, g- фактор Ланге;

$$\beta_0 = \frac{e\hbar}{2m_e c}; \quad (1.2.68)$$

$$\beta_N = \frac{e_N\hbar}{2m_N c}; \quad (1.2.69)$$

где m_p — масса протона; e и $e_N = eZ_N$ — заряды электрона и N-го ядра.

Гамильтониан (1.2.63) называется гамильтонианом Эккарта-Уотсона. Отметим, что применение его справедливо для нелинейных молекул. Поскольку объектом исследования в данной диссертационной работе являются нелинейная органическая молекула, ограничимся рассмотрением такого вида гамильтониана.

Учитывая описанные в предыдущем разделе 1.1 идеи, уравнение Шредингера принимает вид:

$$\hat{H}_{\text{ядр}}\Psi_n(\vec{x}_N,\vec{x}_i) = \{\hat{T}_{\text{ядр}} + V_n\vec{x}_{N0}\}\times$$

$$\times\Psi_n(\vec{x}_N,\vec{x}_i) = E_n\Psi_n(\vec{x}_N,\vec{x}_i), \quad (1.2.70)$$

Исходный гамильтониан (1.2.63) разделяется на составные элементы. Гамильтониан может быть записан в виде суммы трех слагаемых, отличающихся по порядку малости [23]:

$$H = H_{\text{эл}} + \Delta H_1 + \Delta H_2, \quad (1.2.71)$$

где

$$H_{эл} = \frac{1}{2m_{эл}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + V, \tag{1.2.72}$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_\alpha^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_{\lambda} P_\lambda^2 +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} \widetilde{\mu}_{\alpha\beta}(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta), \tag{1.2.73}$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2M_N}\sum_{\alpha}\left(\sum_i P_{i\alpha}\right)^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\widetilde{\mu}_{\alpha\beta}(L_\alpha L_\beta -$$

$$-(J_\alpha - G_\alpha)L_\beta - L_\alpha(J_\beta - G_\beta)). \tag{1.2.74}$$

Принимая во внимание представленные в следующем параграфе 1.3 результаты операторной теории возмущений, эффективный гамильтониан для изолированного электронного состояния можно представить в следующем виде:

$$H_n^{эфф} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle\psi_n^{эл}|\Delta H_1|\psi_n^{эл}\rangle \tag{1.2.75}$$

$$+ \langle\psi_n^{эл}|\Delta H_2|\psi_n^{эл}\rangle \tag{1.2.76}$$

$$+ \sum_{m\neq n}\frac{\langle\psi_n^{эл}|\Delta H_1 + \Delta H_2|\psi_m^{эл}\rangle\langle\psi_m^{эл}|\Delta H_1 + \Delta H_2|\psi_n^{эл}\rangle}{E_n - E_m} + ... \tag{1.2.77}$$

Гамильтониан (1.2.75) записан в рамках приближения Борна-Оппенгеймера; слагаемое (1.2.76) согласовано с адиабатическим приближением, а (1.2.77) – с неадиабатическими поправками к приближению Борна-Оппенгеймера.

Следует отметить, что принятие во внимание поправок (1.2.76) и (1.2.77) приведёт к возникновению определенных изменениям в параметрах колебательно-вращательного гамильтониана (1.2.75) [23]:

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} P_\lambda^2 + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}(J_\alpha - G_\alpha)(J_\beta - G_\beta) + V, \tag{1.2.78}$$

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

Решить уравнение Шредингера с представленнным выше гамильтонианом (1.2.75) можно численно.

1.3. Операторная теория возмущений

На сегодняшний день к одной из наиболее актуальных задач в квантовой механике относится описание динамики квантовых систем, к которым и относится, например, исследуемая в данной диссертации молекула дважды дейтерированного этилена. Достижение данной нетривиальной цели сводится к поиску решения уравнения Шредингера, которое в результате определяет собственные функции исследуемой молекулы, что позволяет определить собственные значения – энергии, вероятности перехода и многие другие важнейшие физические характеристики исследуемого объекта. К сожалению, точное решение уравнения Шредингера невозможно получить для сложных квантовых систем, по этой причине к исследуемым объектам применяются различного рода приближения, а процедура поиска решения уравнения Шредингера сводится к применению различных вариаций теории возмущений [31]. Основная идея теории возмущений это отыскание приближенного решения, что возможно в том случае, если гамильтониан исследуемого объекта можно представить как сумму: $H = H_0 + h$, где H_0 – невозмущенный оператор Гамильтона, для которого можно получить точное решение соответствующего уравнения Шредингера, и h – возмущение-малая добавка. Тогда как, авторами работы [23] было показано, что гамильтониан молекулы можно представить в следующем виде:

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n(\kappa^n). \tag{1.3.1}$$

Однако, если внимательно рассмотреть оператор $\sum H_n(\kappa^n)$, то можно отметить довольно значимое отличие этого оператора от оператора h. Очевидное, как может показаться на первый взгяд, отождествление просто не возможно, поскольку в теории возмущений оператор возмущения h и невозмущенный оператор H_0 должны быть операторами, которые имеют функциональную зависимость от одних и тех же переменных. Чего, очевидно, не наблюдается в случае рассмотрения операторов $H_n(\kappa^n)$ и H_0 в выражении (1.3.1). Типичной ситуацией является случай, когда при рассмотрении колебательно-вращательной задачи, в качестве начального приближения H_0 используется оператор, который описывает исключительно движение в молекуле, соответствующее колебательному, тогда как в качестве оператора возмущения, будет оператор, имеющий зависимость от пары наборов переменных, а именно колебательных и угловых. Следовательно, использовать традиционный метод теории возмущений не представляется возможным. Поскольку в результате будут получаться величины в виде суммы всевозможных комбинаций матричных элементов, которые не будут являтся числами, а операторами [32]. Также заметим, что эти операторы не будут коммутировать в общем случае, а это приведет к неэрмитовым вкладам в оператор энергии.

Решение вышеозвученных сложностей достигается посредствам использования различных форм операторной теории возмущений, к которым относиться, например, метод эффективных операторов [24]. В основе данного метода в качестве одного из важных моментов содержится идея, что по тем или иным причинам решить уравнение Шредингера с изначальным гамильтонианом H затруднительно или даже невозможно. Тогда нужно задать эрмитов оператор H', который будет обладать определенными заданными свойствами:

1. с оператором H' в явном виде, можно получить решение уравнения Шредингера;
2. множество B' всех решений уравнения Шредингера с оператором H' тождественно совпадает с некоторым подмножеством B множества A решений уравнения Шредингера с оператором H.

Оператор H' это эффективный гамильтониан на подмножестве B. В работе [24] авторами был разработан один из способов построения эффективного вращательного оператора, основанный на использовании операторов проектирования [1], [23]. Результаты этой работы позволяют определить эффективный оператор в симметризованном виде и, что еще более важно, выразить параметры симметризованного гамильтониана в виде аналитических функций параметров исходного колебательно–вращательного гамильтониана.

Итак, пусть имеется оператор Гамильтона в виде:

$$H = H_0(a) + h(a, b), \tag{1.3.2}$$

где a и b – совокупности переменных, от которых зависит исходный гамильтониан, $H_0(a)$ – начальное приближение, и $h(a, b)$ – оператор возмущения, который помимо переменных a зависит также и от переменных b.

Обозначим собственные значения и собственные функции для оператора H_0, как E_α и $|\alpha\rangle$, соответственно. При этом отметим, что $|\alpha\rangle$ – является полным ортонормированным набором функций, который зависит только от переменных a. Далее произвольно выберем некий, удовлетворяющий условиям полноты и ортонормированности, набор функций и обозначим его как $|i\rangle$, который будет иметь зависимость только от переменных b. Исходя из принципов квантовой механики, в качестве полного набора ортонормированных функций, т.е. базиса гильбертового пространства, в котором действует оператор $H = H_0 + h$, можно использовать следующий набор функций: $|\alpha, i\rangle = |\alpha\rangle|i\rangle$. Решение задачи на определение собственных значений и собственных функций с оператором (1.3.1), в данном случае известны довольно хорошо [33], процедура решения сводится к построению матрицы эрмитового оператора H

на волновых функциях $|\alpha, i\rangle$ с последующей её диагонализацией, также при этой процедуре потребуется провести унитарное преобразование следующего вида:

$$H \to H' = U^{\dagger}\ H\ U. \tag{1.3.3}$$

Заметим, что полученные элементы диагонализированной матрицы H' будут являться собственными значениями изначального оператора H, тогда как собственные функции $|\beta\rangle$ оператора H можно определить соотношениями:

$$\Psi_{\beta}(a, b) = \sum_{\alpha i} A_{\beta,\alpha i}|\alpha, i\rangle, \tag{1.3.4}$$

где $A_{\beta,\alpha i}$ – элементы унитарной матрицы A, при помощи которых проводится диагонализация изначальной матрицы оператора H. Описанная выше процедура диагонализации к сожалению не применима к реальным задачам молекулярной спектроскопии. Это связано с тем фактом, что собственные функции оператора нулевого приближения $|\alpha\rangle$ образуют базис, который будет бесконечномерным, как и все матрицы построенные на этом базисе. Следовательно, использование данной процедуры для диагонализации матрицы H невозможно. Тем не менее, если разбить процесс построения и последующую диагонализацию матрицы H на этапы:

1. построить матрицу $\langle\alpha|H|\beta\rangle$ на функциях $|\alpha\rangle$ (при этом величины $\langle\alpha|H|\beta\rangle$ будут операторами, зависящими от переменных b);
2. построить и диагонализовать матрицу $\langle i|\langle\alpha|H|\beta\rangle|j\rangle$,

то сложившаяся проблема диагонализации будет решена.

Однако, проблему диагонализации представляется возможным решить и по другому, для этого рассмотрим оператор следующего вида:

$$H' = G^{+}HG, \tag{1.3.5}$$

где G – произвольно выбранный унитарный оператор, таким образом, чтобы оператор $(G-1)$ был малым в сравнении с единичным оператором. Достигается поставленное условие если определить оператор G в следующем виде:

$$G = \exp\left(i\sum_{n=1}^{\infty} g_n(\kappa^n)\right), \tag{1.3.6}$$

где $g_n = g_n(a, b)$ – эрмитовы операторы, величина которых определяется порядком малости κ^n.

Далее аналогичным образом как и для изначального оператора H, нужно построить матрицу вида $\langle\alpha|H'|\beta\rangle$. Более того, принимая во внимание тот факт, что оператор G выбран произвольным образом, довольно разумным будет выбрать его так, чтобы некоторые матричные элементы $\langle\alpha|H'|\beta\rangle$ были обращены в ноль. Для этих целей пространство L_α волновых функций $|\alpha\rangle$ разбивают на два произвольных подпространства L_{α^0} и $L_{\alpha'}$ так, что $L_\alpha = L_{\alpha^0} + L_{\alpha'}$, при этом определяющим моментом подобного разбиения является условие бесконечномерности пространства L_{α^0}. Тогда всё многообразие матричных элементов $\langle\alpha|H'|\beta\rangle$ разбивается на четыре совокупности элементов: $\langle\alpha^0|H'|\beta^0\rangle, \langle\alpha^0|H'|\beta'\rangle, \langle\alpha'|H'|\beta^0\rangle, \langle\alpha'|H'|\beta'\rangle$. Очевидно, удобно выбрать оператор G таким образом, чтобы все матричные элементы типа $\langle\alpha^0|H'|\beta'\rangle$ или $\langle\alpha'|H'|\beta^0\rangle$ обратились в нули.

В результате при построении числовой матрицы $\langle i|\langle\alpha|H'|\beta\rangle|j\rangle$, легко заметить, что она будет иметь аналогичный вид, что и матрица $\langle\alpha|H'|\beta\rangle$. Проведя процедуру диагонализации, будут определны собственные значения оператора H', а следовательно, и H. Традицинно процедуру диагонализации любой матрицы A легко свести к решению уравнения вида $det(A - Ex) = 0$, где E – единичная матрица. Матрицу $\langle\alpha|H'|\beta\rangle$ можно представить в блочно–диагональном виде, поскольку детерминант матрицы не изменяется при перестановке строк и столбцов. Следовательно, вся матрица $\langle i|\langle\alpha|H'|\beta\rangle|j\rangle$ будет разделена на две независимые подматрицы и последующая диагонализация этих подматриц может выполняться также независимо. Заметим, что при этом подматрица $\langle i|H'_{\text{эфф}}|j\rangle$ по индексам α и β будет конечномерной. Здесь $H'_{\text{эфф}}$ обозначена операторная матрица $\langle\alpha^0|H'|\beta^0\rangle$. При этом заметим, что, если предметом интереса будут только уровни энергии, порождаемые состояниями $|\alpha^0\rangle$, то необходимости в диагонализации всей матрицы $\langle i|\langle\alpha|H'|\beta\rangle|j\rangle$ целиком не будет. Поскольку достаточным будет только рассмотрение подматрицы $\langle i|H'_{\text{эфф}}|j\rangle$.

Оператор $H'_{\text{эфф}}$ это так называемый эффективный оператор системы N состояний $|\alpha^0_1\rangle,|\alpha^0_2\rangle,\ldots,|\alpha^0_N\rangle$. Особый интерес представляет собой рассмотрение эффективного оператора в случае, когда $H'_{\text{эфф}}$ вырождается в операторную матрицу размерности 1×1, который называестя эффективным оператором выделенного состояния [24]:

$$H^{[0]} = E_0 + \langle 0|h|0\rangle + \sum_{\alpha\neq 0}\frac{\langle 0|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|0\rangle}{E_0 - E_\alpha} +$$

$$+ \sum_{\alpha\neq 0,\beta\neq 0}\frac{\langle 0|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|\beta\rangle\langle\beta|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)(E_0 - E_\beta)} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq 0}\frac{\langle 0|h|0\rangle\langle 0|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|0\rangle + \langle 0|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|0\rangle\langle 0|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)^2} + \ldots, \qquad (1.3.7)$$

где E_α – собственные значения (уровни энергии) состояния α.

Довольно типичной ситуацией является наличие системы резонирующих состояний. В таком случае эффективный оператор принимает следующий вид [34], [35], [36] (представленный с точностью до 3-го порядка):

$$H'_{xy} = H_{xy}(0) + H_{xy}(1) + H_{xy}(2) + H_{xy}(3) + \ldots, \tag{1.3.8}$$

где операторы $H_{xy}(n)$ представляют собой

$$H_{xy}(0) = E_x \delta_{xy}, \tag{1.3.9}$$

$$H_{xy}(1) = \langle x|h|y\rangle,$$

$$H_{xy}(2) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\notin\Omega}\langle x|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|y\rangle(\frac{1}{E_x - E_\alpha} + \frac{1}{E_y - E_\alpha}), \tag{1.3.10}$$

$$\begin{gathered} H_{xy}(3) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta\notin\Omega}\langle x|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|\beta\rangle\langle\beta|h|y\rangle \times \\ \times\left\{\frac{1}{(E_x - E_\alpha)(E_x - E_\beta)} + \frac{1}{(E_y - E_\alpha)(E_y - E_\beta)}\right\} - \\ -\frac{1}{2}\sum_{x'\in\Omega}\sum_{\alpha\notin\Omega}\frac{\langle x|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|x'\rangle\langle x'|h|y\rangle}{(E_y - E_\alpha)(E_{x'} - E_\alpha)} - \\ -\frac{1}{2}\sum_{x'\in\Omega}\sum_{\alpha\notin\Omega}\frac{\langle x|h|x'\rangle\langle x'|h|\alpha\rangle\langle\alpha|h|y\rangle}{(E_x - E_\alpha)(E_{x'} - E_\alpha)} \end{gathered} \tag{1.3.11}$$

и Ω – пространство резонирующих состояний. Выражения связывающие параметры колебательно–вращательного гамильтониана и фундаментальные характеристики молекулы можно получить на основе вышеприведенных формул.

Диагональные блоки эффективного оператора H'_{xx} можно получить на основе формул (1.3.11). Оператор $h = H - H_0$ представляет собой разложение в ряд по степеням параметра κ:

$$h = \sum_{n=1}^{\infty} h_n(\kappa^n). \tag{1.3.12}$$

Следует также отметить, что в зависимости от симметрии исследуемой молекулы операторы h_n будут иметь различные формы.

1.4. Теория изотопозамещения

Изучение изотопического эффекта в колебательно-вращательной спектроскопии имеет довольно широкое применение, например, при решении задач связанных с определением структуры, дипольных моментов и констант потенциальных функций исследуемых молекул. На сегодняшний день имеется большое разнообразие методов расчета параметров изотопозамещенных молекул, изотопических правил и соотношений, основанных так или иначе на правилах сумм и произведений. Данные методы обладают рядом существенных недостатков, в частности относительная ошибка при определении основных частот может достигать недопустимых значений, следовательно, возрастает интерес к разработанным методам, в которых учитывается ангармоничность колебаний и исследуются изотопические связи в молекулах вне рамок гармонического приближения. К подобным методам относится метод представленный в работе [37], который построен на определении связи между «нормальными» координатами различных изотопологов молекулы.

Как известно в приближении Борна-Оппенгеймера инвариантной при изотопазамещении является потенциальная энергия ядер молекулы, поскольку она не зависит от масс. В случае малых колебаний в молекуле, потенциальную энергию удобно представлять в виде разложения в ряд по «нормальным» координатам, которые в свою очередь являются функциями от атомных масс, наличие такой функциональной зависимости показывает, что молекулярные параметры такие, как гармонические частоты, ангармонические постоянные и другие, также в свою очередь имеют зависимость от масс атомов. Таким образом, установив связь между соответствующими наборами «нормальных» координат, будет решена задача по определению изотопических соотношений в общем виде для молекулярных и спектроскопических постоянных.

Соотношения, непосредственно связывающие между собой молекулярные постоянные произвольных изотопологов, могут быть определены, на основе рассмотрения связи между координатами материнской и изотопозамещенной молекул. Запишем гамильтониан материнской молекулы в следующем виде:

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}), \tag{1.4.1}$$

тогда для произвольной изотопической модификации можно записать гамильтониан:

$$H'(x) = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x_{N\alpha}), \tag{1.4.2}$$

где $x_{N\alpha}$ – координаты ядер молекулы, с массами m_N, $P_{N\alpha} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$. Здесь и далее все величины представленные со штрихами указывают на тот факт, что они относятся к изотопозамещенной молекуле. Гамильтонианы (1.4.1) и (1.4.2) представлены в оптимальной форме, подходящей для удобного исследования эффекта изотопозамещения это обусловлено тем, что отличие между этими гамильтонианами сведено к численным значениям масс ядер. Это позволяет представить гамильтониан изотопозамещенной молекулы в следующем виде:

$$H'(x) = H(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} P^2_{N\alpha}, \tag{1.4.3}$$

Здесь все эффекты, обусловленные изотопозамещением вынесены в отдельный вклад. В дальнейшем для достижения поставленных целей необходимо совершить переход от пространственно-фиксированной системы координат $x_{N\alpha}$ к молекулярной системе координат, которая должна удовлетворять условиям Эккарта и условиям «нормальности» колебательных координат. При таком преобразовании координат изначальный гамильтониан молекулы переходит в гамильтониан Уотсоновского типа [38], что также справедливо и для гамильтониана изотопазамещенной молекулы, и при этом также выполняются условия Эккарта и условия «нормальности» координат. Отметим, что переход от пространственно-фиксированной системы координат к молекулярной системе координат можно задавать различными способами. Рассмотрим, например, следующую последовательность: на начальном этапе проведем произвольное и неособенное преобразование координат и определим вид соответствующего, так называемого, «промежуточного» гамильтониана $H'(x)$. Как известно [39], совокупность неособенных координатных преобразований образует группу, а значит можно найти такое преобразование координат, выполнив которое, на следующем этапе при переходе от «промежуточных» координат к новому набору координат будут также выполняться условия Эккарта; результирующий гамильтониан получится в уотсоновском виде. Описанная процедура поэтапного преобразования функции Гамильтона несомненно является успешной поскольку, как отмечается в работе [37], изотопазамещенный гамильтониан можно представить в следующем виде:

$$H'(x) = H(x) + h. \tag{1.4.4}$$

В таком случае, если «нормальные» координаты материнской молекулы взять как промежуточные координаты, тогда оператор h имеет зависимость только от масс атомов и постоянных материнской молекулы, а значить будет зависеть от $l_{N\alpha\lambda}$ – константы форм колебаний, $r^e_{N\alpha}$ – параметры равновесной конфигурации, моментов инерции, гармонических частот и ангармонических постоянных. Тогда решение задачи на отыскание изотопических соотношений будет получено посредством сравнения традиционного уотсоновского оператора с «промежуточным» гамильтонианом, который будет зависеть от постоянных материнской молекулы.

Как показано автором работы [37], необходимые для исследования изотопозамещенных молекул, так называемые константы форм колебаний $l'_{K\alpha\lambda}$, в общем случае можно определить следующим образом:

$$l'_{K\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K^e_{\alpha\gamma} \left(\frac{m_N}{m'_N}\right)^{1/2} l_{K\alpha\mu}\beta_{\lambda\mu}, \tag{1.4.5}$$

где N и K – индексы, которые относятся к атомам молекулы; α и γ – индексы, которые пробегают значения x, y или z соответствующей векторной величины; индексами λ и μ отмечены «нормальные» колебательные координаты; m_N и m'_N представляют собой массы ядер. Величины $K^e_{\alpha\gamma}$ (индекс «e» соответствует равновесной ядерной конфигурации молекулы) – элементы матрицы, описывающей поворот молекулярной системы координат при переходе от исходной к изотопозамещенной 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 замещенному. Матричные элементы $\{\alpha_{\lambda\mu}\}$ определяются формулами [37]:

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu}\alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu}, \tag{1.4.6}$$

$$\sum_{\nu} A_{\lambda\nu} W_{\nu} \alpha_{\nu\mu} = \alpha_{\lambda\mu} W'_{\mu}, \tag{1.4.7}$$

которые в свою очередь приводят к уравнению следующего вида:

$$det\{AW - W'\} = 0, \tag{1.4.8}$$

где A – матрица с элементами $A_{\lambda\nu}$: W и W' – диагональные матрицы следующего вида:

$$W = \omega^2_{\lambda}\delta_{\lambda\nu}, \tag{1.4.9}$$

и

$$W' = \omega'^2_{\lambda}\delta_{\lambda\nu}, \tag{1.4.10}$$

где ω_λ и ω'_λ – гармонические частоты исходной и изотопозамещенной конфигурации молекулы.

Параметры $K^e_{\alpha\beta}$ определяются из условий:

$$\sum_{\alpha} K^e_{\alpha\beta} K^e_{\alpha\gamma} = \sum_{\alpha} K^e_{\beta\alpha} K^e_{\gamma\alpha} = \delta_{\beta\gamma}, \tag{1.4.11}$$

$$\sum_{\beta} J^e_{\alpha\beta} K^e_{\beta\gamma} = I'^e_{\gamma\gamma} K^e_{\alpha\gamma}, \tag{1.4.12}$$

где $I'^e_{\gamma\gamma}$ обозначают равновесные моменты инерции изотопозамещенной молекулы, а величины $J^e_{\alpha\beta}$ определяются формулами:

$$J^e_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta\zeta} \varepsilon_{\alpha\gamma\zeta}\varepsilon_{\beta\delta\zeta} j^e_{\gamma\delta}, \tag{1.4.13}$$

$$j^e_{\gamma\delta} = j^e_{\delta\gamma} = \sum_N m'_N r^e_{N\gamma} r^e_{N\delta} - \frac{\sum_K m'_K r^e_{K\gamma} \sum_L m'_L r^e_{L\delta}}{\sum_N m'_N}, \tag{1.4.14}$$

где индекс L указывает на принадлежность к атомам молекулы, индексы α, β, γ, δ пробегают соответствующие значения x, y или z для соответствующих векторных величин.

Отметим, что здесь $r^e_{N\alpha}$ – координаты, определяющие равновесную ядерную конфигурацию основной молекулы в молекулярной системе координат. Видно, что величины $K^e_{\alpha\gamma}$ могут быть также рассмотрены как собственные векторы тензора инерции $J^e_{\alpha\beta}$ с величинами $I'^e_{\gamma\gamma}$ в качестве собственных значений.

Также укажем ниже изотопические соотношения между ангармоническими параметрами [37]:

$$k'_{\lambda'\mu'\nu'} = \sum_{\lambda\leqslant\mu\leqslant\nu} \sum_{(\lambda',\mu',\nu')} \left(\frac{\omega_\lambda\omega_\mu\omega_\nu}{\omega'_\lambda\omega'_\mu\omega'_\nu}\right)^{1/2} k_{\lambda\mu\nu}\alpha_{\lambda\lambda'}\alpha_{\mu\mu'}\alpha_{\nu\nu'} +$$

$$+\left(\frac{\hbar}{2\pi c}\right)^{1/2} \sum_i \sum_{(\lambda',\mu'\nu')} \frac{\omega_i^2}{(\omega'_\lambda\omega'_\mu\omega'_\nu)^{1/2}} \alpha_{i\lambda'}\alpha_{\mu'\nu'}. \tag{1.4.15}$$

Все величины в уравнении (1.4.15), 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 работе [37]).

Знаки $\sum_{\lambda\leqslant\mu\leqslant\nu}$ 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 $\mu' \leqslant \nu'$).

1.5. Интенсивности спектральных линий и эффективный дипольный момент

Как хорошо известно из квантовой механики, любая спектральная линия, являющаяся отображением энергетического перехода с одного вращательного состояния на другое, не может обладать нулевой шириной даже при идеальных экспериментальных условиях. Главные причины уширения спектральной линии в ИК диапазоне [40]:

1. Эффект Доплера. Хаотичное движение большого количества атомов и ионов, излучающих свет, описывается распределением Максвелла-Больцмана;
2. Спонтанное излучение, связанное с конечным временем жизни, и столкновения молекул.

Используя закон Бугера-Ламберта, можно видеть, что интенсивность линии – это есть ни что иное как площадь под контуром одной линии поглощения $A_{\text{линия}}$, умноженная на постоянные величины для зарегистрированного спектра (P – давление образца, T – температура и L – оптическая длина пути):

$$S = \frac{k_B T}{PL} A_{\text{линия}}, \tag{1.5.1}$$

где

$$A_{\text{линия}} = \frac{1}{\lg(\mathrm{e})} \int \lg \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu. \tag{1.5.2}$$

Интенсивность изолированной спектральной линии рассчитывается по формуле:

$$S_\nu^N = \frac{8\pi^3 \nu}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right)\right] \frac{g_A}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) R_A^B, \tag{1.5.3}$$

где $\nu = (E_B - E_A)/hc$ – волновое число энергетического перехода, E_B и E_A – энергии нижнего и верхнего колебательно-вращательного состояния для данного перехода; g_A – статистический вес; $Z(T)$ – статистическая сумма; $R_A^B = |\langle A|\mu_z|B\rangle|^2$ – квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента:

$$\mu_z = G^+ P_z G = G^+ \left[\sum_\alpha k_{Z\alpha} \left(\mu_\alpha^e + \sum_\lambda \mu_\alpha^\lambda q_\lambda + \sum_{\lambda,\nu\geq\lambda} \mu_\alpha^{\lambda\nu} q_\lambda q_\nu + ...\right)\right] G \tag{1.5.4}$$

на функциях $|A\rangle$ и $|B\rangle$ нижнего и верхнего колебательно-вращательних состояний. Значение P_z в выражении 1.5.4 является дипольным моментом в фиксированной системе координат, а оператор G – произвольно выбранный унитарный оператор, хорошо известный из теории эффективных операторов (см. формулу 1.3.6).

$$\mu_Z = \sum_v |0\rangle ({}^v\mu_Z)\langle v|, \qquad (1.5.5)$$

где значения ${}^v\mu_Z$ – вращательные операторы (они не зависят от колебательных операторов) и могут быть запсианы:

$${}^v\mu_Z = \sum_j {}^v\mu_j {}^vA_j. \qquad (1.5.6)$$

Здесь ${}^v\mu_j$ и ${}^vA_j$ параметры эффективного дипольного момента конкретного колебательного состояния и симметризованные вращательные операторы, соответственно.

Эффективный дипольный момент может быть использован в данной работе по причине того, что в диссертации речь идет об исследовании колебательно-вращательных спектров, обусловленных переходами в рамках одного изолированного электронного состояния. При этом следует отметить, что в рамках приближения Борна-Оппенгеймера эффективный дипольный момент молекулы (так же, как и потенциальная функция) остается неизменным при изотопозамещении [41]. Данный матричный элемент раскладывается в ряд по нормальным координатам с использованием параметров, определелленных эмпирическим путем (на основе данных об абсолютных интенсивностях, полученных из экспериментально зарегистрированного спектра высокого разрешения).

Следует отметить, что абсолютная интенсивность S_ν^N также связана с оптической толщей с помощью закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$\tau(\widetilde{\nu}) = S_{\widetilde{\nu}}^P \cdot F(\widetilde{\nu} - \nu) \cdot PL \equiv S_\nu^N \cdot \frac{F(\widetilde{\nu} - \nu)}{kT}) \cdot PL, \qquad (1.5.7)$$

где $F(\widetilde{\nu} - \nu)$ - это функция профиля, используемого для аппроксимации контура спектральной линии.

Глава 2

Исследование спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 580–1850 см$^{-1}$

Настоящая глава диссертации посвящена описанию результатов, полученных вследствие исследований экспериментальных спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 580–1850 см$^{-1}$. Указанный диапазон был разбит на 3 области: 580–1100 см$^{-1}$, 1150–1450 см$^{-1}$ и 1550–1850 см$^{-1}$. Это было проделано для упрощения решения обратной спектроскопической задачи, в связи с тем, что с увеличением волнового числа в спектрах молекул возрастает плотность колебательно-вращательных полос, соответствующих колебательным состояниям, которые резонируют между собой.

Для диапазона 1150–1450 см$^{-1}$ была решена не только энергетическая задача, а также были исследованы абсолютные интенсивности спектральных линий поглощения, принадлежащих полосам ν_3 и ν_{12}. В процессе определения интенсивностей линий большое внимание уделялось описанию контура линии. Целью данного исследования послужило определение параметров эффективных дипольных моментов полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$–цис. На данный момент в литературе имееется такого рода информация только о "материнской" молекуле – C_2H_4.

Помимо результатов исследования спектров высокого разрешения в данной главе представлена общая теоретическая информация о молекуле, её колебательных модах и их симметриях. А также указана информация об экспериментальных условиях, выполняемых при регистрации спектров молекулы $C_2H_2D_2$–цис на Фурье-спектрометрах в диапазоне 580–1850 см$^{-1}$. Для удобства исследуемые спектральные диапазоны описаны в отдельных параграфах.

2.1. Теоретическое описание молекулы $C_2H_2D_2$-цис

Молекула $C_2H_2D_2$–цис принадлежит группе плоских молекул асимметричного типа (см. Рисунок 2.1). Параметр асимметричности принимает значение $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0,868$. Группа симметрии изоморфна точечной группе C_{2v}. Цис-конформация определена расположением двух атомов дейтерия либо в верхней части молекулы, либо в нижней. Молекулы, относящиеся к асимметричным волчкам, являются наиболее простыми среди многоатомных молекул в том смысле, что для их энергетической структуры характерно отсутствие вырожденных колебательных мод. Это позволяет получать относительно простые выражения для различных констант колебательно-вращательного взаимодействия. С другой стороны, такие молекулы являются достаточно сложными с точки зрения вычислительных процессов, поскольку в общем случае невозможно получить аналитические выражения для уровней энергии и вероятностей переходов. Наиболее важным при анализе колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах ассиметричного типа является учет эффектов центробежного искажения, а также взаимодействия Ферми и Кориолиса.

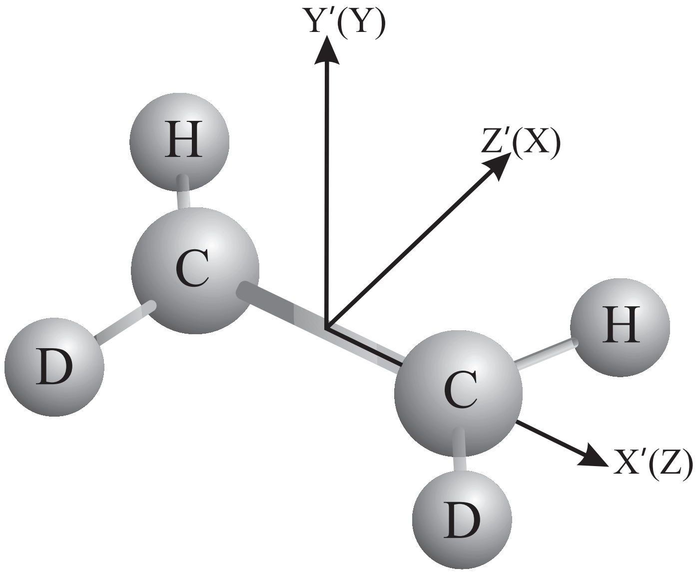

Рисунок 2.1. – Направления осей инерции молекулы $C_2H_2D_2$−цис. Символы со штрихом определяют оси координат, определенные симметрией $C_{2\mathrm{v}}$ и используются в классификации колебательных мод. Символы без штрихов относятся к декартовой системе координат в I^{r} представлении эффективного гамильтониана Уотсана.

Молекула $C_2H_2D_2$−цис имеет 12 колебательных мод (Рисунок 2.2), которые распределены между 4-мя неприводимыми тензорными представлениями (Таблица 2.1).

Таблица 2.1. – Таблица характеров неприводимых представлений группы $C_{2\mathrm{v}}$ (может быть использована для молекулы $C_2H_2D_2$−цис)

Предст.	E	C_2	$\sigma_{\mathrm{v}}(xz)$	$\sigma_{\mathrm{v}}(yz)$	Колеб.	Вращ.	Колеб.(I^{r})
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_{z}, k_{zx}	J_{z}, k_{zz}

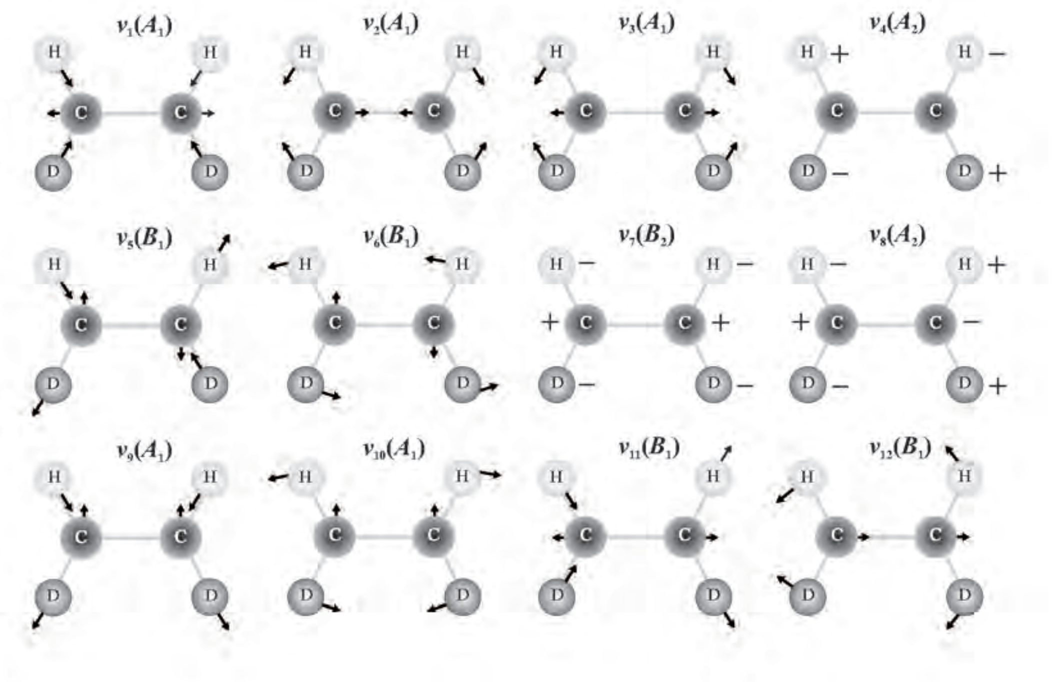

Рисунок 2.2. – Нормальные колебательные моды молекулы $C_2H_2D_2$−цис (симметрия $C_{2\mathrm{v}}$).

В Таблице 2.1 отображены свойства молекулы $C_2H_2D_2$−цис. Столбцы 1-5 содержат информацию о неприводимых представлениях и характерах точечной группы симметрии $C_{2\mathrm{v}}$, столбец 6 соответствует распределению колебательных мод по неприводимым представлениям, столбец 7 содержит информацию об операторах вращения и направляющих косинусах в молекуле, а в столбце 8 представлены симметрии операторов вращения J_α и направляющих косинусов $k_{z\alpha}$, которые соответствуют представлению I^{r} в молекулах типа асимметричного волчка [42].

В соответствии с правилами отбора для молекул типа асимметричного волчка симметрии изоморфной точечной группе $C_{2\mathrm{v}}$, можно выделить четыре типа колебательных полос, которые будут подчиняться следующим правилам отбора в спектрах поглощения/пропускания:

1. a−тип полос с правилами отбора для них $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_{\mathrm{a}} =$ четное, $\Delta K_{\mathrm{c}} =$ нечетное;
2. b−тип полос с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_{\mathrm{a}} =$ нечетное, $\Delta K_{\mathrm{c}} =$ нечетное;
3. c−тип полос с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_{\mathrm{a}} =$ нечетное, $\Delta K_{\mathrm{c}} =$ четное;
4. d−тип полос с правилами отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_{\mathrm{a}} =$ четное, $\Delta K_{\mathrm{c}} =$ четное.

d−тип полос является "запрещенным" по симметрии молекулы. Линии поглощения такого типа полос не должны проявляться в спектре. Однако, они проявляются, но только в тех местах, где наблюдается резонансное взаимодействие между близко расположенными колебательными состояниями. Линии, принадлежащие "запрещенной" полосе, будут иметь ненулевую интенсивность за счет перетекания интенсивности. Следует отметить, что интенсивность линий "запрещенной" по симметрии полосы значительно меньше по сравнению с "разрешенной".

Чтобы определить к какому типу относится исследуемая полоса поглощения следует учитывать:

- Правила отбора определяются элементами матрицы $k_{z\alpha}$ со значениями неравными нулю: k_{zx}, k_{zy} и k_{zz} отвечают за проявление в спектре $a-$, $b-$ и $c-$типа переходов (полос);
- Справедливо следующее правило: тип колебательной полосы ($a-$, $b-$ или $c-$) для молекулы типа асимметричный волчок определяется симметрией $\Gamma(k_{z\alpha}) = A_2 \otimes \gamma^{v_1} \otimes \gamma^{v_2}$, где $\Gamma(k_{z\alpha})$ – симметрия направляющего косинуса $k_{z\alpha}$ (столбец 8 таблицы 2.1), γ^{v_1} и γ^{v_2} – симметрии нижнего и верхнего колебательных состояний, соответственно; и $\otimes$ обозначает прямое тензорное произведение. В случае с молекулой $C_2H_2D_2-$цис, γ^{v_1} - это A_1 (основное колебательное состояние). Как следствие, $(A_1 \leftarrow A_1)$ - это полосы $b-$типа, $(B_1 \leftarrow A_1)$ – это полосы $a-$типа, $(B_2 \leftarrow A_1)$ – это полосы $c-$типа, и $(A_2 \leftarrow A_1)$ – это полосы $d-$типа.

В данной диссертационной работе рассмотрены задачи на систему взаимодействующих колебательных состояний. По этой причине эффективный гамильтониан, подробно описанный в параграфе 1.3, следует записать в следующей форме с учетом резонансных взаимодействий:

$$H^{\text{эфф}} = \sum_{v,v'} H^{vv'} |v\rangle\langle v'|, \tag{2.1.1}$$

где $|v\rangle$ – волновые функции колебательных состояний. Итоговый вид оператора $H^{vv'}$ будет зависить от количества взаимодействующих состояний.

$$H^{vv'} = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ W & & F \\ & W & - \\ F & - & W \end{vmatrix} \tag{2.1.2}$$

W – матричные элементы диагонального оператора $H^{vv'}$; F – операторы резонансного взаимодействия типа Ферми (взаимодействие между состояниями, обладающими одинаковой симметрией); C – операторы резонансного взаимодействия типа Кориолиса (взаимодействие между состояниями, обладающими разной симметрией). Диагональные блоки H^{vv} в выражении 2.1.1, описывающие невозмущенную вращательную структуру изолированных колебательных состояний, взяты в виде оператора Уотсона (A-редукция, I^{r}- представление) [42]:

$$\begin{aligned}
H^{vv} &= E^{v}+[A^{v}-\frac{1}{2}(B^{v}+C^{v})]J_{z}^{2}+\frac{1}{2}(B^{v}+C^{v})J^{2}+\frac{1}{2}(B^{v}-C^{v})J_{xy}^{2} \\
&-\Delta_{K}^{v}J_{z}^{4}-\Delta_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{2}-\Delta_{J}^{v}J^{4}-\delta_{K}^{v}[J_{z}^{2},J_{xy}^{2}]_{+}-2\delta_{J}^{v}J^{2}J_{xy}^{2}+H_{K}^{v}J_{z}^{6} \\
&+H_{KJ}^{v}J_{z}^{4}J^{2}+H_{JK}^{v}J_{z}^{2}J^{4}+H_{J}^{v}J^{6}+[J_{xy}^{2},h_{K}^{v}J_{z}^{4}+h_{JK}^{v}J^{2}J_{z}^{2}+h_{J}^{v}J^{4}]_{+} \\
&+L_{K}^{v}J_{z}^{8}+L_{KKJ}^{v}J_{z}^{6}J^{2}+L_{JK}^{v}J_{z}^{4}J^{4}+L_{KJJ}^{v}J_{z}^{2}J^{6}+L_{J}^{v}J^{8} \\
&+[J_{xy}^{2},l_{K}^{v}J_{z}^{6}+l_{KJ}^{v}J^{2}J_{z}^{4}+l_{JK}^{v}J^{4}J_{z}^{2}+l_{J}^{v}J^{6}]_{+}+... \qquad (2.1.3)
\end{aligned}$$

Операторы, которые описывают резонансное взаимодействие типа Ферми, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
H_{F}^{vv'} &= F^{vv'}+F_{K}^{vv'}J_{z}^{2}+... \\
&+F_{xy}^{vv'}J_{xy}^{2}+F_{xyK}^{vv'}[J_{xy}^{2},J_{z}^{2}]_{+}+F_{xyJ}^{vv'}J_{xy}^{2}J^{2}+... \qquad (2.1.4)
\end{aligned}$$

В свою очередь, операторы резонансного взаимодействия типа Кориолиса записываются как:

$$\begin{aligned}
H_{C_{y}}^{vv'} &= 2(C\zeta^{y})^{vv'}iJ_{y}+C_{yK}^{vv'}[iJ_{y},J_{z}^{2}]_{+}+C_{yJ}^{vv'}iJ_{y}J^{2}+C_{yKK}^{vv'}[iJ_{y},J_{z}^{4}]_{+} \\
&+C_{yJK}^{vv'}[iJ_{y},J_{z}^{2}J^{2}]_{+}+C_{yJJ}^{vv'}iJ_{y}J^{4}+...+C_{xz}^{vv'}[J_{x},J_{z}]_{+} \\
&+C_{xzK}^{vv'}[[J_{x},J_{z}]_{+},J_{z}^{2}]_{+}+C_{xzJ}^{vv'}[J_{x},J_{z}]_{+}J^{2}+... \\
&+C_{yxy}^{vv'}[iJ_{y},J_{xy}^{2}]_{+}+... \qquad (2.1.5)
\end{aligned}$$

Где $J_{xy}^{2}=J_{x}^{2}-J_{y}^{2}$ и $[A,B]_{+}=AB+BA$.

2.2. Детали эксперимента регистрации ИК спектров

В данной главе речь идет о спектрах изотополога этилена - молекулы $C_2H_2D_2$−цис - диапазона 580−1850 см$^{-1}$. С технической точки зрения указанный диапазон разбивается на 2 области: 580−1210 см$^{-1}$ и 1050−2050 см$^{-1}$. Это связано с тем, что для указанных диапазонов необходимо подбирать специальные условия проведения эксперимента, для того чтобы получить качественные спектры высокого разрешения.

Для двух указанных диапазонов был использован один и тот же образец $C_2H_2D_2$−цис, который был приобретен в Изотопной лаборатории Кембриджа. Химическая и изотопная чистота приобретенного образца составляет более 99,9%. Используемые экспериментальные установки для регистрации спектров - инфракрасный Фурье спектрометр Bruker IFS HR 120 (для спектров I–IV) и Bruker IFS HR 125 (для спектров V–VII), расположенные в Техническом университете Брауншвейга (Германия). Спектрометры использовались в сочетании с многоходовой ячейкой Уайта из нержавеющей стали с базовой длиной в один метр и максимальной длиной оптического пути до 48 м.

Для диапазона 580−1210 см$^{-1}$ при различном давлении образца было зарегистрировано 3 спектра, оптическая длина пути при регистрациях составила 4 м. Для регистрации спектров в нижнем диапазоне использовался ртутно-кадмиевый полупроводниковый детектор (MCT), охлаждаемый жидким гелием. А также был использован оптический фильтр, который охлаждался вместе с детектором, оптимизирующим спектральный диапазон между 580−1210 см$^{-1}$. Кроме этого были установлены: источник излучения - Глобар, пропускные окна из йодида цезия и светоделитель бромид калия. Подробные оптические параметры и условия эксперимента приведены в Таблице 2.2. Следуя руководству производителя Bruker, разрешение спектрометра, выбранное с помощью программного обеспечения Bruker OPUS, составляло от 0,003 до 0,00096 см$^{-1}$, что приводило к ширине инструментальной линии примерно от 0,002 до 0,00065 см$^{-1}$ в сочетании с аподизацией (коэффициент Boxcar 0,68). Температуру (297 K) контролировали с помощью термометра Ahlborn Almemo 2590 с использованием резистора PT100. Для регистрации спектров I, II и III образец находился при давлениях 70, 150 и 200 Па, соответственно. Давление измерялось с помощью близко расположенных трех датчиков абсолютного давления MKS Baratron с использованием емкостного метода (с сертифицированной калибровкой и неопределенностью давления, равной ± 1% от значения давления, указанного в Таблице 2.2. Спектры были откалиброваны с помощью линий молекулы CO_2.

Для диапазона 1050−2050 см$^{-1}$ было зарегистрировано 4 спектра. При регистрации спектров использовались источник инфракрасного излучения Глобар, светоделитель и пропускные окна из бромида калия, детектор МСТ. Данный тип детектора показывает превосходную чувствительность в указанной области. Образец находился под давлением 20, 37 и 200 Па, оптическая длина пути составляла 4, 16 и 24 м при апертуре 1,3 мм и 1,5 мм. Используемое номинальное оптическое разрешение составило 0,0025 см$^{-1}$ и 0,0021 см$^{-1}$, что привело к почти доплеровскому ограничению спектров в сочетании с аподизацией Boxcar. Поскольку доплеровское уширение для $C_2H_2D_2$−цис при температуре 297 K в области 1050−2050 см$^{-1}$ находится в диапазоне 0,0024−0,0046 см$^{-1}$, уширение линии давлением при 200 Па составляет 0,0004 см$^{-1}$, что практически ничтожно, и инструментальное уширение составляет 0,0017 см$^{-1}$ (произведение номинального инструментального разрешения 0,0025 см$^{-1}$ и коэффициента аподизации Boxcar 0,68), общая ширина линии находится в диапазоне от 0,0029 до 0,0049 см$^{-1}$. Она может быть аппроксимирована корнем квадратным от суммы свёртки Доплера, давления и ширины инструментальных линий, что соответствует экспериментальным результатам. Калибровка положений спектральных линий проводилась по линиям молекул H_2O и N_2O [43]-[44]. Точность абсолютных волновых чисел для несмешанных, ненасыщенных и не слишком слабых линий можно оценить примерно в 10^{-4} см$^{-1}$.

Примечание. В некоторых случаях калибровка спектров производится по линиям водяного пара (а также и других калибровочных газов, например CO_2, NO_2 и т.п.), которые сильно проявляются в спектрах поглощения, в связи с тем, что невозможно в ячейке с образцом, а также и в самом спектрометре, создать полный вакуум. Положения линий H_2O в колебательно-вращательных спектрах уже давно определены с точностью 10^{-4} см$^{-1}$ и имеются в базах данных HITRAN. Калибровка спектра по линиям какой-либо молекулы заключается в сдвиге положений линий всего спектра, основываясь на известных положениях линий калибровочной молекулы.

Исследование интенсивностей проводилось с использованием двух инфракрасных спектров (VIII–IX) высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$−цис, зарегистрированные на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в диапазоне 550−2100 см$^{-1}$. В Таблице 2.2 представлены экспериментальные условия: две оптические ячейки из нержавеющей стали использовались при давлении образца от 200 до 400 Па при длине оптического пути 230,5 мм ± 0,2 мм и 12,0524 м ± 0,006 м (12 путей). Последняя представляет собой ячейку Уайта длиной один метр, в то время как в первой ячейке осуществляется однократное прохождение инфракрасного луча через ячейку. Использовались источник ИК излучения – Глобар, светоделитель KBr, пропускные окна KBr и CsI, полупроводниковый детектор ртутно-кадмий-теллурид (MCT 313).

Образец $C_2H_2D_2$−цис был зарегистрирован с апертурой 1,0 мм; для двух спектров было сделано по 1000 сканов. Температура (23,6 ± 0,6 °C) контролировалась с помощью термометра Ahlborn Almemo 2590 (с использованием резистора PT100). Используемое номинальное оптическое разрешение составляло 0,0015 см$^{-1}$.

Для определения интенсивностей линий важен точный мониторинг давления. Для этой цели использовался калиброванный на заводе-изготовителе емкостной датчик Pfeiffer CMR. Эти датчики устойчивы к агрессивным газообразным средам и демонстрируют хорошую работоспособность с любого вида газами.

Доплеровское уширение для $C_2D_2H_2$ при 297 K и 1341 см$^{-1}$ (центр полосы) составляет от 0,003 см$^{-1}$, полная ширина линии при используемом максимальном давлении образца 400 Па составляет 0,0008 см$^{-1}$, что также ничтожно, а инструментальная ширина линии составляет 0,0010 см$^{-1}$ (произведение номинального инструментального разрешения 0,0015 см$^{-1}$ и коэффициента аподизации Norton-Beer 0,68), общая ширина линии в результате составляет 0,0033 см$^{-1}$. Суммируя данные для двух диапазонов можно сказать, что общая ширина линий может быть аппроксимирована корнем кавдратным от суммы свертки Доплера, давления и инструментальной ширины линий и находится в соответствии с экспериментальными результатами. Калибровка положений спектральных линий для двух диапазонов проводилась по линиям H_2O.

Таблица 2.2. – Экспериментальные условия для инфракрасного диапазона 580–2050 см$^{-1}$ спектров молекулы $C_2H_2D_2$−цис

Спектр	Разрешение /см$^{-1}$	Кол-во сканов	Диапазон /см$^{-1}$	Детектор	Оптич. путь/м	Апертура /мм	Давление /Па	Калиб. газ
I	0,0021	550	580−1210	MCT	4	1,3	70	CO_2
II	0,0021	400	580−1210	MCT	4	1,3	150	CO_2
III	0,0021	220	580−1210	MCT	4	1,7	200	CO_2
IV	0,0025	460	1050−2050	MCT	16	1,5	37	N_2O
V	0,0025	540	1050−2050	MCT	4	1,3	20	H_2O
VI	0,0025	470	1050−2050	MCT	4	1,3	200	H_2O
VII	0,0021	830	1050−2050	MCT	24	1,5	200	H_2O
VIII	0,0015	1000	700−2100	MCT	0,23	1,0	200	H_2O
IX	0,0015	1000	700−2100	MCT	12	1,0	400	H_2O

2.3. Уточнение параметров основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$–цис

В исследованиях вращательной структуры любых колебательных состояний многоатомной молекулы большую роль, а правильнее сказать основополагающую, играет основное колебательное состояние. Это база, на которой строится всё колебательно-вращательное исследование спектров высокого разрешения. Говоря об основном состоянии, имеется в виду его вращательная энергетическая структура, принадлежащая основному состоянию. Данную структуру уровней необходимо рассчитать теоретически с высокой точностью, т.к. это окажет влияние на точность последующих результатов. Такую точностью в определении параметров эффективного гамильтониана, описывающего вращательную структуру основного колебательного состояния, обеспечивает использование микроволновых, а также инфракрасных переходов, применяемых в процессе варьирования комбинационных разностей основного состояния (КРОС), определяемых с высокой точностью. Таким образом определяются параметры основных состояний для всех изотопологов молекулы этилена. Однако, в процессе интерпретации колебательно-вращательных спектров данных молекул исследователи сталкиваются с проблемой расхождения в значениях КРОС, полученных из эксперимента и рассчитанных теоретически, с увеличением значения главного квантового числа J (Рисунок 2.3).

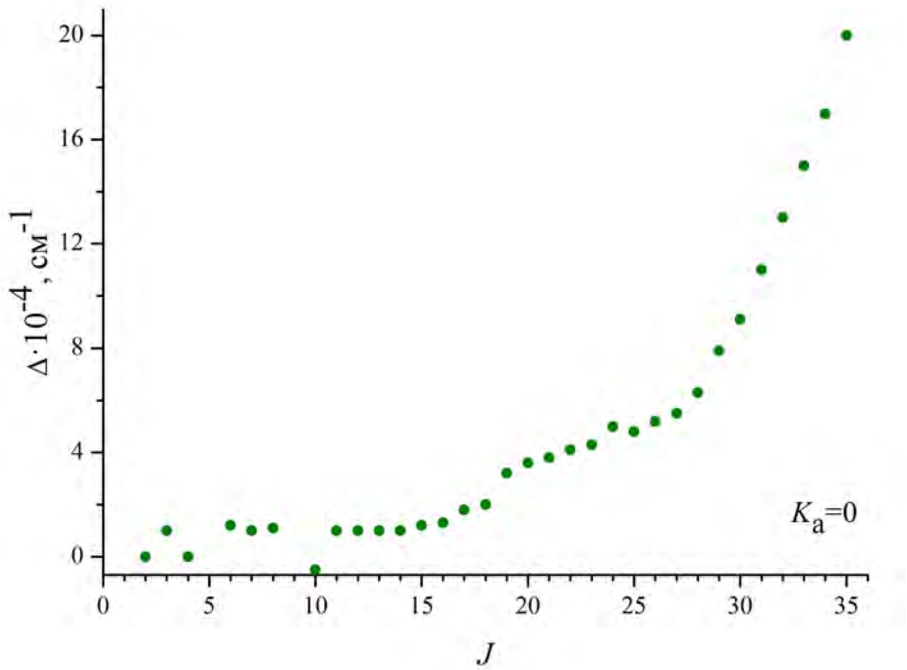

Рисунок 2.3. – Расхождения в значениях КРОС молекулы $C_2H_2D_2$–цис. Δ – разность между КРОС.

В самом начале выполнения диссертационной работы была обнаружена описанная выше проблема. На основе экспериментальных данных, полученных для колебательного состояния ($v_{12} = 1$) из спектра IV, был установлен факт расхождения в значениях КРОС, полученных из эксперимента и рассчитанных теоретически, начиная с $J = 16$. В чем заключается суть данной проблемы? С увеличением квантового числа J увеличивается разность между значениями КРОС, превышая в 4-5 раз экспериментальную точность. Следует отметить, что используемое в первоначальных исследованиях основное состояние было рассчитано с использованием параметров, взятых из работы коллег [19].

Следует уделить внимание причинам расхождения значений КРОС. На возникновение указанного эффекта может повлиять один из двух факторов (в крайнем случае оба):

1. Некачественно проведенный эксперимент регистрации спектров с последующей калибровкой;
2. Некорректное определение параметров эффективного гамильтониана, описывающих вращательную структуру основного состояния.

Если бы причина заключалась в первом факторе, то увеличение разностей между значениями КРОС можно было бы наблюдать уже и при меньших значениях J. Так как расхождение наблюдается только при больших значениях квантового числа, поэтому было принято решение уточнить параметры основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$−цис для того, чтобы все последующие исследования были корректными. Речь идёт о параметрах диагонального блока эффективного гамильтониана, который был подробно описан в параграфе 2.1.

Переопределение параметров проводилось с использованием КРОС, полученных на основе экспериментальных данных в инфракрасном диапазоне. А именно, было использовано более 400 КРОС с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{макс}} = 38$ и ${K_{\text{а}}}^{\text{макс}} = 16$, определенных для полосы ν_{12}. А также были учтены 14 микроволновых переходов, взятых из работы коллег [15] (Таблица 2.3). Участие микроволновых переходов в процессе варьирования параметров эффективного гамильтониана для основного состояния обуславливается тем, что точность определения положения микроволнового перехода в спектре намного выше, чем у инфракрасного. Поэтому вес, присуждаемый в процессе взвешенного варьирования каждой комбинационной разности микроволнового перехода, составляет порядка 1000, а для перехода в ИК области спектра 100. Пятнадцатый переход, $(J = 6\ K_a = 1\ K_c = 5) \leftarrow (J = 6\ K_a = 0\ K_c = 6)$, не принимал участия в данном варьировании, а также и в работе [15], так как его экспериментальное значение сильно отличается от расчетных значений. Это вполне может означать, что данный экспериментальный переход был неправильно определен в работе [15], или его экспериментальная точность значительно хуже, чем точность других экспериментальных микроволновых переходов.

Таблица 2.3. – Микроволновые переходы основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$–цис (в МГц)

Переходы			Частота, $\nu^{\text{экспа)}}$	$\Delta^{\text{б)}}$	$\Delta^{\text{в)}}$	$\Delta^{\text{г)}}$
1			2	3	4	5
1 1 0	←	1 0 1	79466,095	0,026	-0,048	-0,053
2 1 1	←	2 0 2	84947,955	-0,034	0,015	0,012
3 1 2	←	3 0 3	93658,879	-0,020	0,007	0,003
4 1 3	←	4 0 4	106146,344	-0,050	0,037	0,034
5 1 4	←	5 0 5	123042,478	-0,022	0,005	0,002
6 1 5	←	6 0 6	144932,159	0,111	-0,146	-0,146
7 1 6	←	7 0 7	172182,699	-0,048	-0,017	-0,011
1 1 1	←	0 0 0	119864,960	0,033	0,047	0,043
2 1 2	←	1 0 1	160262,662	-0,002	-0,031	-0,046
3 0 3	←	2 1 2	66491,771	0,005	0,026	-0,013
4 0 4	←	3 1 3	117477,979	-0,012	-0,011	-0,062
6 1 5	←	5 2 4	94342,540	0,033	0,026	0,014
7 1 6	←	6 2 5	155362,920	-0,002	-0,025	-0,061
8 4 5	←	9 3 6	115339,012	0,005	0,004	0,098
8 4 4	←	9 3 7	122880,431	-0,012	-0,001	0,115
rms[д)]				0,026	0,026	0,053

[а)] Значения $\nu^{\text{эксп}}$ заимствованы из работы [15];

[б)] Значения $\Delta = \nu^{\text{эксп}} - \nu^{\text{теор}}$ воспроизведены из работы [15]; значения $\nu^{\text{теор}}$ были рассчитаны с помощью параметров, взятых из таблицы V работы [15];

[в)] Значения Δ были рассчитаны с помощью параметров, полученных в данном исследовании (см. столбец 2 Таблицы 2.4);

[г)] Значения Δ были рассчитаны с помощью параметров из работы [19];

[д)] Без учета перехода $(J = 6\ K_a = 1\ K_c = 5) \leftarrow (J = 6\ K_a = 0\ K_c = 6)$.

Значения параметров, полученные из взвешенного варьирования, представлены в столбце 2 Таблицы 2.4. Значения в скобках - это 1σ статистический доверительный интервал (вероятность приблизительно равна 66%). Для иллюстрации качества полученного результата в последней строке Таблицы 2.4 приведены значения среднеквадратичных отклонений для всех трех наборов параметров основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$–цис, имеющихся в литературе на 2016 год. Можно видеть, что для набора параметров, определенных в данной работе, среднеквадратичное отклонение значительно лучше, чем для двух других наборов параметров.

Результаты исследования опубликованы в работе [45], а также представлены на конференциях в качестве докладов [46]-[49].

Таблица 2.4. – Спектроскопические параметры основного колебательного состояния $C_2H_2D_2$–цис (в см$^{-1}$)[a)]

Параметр	Данная работа	[15]	[19]
1	2	3	4
A	3,32454129(13)	3,3245420	3,3245410
B	0,847825953(30)	0,84782681	0,84782615
C	0,673768816(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
$d_{\mathrm{rms}} \times 10^{-4}$	1,0	39,5	4,7

[a)] Значения в скобках – 1σ доверительный интервал.

Как было сказано ранее, параметры основного состояния были улучшены на основе экспериментальных данных, полученных из анализа полосы ν_{12}. В связи с тем, что на начальном этапе исследования имелся только один экспериментальный спектр IV, зарегистрированный в диапазоне 1050–2050 см$^{-1}$ при низком давлении, разумным было использовать данные именно указанной полосы. К тому же она является самой интенсивной в данном диапазоне и из анализа ее вращательной структуры можно получить большой массив экспериментальных данных. Полоса ν_{12} имеет симметрию B_1 и переходы, относящиеся к ней, являются переходами $a-$ типа. Как показала дальнейшая практика, основное состояние, улучшенное на базе переходов только одного типа, будет корректно работать на больших значениях J только при интерпретации полос данного типа. В связи с этим при последующих исследованиях полос $b-$ и $c-$ типа, спустя некоторое время, появилась необходимость заново уточнить значения параметров основного колебательного состояния с целью их улучшения, тем самым сделать его универсальным для всех типов полос молекулы $\mathrm{C_2H_2D_2}$−цис.

Уже при новом уточнении значений параметров основного состояния в качестве исходных данных выступило около 2800 КРОС (данные, полученные из инфракрасного и микроволнового спектров), включающие в себя большие значение J до $J^{\text{макс}} = 50$. Значения КРОС в ИК диапазоне были взяты из экспериентальных данных, полученных из анализа полос $\nu_{12}(B_1)$, $\nu_3(A_1)$ и $\nu_7(B_2)$. Все три полосы имеют разные симметрии, а, следовательно, и разные типы переходов.

Набор параметров эффективного гамильтониана 2.1.3, полученных в результате варьирования, представлен в столбце 2 Таблицы 2.5. Для сравнения в столбцах 3-6 указанной таблицы продемонстрированы наборы параметров основного состояния, воспроизведённые из работ [20], [19], [15] и [45]. Можно заметить, что новый набор параметров (столбец 2 Таблицы 2.5) очень хорошо коррелирует со всеми другими наборами параметров, за исключением некоторых параметров центробежных искажений высокого порядка. Последнее можно объяснить тем фактом, что в новом исследовании были рассмотрены КРОС с высоким значением J, которые отсутствовали в предыдущих исследованиях. Необходимость использования дополнительных параметров центробежных искажений может быть объяснена большим количеством исходных данных и более высокими значениями J использованных комбинационных разностей. С другой стороны, как видно из столбца 2 Таблицы 2.5, значение параметра H_{JK} не определено, хотя этот параметр был представлен в более ранних исследованиях [20], [45]. Причина заключается в том, что попытки изменить значение параметра H_{JK} приводят к величине значения 1σ доверительного интервала, которое сопоставимо со значением самого параметра. В свою очередь, это обстоятельство может быть объяснено тем фактом, что в настоящем исследовании использовались дополнительные параметры (h_{JK}, H_{KJ} и особенно L_{KJJ}), которые переняли на себя влияние параметра H_{JK} на вращательную структуру основного колебательного состояния.

Новый набор параметров основного состояния дает возможность воспроизвести все исходные экспериментальные комбинационные разности с точностью, близкой к экспериментальным неопределенностям. В последней строке Таблицы 2.5 показаны значения d_{rms}, которые соответствуют воспроизведенным исходным данным в указанных работах с использованием параметров соответствующего исследования.

Результаты, полученные в новом исследовании основного состояния, были опубликованы в работе [50].

Таблица 2.5. – Спектроскопические параметры основного колебательного состояния молекулы $C_2H_2D_2$−цис (в $см^{-1}$)[а)]

Параметр	Данная работа	[20]	[19]	[15]	[45]
1	2	3	4	5	6
A	3,32454048(12)	3,32454251	3,3245410	3,3245420	3,32454129
B	0,847826025(33)	0,84782640	0,84782615	0,84782681	0,847825953
C	0,673768776(36)	0,67376942	0,67376901	0,67376856	0,673768816
$\Delta_K \times 10^4$	0,488018(44)	0,487566	0,48770	0,48666	0,49105
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0,36660(15)	0,36926	0,3690	0,391	0,36722
$\Delta_J \times 10^5$	0,117637(20)	0,117707	0,11783	0,120	0,117725
$\delta_K \times 10^5$	0,64643(60)	0,64297	0,6450	0,6560	0,64619
$\delta_J \times 10^6$	0,28801(10)	0,287597	0,2875	0,2885	0,28756
$H_K \times 10^8$	0,3406(25)	0,3302	0,279		0,172
$H_{KJ} \times 10^9$	-0,3374(89)	-0,380			-0,377
$H_{JK} \times 10^{10}$		0,527			0,373
$H_J \times 10^{12}$	1,49(24)	1,50	0,47		0,95
$h_{JK} \times 10^{10}$	0,464(50)				
$h_J \times 10^{12}$	0,605(83)				
$L_{KJJ} \times 10^{13}$	0,239(12)				
$N_{ИК}$[б)]	3050	2634	1331		2000
$N_{МВ}$[в)]	22	22	22	15	14
$J^{макс}$	50	37		8	38
$K_a^{макс}$	17	17		4	16
$d_{rms}^{г)} \times 10^4$	1,9	3,2	10,5	52,1	5,1

[а)] Значения в скобках – 1σ доверительный интервал;

[б)] $N_{ИК}$ – количество использованных комбинационных разностей ИК переходов;

[в)] $N_{МВ}$ – количество использованных комбинационных разностей микроволновых переходов;

[г)] d_{rms}– значение, соответствующее воспроизведению исходных данных, использованных в данной работе, с параметрами из указанной статьи.

2.4. Исследование вращательной структуры фундаментальных полос в нижнем диапазоне 580–1100 см$^{-1}$

Нижний спектральный диапазон 580–1100 см$^{-1}$ довольно интересен для спектроскопического изучения вследствие того, что в нём находится практически 1/3 всех фундаментальных полос молекулы $C_2H_2D_2$–цис, а именно колебательно-вращательные полосы: ν_{10}, ν_8, ν_7, ν_4 и ν_6. Самой интенсивной полосой в выбранном диапазоне является колебательно-вращательная полоса, соответствующая колебательному состоянию ($v_7 = 1$). Полоса имеет красивую, ровную структуру. P–, Q– и R–ветви чётко прослеживаются в спектре (см. Рисунок 2.4).

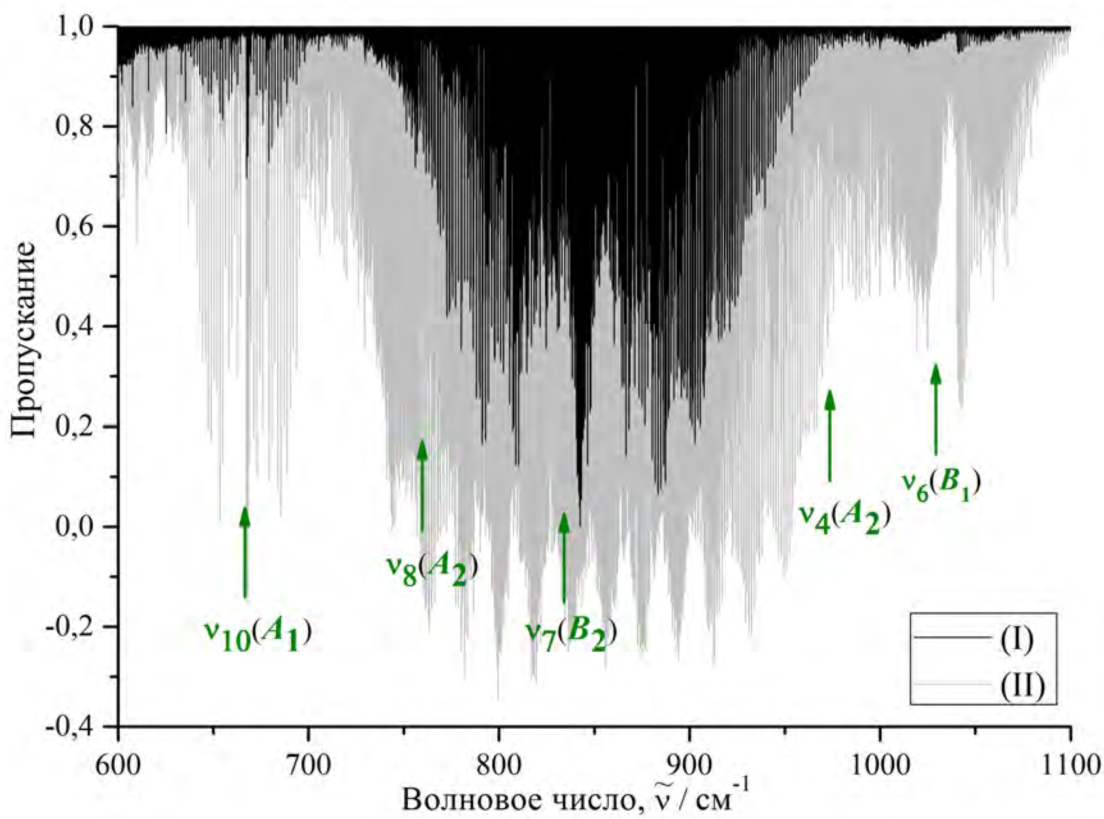

Рисунок 2.4. – Обзорный спектр молекулы $C_2H_2D_2$–цис в области 580–1100 см$^{-1}$.

Интерпретация спектров высокого разрешения выполнялась с помощью метода комбинационных разностей основного состояния. Данный метод является традиционным и единственным в спектроскопической теории. Метод очень прост и понятен, в нем не используются различные модельные представления (дипольного момента, гамильтониана и пр.). Для его реализации необходимо наличие более чем одного перехода с различных вращательных уровней основного колебательного состояния на один и тот же вращательный уровень возбужденного колебательного состояния. Как уже было отмечено в параграфе 2.3 текущей главы, вращательная структура основного состояния определяется с высокой точностью, благодаря микроволновым переходам. Согласно данному методу, в спектре возбуждённого состояния производится поиск группы линий, совпадающей с группой линий основного состояния (расстояние между линиями известно с высокой точностью). Задаются энергии верхних уровней, правила отбора, точность и диапазон поиска.

Для анализа структуры всех фундаментальных полос в диапазоне 580−1100 см$^{-1}$ использовалось основное состояние, рассчитанное с помощью параметров из работы диссертационного исследования [50].

Центр полосы ν_7 находится приблизительно в 842,21 см$^{-1}$. Для отображения высокой разрешающей способности прибора на верхней части Рисунка 2.5 отображен фрагмент проинтерпретированной $Q-$ветви серии $K_\mathrm{a} = 3$, принадлежащей данной полосе. При интерпретации полосы ν_7 использовались спектры I и II (для высоких значений квантовых чисел J и K_a).

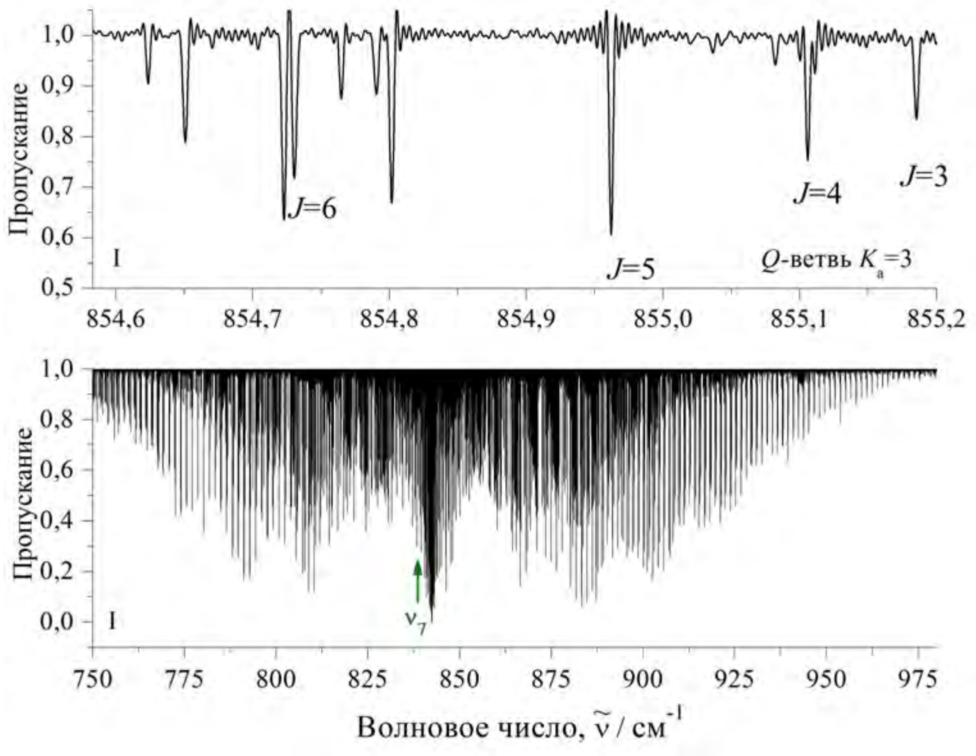

Рисунок 2.5. – Верхняя часть − фрагмент спектра высокого разрешения (I) молекулы $C_2H_2D_2$−цис в области полосы ν_7 ($Q-$ветвь). Нижняя часть − экспериментальный спектр полосы ν_7 (I).

Интерпретация вращательной энергетической структуры колебательного состояния $(v_6 = 1)$ было начато в спектре II, однако, как можно заметить из обзорного спектра (Рисунок 2.4), полоса ν_6 менее интенсивная по сравнению с ν_7, по этой причине в процессе анализа спектральных линий возникла необходимость использовать более сильный спектр III и продолжить изучение вращательной структуры уже в нём. Центр полосы оценен как 1039,7670 см$^{-1}$. На верхней части Рисунка 2.6 отображен набор переходов, относящихся к $Q-$ветви полосы ν_6. В спектре выстраивается чёткий ряд серий по квантовому числу K_a в диапазоне от 3 до 12. Сравнивая между собой спектры двух полос, можно отметить их качественное отличие. Связано это с тем, что колебательные состояния $(v_7 = 1)$ и $(v_6 = 1)$ имеют разную симметрию: B_2 и B_1, соответственно.

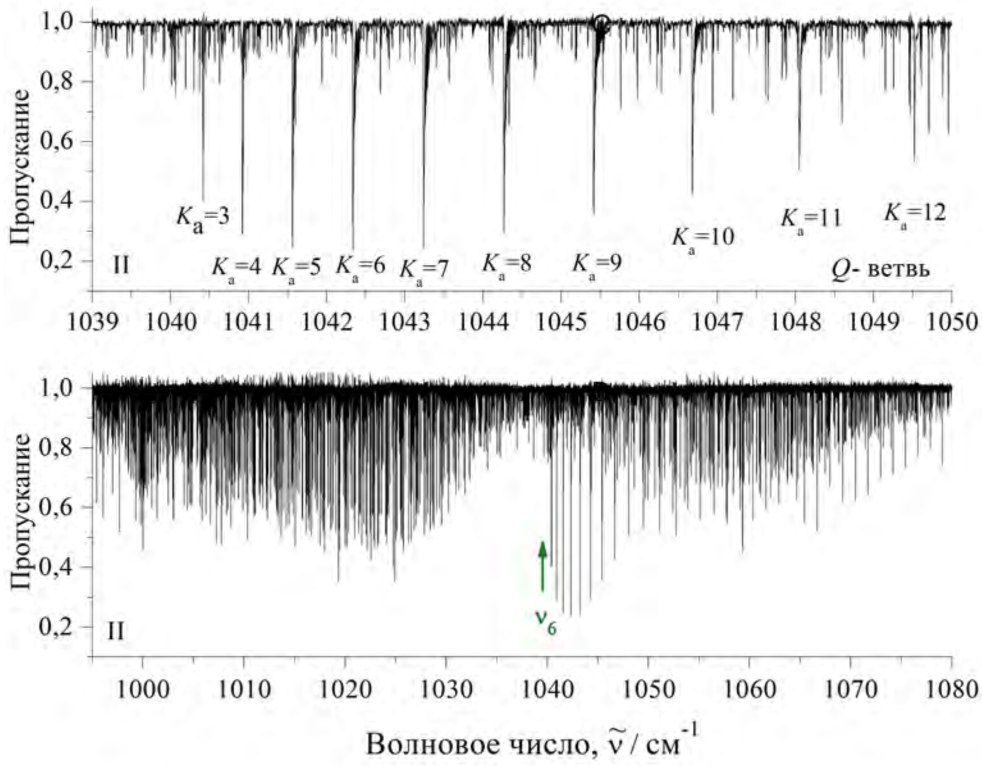

Рисунок 2.6. – Верхняя часть – фрагмент спектра (II) высокого разрешения $C_2H_2D_2-$цис в области полосы ν_6 ($Q-$ветвь). Нижняя часть – экспериментальный спектр полосы ν_6 (II).

Следует отметить, что полосы ν_7 и ν_6 ранее уже были изучены и целью данной работы послужило улучшение имеющихся в литературе данных. В Таблице 2.6 представлена статистическая информация для всех полос, находящихся в диапазоне 580−1100 см$^{-1}$. Необходимо подчеркнуть, что количество определённых линий, относящихся к исследуемым сильным полосам, увеличено в 3 раза по сравнению с работами коллег [19], [51]. Это можно объяснить не только тем, что в диссертационной работе были определены переходы для более высоких значений J и K_a, но также и тем, что были определены запрещенные переходы. Результаты исследования спектров молекулы $C_2H_2D_2-$цис в диапазоне 580−1100 см$^{-1}$ опубликованы в работе [52], а также были представлены на конференциях [53]-[54].

Таблица 2.6. – Статистическая информация для полос, расположенных в диапазоне 580–1100 см$^{-1}$

Полоса	Центр/см$^{-1}$	$J^{\text{макс}}$	$K_a^{\text{макс}}$	$N_{\text{пер}}$ а)	$N_{\text{ур}}$ б)
$\nu_{10}(A_1)$ [21]	662,8719	30	14	1978	
$\nu_{10}(A_1)$ в)	662,87037	35	18	2311	576
$\nu_8(A_2)$ [21]	759,9582				
$\nu_8(A_2)$ в)	760,01057	18	7	36	7
$\nu_7(B_2)$ [19]	842,20957	41	15	2186	312
$\nu_7(B_2)$ в)	842,20920	45	22	4672	1091
$\nu_4(A_2)$ [51]	980,364				
$\nu_4(A_2)$ в)	983,55274	19	7	23	6
$\nu_6(B_1)$ [51]	1039,7669	30	9	609	134
$\nu_6(B_1)$ в)	1039,76700	42	12	3483	853
Итого:				10525	2533
d_{rms} г)	$2,6 \times 10^{-4}$				

а) – количество переходов;

б) – количество энергий верхних уровней;

в) – данная работа;

г) – среднее значение, соответствующее воспроизведению исходных данных, использованных в работах [52]-[55] (в см$^{-1}$).

Полоса ν_{10} наименее интенсивная из всех "разрешенных" полос в исследуемом диапазоне. Данный факт вызвает большие трудности в процессе интерпретации линий (использовались спектры II, III). Центр полосы расположен около 662,8704 см$^{-1}$. Исходный спектр полосы ν_{10} отображен на Рисунке 2.4. С первого взгляда можно подумать, что спектр данной полосы очень удобен для интерпретации линий, однако, в ходе исследования было определено, что красивая структура в данном диапазоне принадлежит полосе $\nu_1+\nu_2$ молекулы CO_2, по которой и проводилась калибровка спектра. А линии искомой полосы ν_{10} молекулы $C_2H_2D_2$–цис находятся внутри, и они слабоинтенсивные. Проинтерпретировать удалось только хорошо разрешенные и довольно интенсивные линии. В ходе интерпретации были выявлены места локального пересечения серий K_a, принадлежащих полосам ν_{10} и ν_7, что приводило к ещё большему снижению интенсивности у линий поглощения. Результаты исследования вращательной структуры полосы ν_{10} были представлены в работах [53]-[54].

Полосы ν_8 и ν_4 имеют симметрию A_2. Переходы с основного состояния (симметрия A_1) на состояния с симметрией A_2 запрещены. Однако, такие переходы наблюдаются в спектре. Они будут обнаружены в местах пересечения с энергетическими уровнями более интенсивной полосы. Другими словами, линии, принадлежащие "запрещенной" полосе, проявляются в спектре только при наличии резонансного взаимодействия между колебательными состояниями, расположенными близко друг к другу. Для полосы ν_8 более сильным "проявителем" послужила полоса ν_7, а для полосы ν_4 – полоса ν_6. Интерпретация линий усложняется из-за отсутствия регулярной картины в спектре у "запрещенных" полос, т.е. можно найти лишь маленькие островки линий, принадлежащие им.

С технической стороны процедура поиска переходов, принадлежащих "запрещенной" полосе, выглядит следующим образом:

1. Необходимо определить колебательное состояние, которое расположено очень близко к искомому. Таких состояний может быть несколько. Во время интерпретации спектра сильной полосы можно сразу определить участки спектра, где теоретическое предсказание без учета какого-либо взаимодействия начинает некорректно описывать экспериментальный спектр. В большинстве случаев это будет указывать на наличие локального резонанса. Таких мест может быть обнаружено несколько. И по теоретическим предсказаниям будет видно, что именно в этой области энергетические уровни двух близкий состояний (центры расположены не дальше, чем 100 см$^{-1}$ друг от друга) начинают сближаться, в какой-то момент пересекаются и дальше уровни отдаляются друг от друга;
2. Необходимо использовать правила отбора сильной полосы вместе с энергиями, рассчитанными для "запрещенной" полосы. Очень важно установить большой диапазон области поиска, примерно $\pm$ (5-10) см$^{-1}$. Это позволит определить, как минимум 2 набора переходов, один из которых будет содержать линии с очень низкой интенсивностью – это и есть энергетические переходы, принадлежащие "запрещенной" полосе.

На рисунке 2.7(а) отображен фрагмент экспериментального спектра высокого разрешения молекулы $\mathrm{C_2H_2D_2}$−цис полосы ν_7, а именно Q−ветвь серии $K_\mathrm{a} = 4$, и Q−ветвь серии $K_\mathrm{a} = 7$ полосы ν_8. Черными кругами отображены проиндентифицированные энергетические переходы, относящиеся к "запрещенной" полосе ν_8, а незакрашенными кругами отмечены переходы, принадлежащие полосе ν_7, обладающей большей интенсивностью линий. Для наглядного сравнения интенсивностей линий двух полос на рисунке представлены два экспериментальных спектра: I и II. Данные спектры были зарегистрированы при различных экспериментальных условиях (см. параграф 2.2). На рисунке 2.7(б) показан фрагмент колебательно-вращательных энергетических уровней исследуемых состояний $(v_7 = 1)$ и $(v_8 = 1)$. С целью редуцирования резкого уклона энергетической кривой для расчета приведенных энергий была использована формула $\frac{B_{\mathrm{gr}}+C_{\mathrm{gr}}}{2}J(J+1)$. Кривые линии, соединяющие редуцированные энергии для серии $K_{\mathrm{a}} = 4$ состояния $(v_8 = 1)$ и серии $K_{\mathrm{a}} = 7$ состояния $(v_7 = 1)$, обозначены черными и незакрашенными кругами. Вся статистическая информация о полосе ν_8 отображена в таблице 2.6. Следует отметить, что структура запрещенных полос ν_4 и ν_8 была впервые определена и представлена в работах [52]-[55].

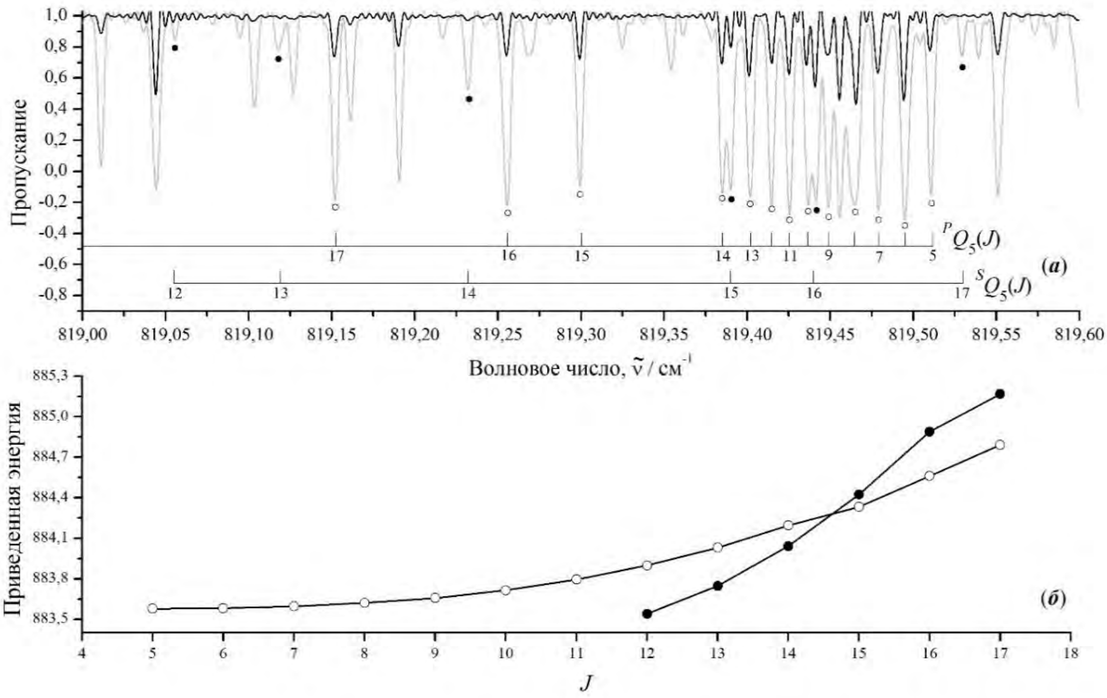

Рисунок 2.7. – (a) Фрагмент экспериментально зарегистрированных спектров (I и II) высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$−цис с отображением проидентифицированных переходов. (б) Приведенные колебательно-вращательные энергетические уровни состояний $(v_7 = 1)$ и $(v_8 = 1)$.

Результатом исследования диапазона 580−1100 см$^{-1}$ являются спектроскопические параметры эффективного гамильтониана 2.1.1, полученные при решении обратной спектроскопической задачи для пяти колебательных состояний. Была составлена матрица размерностью 5×5 с учетом, что $|1\rangle = (v_{10} = 1, A_1)$, $|2\rangle = (v_8 = 2, A_2)$, $|3\rangle = (v_4 = 1, A_2)$, $|4\rangle = (v_7 = 1, B_2)$ и $|5\rangle = (v_6 = 1, B_1)$. В процедуре варьирования были учтены резонансные взаимодействия между исследуемыми состояниями, поэтому помимо параметров диагонального блока эффективного гамильтониана, был также определен набор резонансных параметров (см. Таблицы 2.7 и 2.8). Параметры, имеющие значения в скобках, принимали участие в процессе варьирования. Параметры, указанные без доверительного интервала были фиксированны соответствующими параметрами основного состояния, взятыми из работы [50].

Таблица 2.7. – Спектроскопические параметры колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$–цис, находящихся в диапазоне 580–1100 см$^{-1}$ [а)]

Параметр	(Осн. состояние)[б)]	$(v_{10}=1)$	$(v_8=1)$	$(v_4=1)$	$(v_7=1)$	$(v_6=1)$
1	2	3	4	5	6	7
E		662,870376(73)	760,010578(21)	983,552740(39)	842,209200(71)	1039,7667000(55)
A	3,32454129	3,3563202(10)	3,310619(43)	3,3248312(29)	3,3002990(12)	3,334676(48)
B	0,847825953	0,8410212(06)	0,8543466(23)	0,84765060(82)	0,8448044(90)	0,8490023(26)
C	0,673768816	0,6725815(33)	0,6718292(28)	0,68751863(72)	0,6750040(86)	0,6712810(21)
$\Delta_K \times 10^5$	0,49105	0,49105	0,49105	0,49105	0,568271(45)	0,49105
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0,36722	0,36722	0,36722	0,36722	0,36722	0,36722
$\Delta_J \times 10^5$	0,117725	0,117725	0,117725	0,117725	0,117725	0,10787(59)
$\delta_K \times 10^5$	0,64619	0,64619	0,64619	0,64297	0,64297	0,64297
$\delta_J \times 10^6$	0,28756	0,28756	0,028756	0,028756	0,028756	0,03444(50)
$H_K \times 10^7$	0,172	0,172	0,172	0,172	0,172	0,172
$H_{KJ} \times 10^9$	-0,377	-0,377	-0,377	-0,377	-0,377	-0,377
$H_{JK} \times 10^{10}$	0,373	0,373	0,373	0,373	0,373	0,373
$H_J \times 10^{12}$	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95

[а)] Значения в скобках – 1σ доверительный интервал;

[б)] Воспроизведены из столбца 2 Таблицы 2.5.

Таблица 2.8. – Параметры резонансного взаимодействия молекулы $C_2H_2D_2$–цис, определенные в результате варьирования энергий фундаментальных полос в диапазоне 580–1100 см$^{-1}$ (в см$^{-1}$)[a)]

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$(2B\zeta^x)^{1,2}$	0,8381(36)	$^{1,2}C^1_K \times 10^3$	-0,269(29)	$^{1,2}C^1_J \times 10^4$	-0,3773(19)
$^{1,2}C^1_{KK} \times 10^5$	0,4522(28)	$^{1,2}C^1_{KJ} \times 10^6$	0,2258(41)	$^{1,2}C^1_{KKJ} \times 10^7$	-0,134(36)
$^{1,2}C^1_{KKJ} \times 10^9$	-0,413(39)	$^{1,2}C^2 \times 10^2$	0,7532(05)	$^{1,2}C^2_K \times 10^4$	-0,3564(25)
$^{1,2}C^2_{KK} \times 10^6$	0,1221(34)	$^{1,2}C^2_{KJ} \times 10^8$	-0,4401(22)		
$(2B\zeta^x)^{1,3}$	0,81	$^{2,3}F_J$	-0,0116(33)		
$(2C\zeta^y)^{1,4}$	2,907(40)	$^{1,4}C^1_K \times 10^5$	0,7802(14)	$^{1,4}C^1_J \times 10^4$	0,8133(18)
$^{1,4}C^1_{KK} \times 10^6$	-0,612(23)	$^{1,4}C^1_{KJ} \times 10^8$	-0,7689(37)	$^{1,4}C^1_{JJ} \times 10^7$	-0,3299(31)
$^{1,4}C^1_{KKK} \times 10^8$	0,1866(83)	$^{1,4}C^2 \times 10^2$	-0,314(37)	$^{1,4}C^2_K \times 10^4$	0,311(67)
$^{1,4}C^2_J \times 10^5$	0,4795(16)	$^{1,4}C^2_{KK} \times 10^7$	-0,3335(66)		
$^{2,4}C^1_K \times 10^3$	-0,5350(44)	$^{2,4}C^1_J \times 10^4$	0,4306(19)	$^{2,4}C^1_{JJ} \times 10^7$	0,6248(16)
$^{2,4}C^2 \times 10^3$	0,7696(27)	$^{2,4}C^2_K \times 10^4$	-0,1589(67)	$^{2,4}C^2_{KK} \times 10^7$	0,4958(20)
$^{3,4}C^1_K \times 10^2$	-0,2037(37)	$^{3,4}C^1_{KK} \times 10^4$	0,1276(69)	$^{3,4}C^1_{JJ} \times 10^7$	0,2987(57)
$^{3,4}C^2$	0,0357(19)	$^{3,4}C^2_J \times 10^3$	0,2687(69)	$^{3,4}C^2_{KK} \times 10^6$	-0,290(41)
$(2B\zeta^x)^{1,5}$	0,067	$(2C\zeta^y)^{2,5}$	3,65	$^{2,5}C^1_K \times 10^3$	0,4479(28)
$^{2,5}C^1_J \times 10^3$	-0,2056(40)	$^{2,5}C^1_{KK} \times 10^5$	-0,239(15)		
$(2C\zeta^y)^{3,5}$	0,912(07)	$^{3,5}C^1_K \times 10^2$	-0,11112(23)	$^{3,5}C^1_J \times 10^3$	0,182(53)
$^{3,5}C^1_{KK} \times 10^5$	-0,1268(13)	$^{3,5}C^1_{KJ} \times 10^5$	0,13244(96)	$^{3,5}C^1_{JJ} \times 10^5$	-0,1107(12)
$^{3,5}C^2 \times 10^2$	0,1107(10)	$^{3,5}C^2_K \times 10^4$	-0,152(23)	$^{3,5}C^2_J \times 10^5$	0,176(64)
$^{3,5}C^2_{KJ} \times 10^7$	0,904(31)	$^{3,5}C^2_{JJ} \times 10^8$	-0,658(99)		
$(2C\zeta^z)^{4,5}$	0,59	$^{4,5}C^1_J \times 10^5$	-0,3951(31)	$^{4,5}C^2$	-0,0199(42)
$^{4,5}C^2_K \times 10^4$	0,4395(57)	$^{4,5}C^2_J \times 10^4$	-0,3045(69)		

[a)] Значения в скобках – 1σ доверительный интервал.

2.5. Решение обратной спектроскопической задачи для 4 колебательных состояний в диапазоне 1150−1450 см$^{-1}$

Обзорные спектры V и VI в области 1150−1430 см$^{-1}$ продемонстрированы на Рисунке 2.8. В спектре номер V отчетливо видна полоса ν_{12}, а другие полосы значительно слабее и не различимы в этом спектре. Спектр номер VI в области полосы ν_{12} перенасыщен, однако по левую сторону от нее частично видна полоса ν_3 (центр находится в 1217,9311 см$^{-1}$). Полоса $2\nu_{10}$ полностью накрыта сильной ν_{12} и не может быть замечена на рисунке. В спектре номер VI отчетливо видны $Q-$ (около 1400 см$^{-1}$) и $R-$ветви, принадлежащие полосе ν_{12} молекулы C_2H_3D. Чтобы дать представление о качестве экспериментального спектра, на Рисунке 2.8 отображены: в среднем ряду небольшая часть спектра высокого разрешения (VI) в области $Q-$ и $P-$ ветвей полосы ν_3 и в нижнем ряду – спектр номер V в области $Q-$ветви полосы ν_{12} .

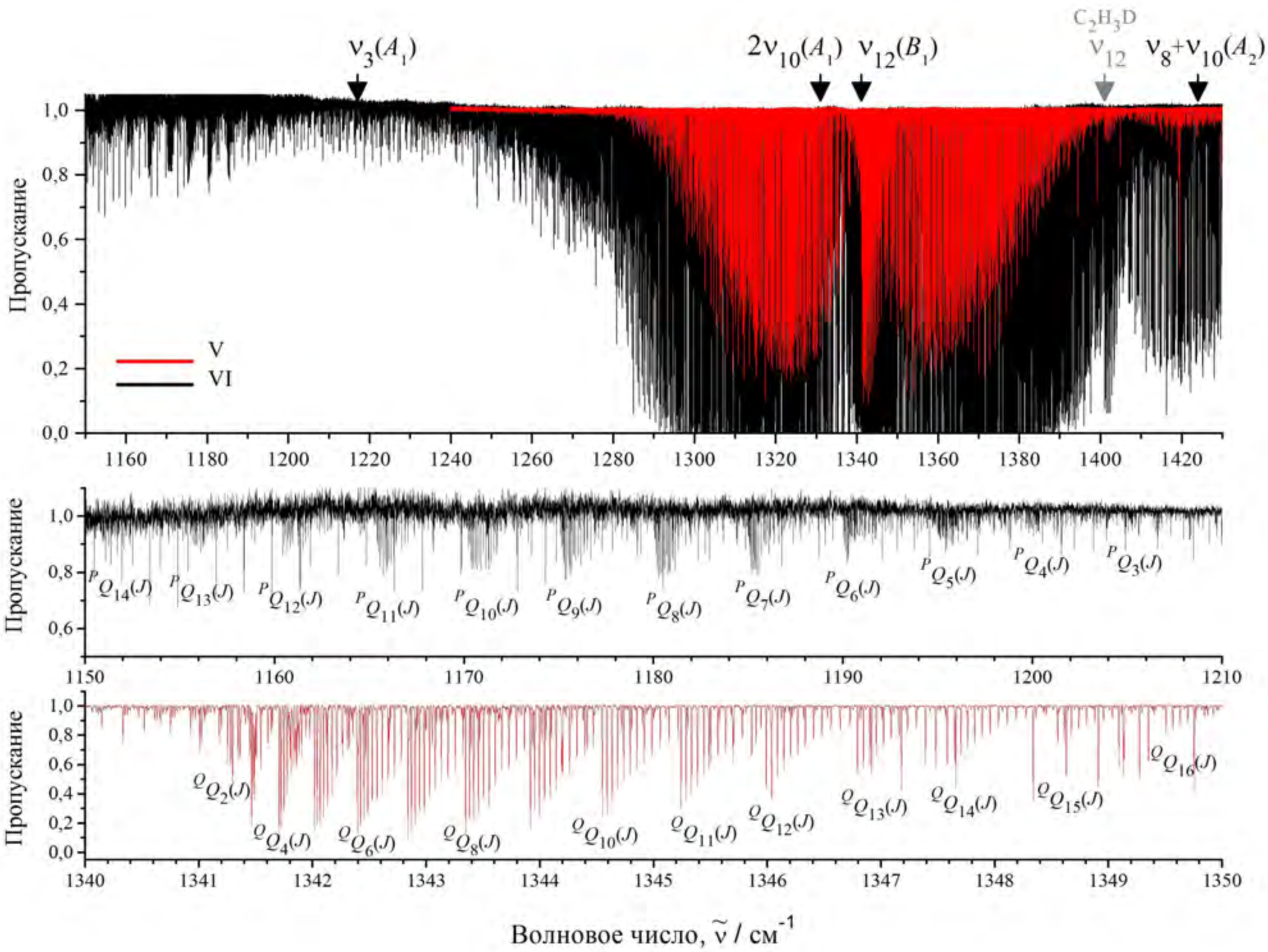

Рисунок 2.8. – Верхний ряд: обзорные спектры (V и VI) молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазоне полос ν_3, ν_{12}, и $2\nu_{10}$. Средний и нижний ряды рисунка соответствуют спектрам полос ν_3 и ν_{12}, соответственно.

Исследование вращательной структуры полос ν_3, ν_{12}, $2\nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$ проводилось дважды. В первой работе [45] был исследован экспериментально зарегистрированный ИК спектр высокого разрешения (номер IV). В указанном исследовании была проанализирована только вращательная структура колебательных полос ν_{12} и $2\nu_{10}$, а оставшиеся колебательные состояния были учтены как "темные" в процедуре варьирования параметров эффективного гамильтониана (см. формулу 2.1.1). Как уже было описано в параграфе 2.3, экспериментальная информация об энергетических переходах, полученная в ходе исследования экспериментально зарегистрированного спектра высокого разрешения полосы ν_{12}, была использована как исходные данные для решения обратной задачи с целью определения параметров основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$−цис. Данные параметры использовались в последующих исследованиях. Идентификация переходов между энергетическими колебательно-вращательными уровнями была осуществлена на основе метода КРОС.

При повторном исследовании диапазона 1150−1450 см$^{-1}$ необходимые для анализа спектров вращательные энергии основного состояния изначально были рассчитаны с помощью параметров, взятых из работы коллег [20] (они приведены в столбце 3 Таблицы 2.5). Причина, по которой были использованы параметры из работы коллег, заключается в том, что именно при исследовании полосы ν_3 (результаты представлены в качестве докладов на конференциях [56]-[57]) данные параметры показали результат лучше, чем параметры из нашей работы [45]. Следует ещё раз отметить, что полосы ν_3 и ν_{12} имеют разные типы переходов.

В результате анализа спектров V и VI было впервые определено 1666 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{макс}} = 30$ и $K_a^{\text{макс}} = 13$, относящихся к полосе ν_3 молекулы $C_2H_2D_2$−цис. В данной работе удалось идентифицировать 3836 переходов, относящихся к полосе ν_{12} (что почти в два раза больше, чем в упомянутых ранее исследованиях) с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{макс}} = 50$ и $K_a^{\text{макс}} = 21$ (для сравнения: 771 / 844 / 2013 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{макс}} = 31/31/45$ и $K_a^{\text{макс}} = 13$ / 13 / 19 в [58], [59], [45]). Для полосы $2\nu_{10}$ было определено 89 колебательно-вращательных переходов (в четыре раза больше, чем в нашей предыдущей работе [45]). К сожалению, только один верхний энергетический уровень, определенный из трех однозначно проинтерпретированных переходов $P-$, $Q-$ и $R-$ветвей (см. Рисунок 2.9), был определен для полосы $\nu_8 + \nu_{10}$, которая расположена достаточно далеко, чтобы ее можно было отличить от трех других полос ν_3, ν_{12}, $2\nu_{10}$ (см. стрелку на Рисунке 2.8).

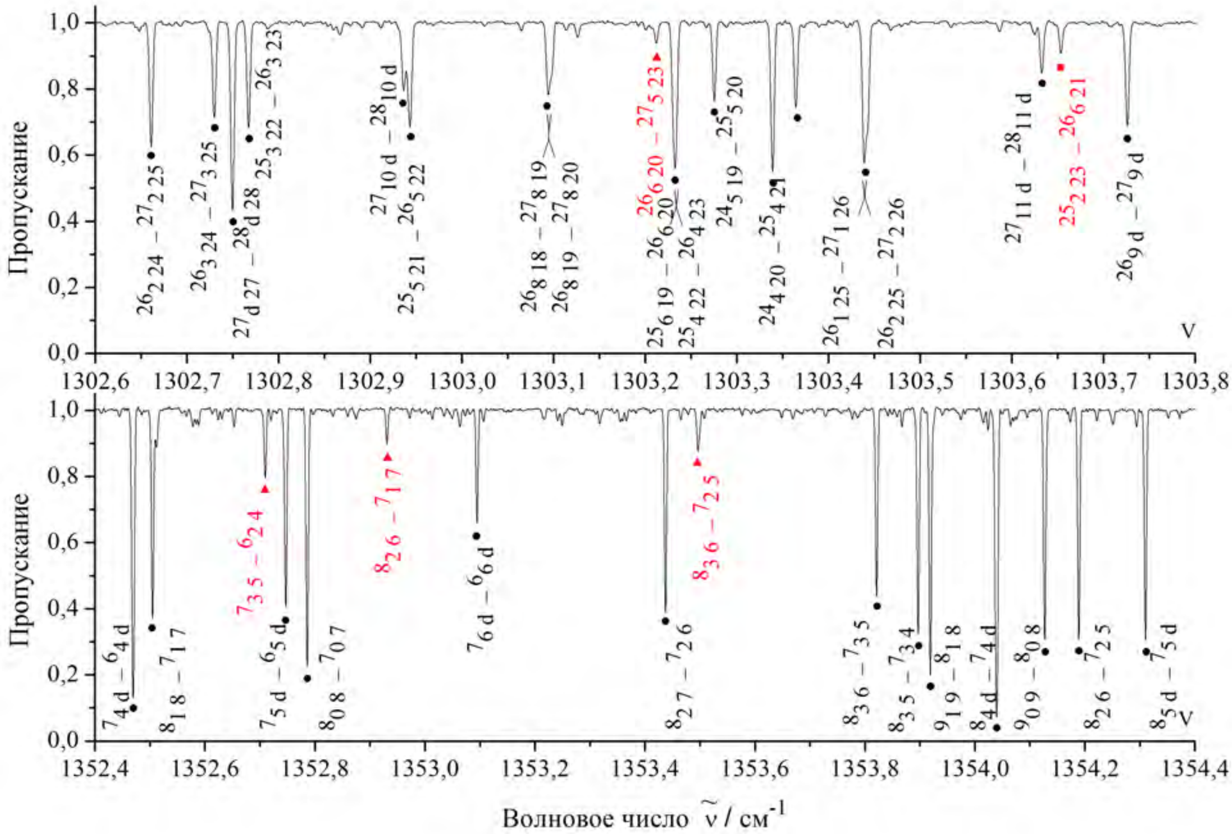

Рисунок 2.9. – Два фрагмента экспериментального спектра (V) молекулы $C_2H_2D_2$−цис в области P−ветви (верхняя часть) и R−ветви (нижняя часть), принадлежащих полосе ν_{12}. Линии, относящиеся к полосе ν_{12}, отмечены кругами. Треугольники и квадраты соответствуют переходам, относящимся к полосам $2\nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$, соответственно.

На Рисунке 2.10 отображена сложная картина Q−кластеров полосы ν_3, обусловленная наличием сильных резонансных взаимодействий с полосами ν_{12} и $2\nu_{10}$. Для корректного теоретического описания экспериментальных данных такой вращательной структуры необходимо учесть достаточно много параметров резонансных взаимодействий (формулы 2.1.4 и 2.1.5).

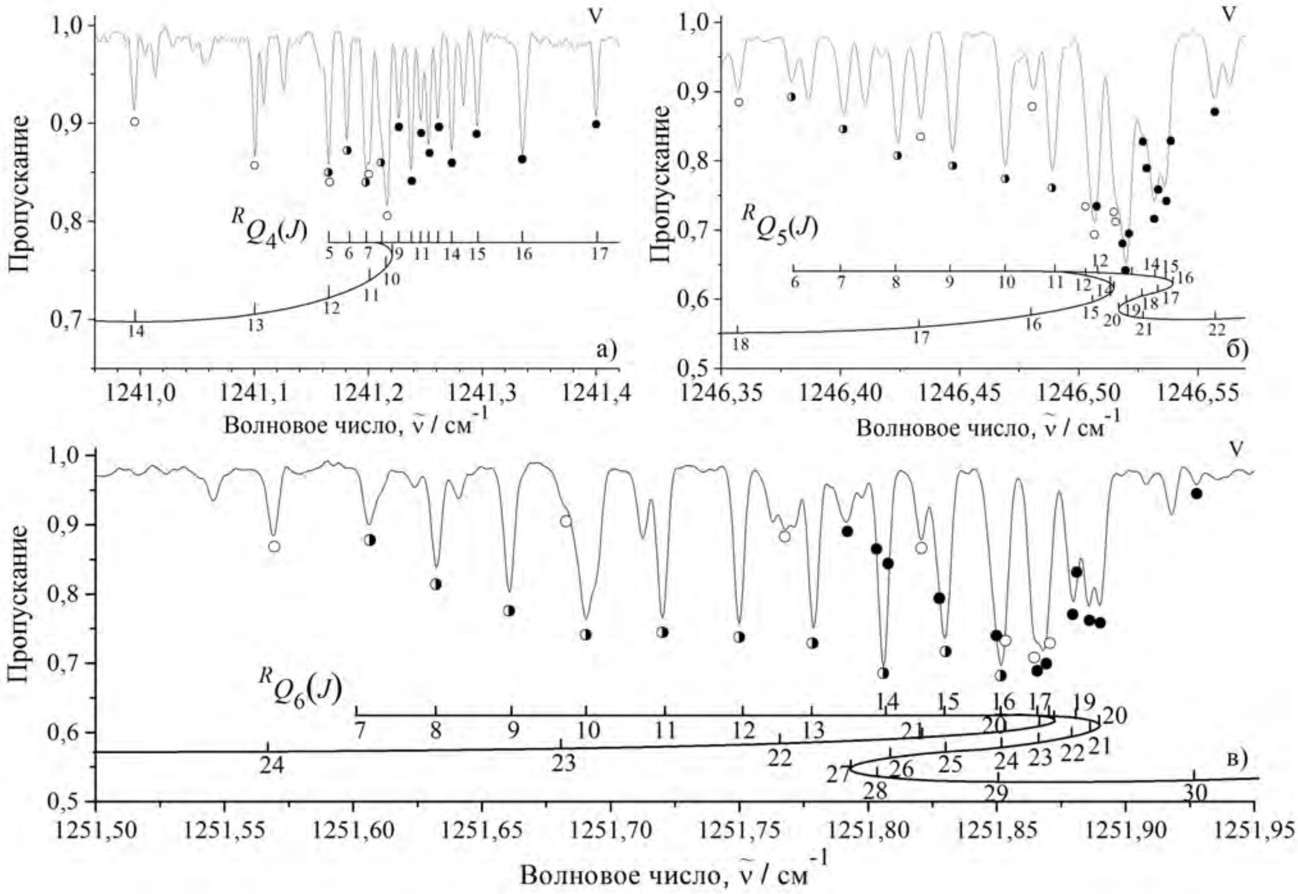

Рисунок 2.10. – Детализированный спектр высокого разрешения (VI) молекулы $C_2H_2D_2$–цис в области Q–ветви полосы ν_3. Наполовину закрашенные круги обозначают неразрешенные $^RQ_{K_a}(J)$–дублеты. Две компоненты разрешенных $^RQ_{K_a}(J)$–дублетов обозначены незакрашенными и черными кругами.

Заключительным этапом в исследовании вращательной структуры колебательных полос, находящихся в диапазоне 1150–1450 см$^{-1}$ являлось решение обратной спектроскопической задачи для четырех взаимодействующих состояний. Матрица размерностью 4×4 была составлена с учетом, что $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$, $|2\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$, $|3\rangle = (v_8 = v_{10} = 1, A_2)$, и $|4\rangle = (v_{12} = 1, B_1)$. Набор энергетических переходов был использован для определения значений энергий верхних уровней колебательных состояний $(v_3 = 1)$, $(v_{12} = 1)$, $(v_{10} = 2)$ и $(v_8 = v_{10} = 1)$ молекулы $C_2H_2D_2$–цис. Энергии верхних уровней в количестве 411, 1106, 28 и 1 были определены для колебательных состояний $(v_3 = 1)$, $(v_{12} = 1)$, $(v_{10} = 2)$ и $(v_8 = v_{10} = 1)$, соответственно. Вся статистическая информация по диапазону 1150–1450 см$^{-1}$ отображена в Таблице 2.9. Определенные колебательно-вращательные энергии для состояния $(v_{10} = 2)$ отображены в Таблице 2.10. Три перехода, которые однозначно определены для полосы $\nu_8+\nu_{10}$ и соответствуют одному верхнему энергетическому уровню, отображены в

Таблице 2.11. В Таблицах 2.12 и 2.13 приведены значения энергий для колебательных состояний ($v_3 = 1$) и ($v_{12} = 1$). Символ Δ – означает экспериментальную погрешность в определении энергии. Если верхнее значение энергии было определено из единственного определенного перехода, то в этом случае погрешность не приводится. Если сравнить значения энергии из Таблицы 2.12 с соответствующими значениями в таблице 4 из работы [45] можно заметить, что значения Δ начинают различаться при больших значениях квантовых чисел J и K_a. Это связано с тем, что в процедуре определения верхних энергий из положений экспериментальных линий в наших работах [45] и [50] использовались разные наборы параметров основного состояния.

Таблица 2.9. – Статистическая информация для диапазона 1150–1450 см$^{-1}$ молекулы $C_2H_2D_2$–цис

Полоса	Центр/см$^{-1}$	$J^{\text{макс}}$	$K_a^{\text{макс}}$	$N_{\text{пер}}$ [а)]	$N_{\text{ур}}$ [б)]	m_1 [в)]	m_2 [в)]	m_3 [в)]	d_{rms} [г)]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ν_{12} [16]	1341,1553	40	14	728					77,0
ν_{12} [58]	1341,15121	31	13	771					7,5
ν_{12} [59]	1341,15088	31	13	844					6,7
ν_{12} [45]	1341,14801	45	19	2013	807	68,9	19,3	11,8	2,21
$2\nu_{10}$[45]	1330,65906	27	6	22	10	50,0	20,0	30,0	3,66
ν_{12} [д)]	1341,15051	50	21	3836	1106	69,8	20,2	10,0	2,47
ν_3 [д)]	1217,88483	30	13	1666	411	56,7	32,4	10,9	2,78
$2\nu_{10}$ [д)]	1330,65088	35	7	89	28	32,1	32,1	35,7	3,88
$\nu_8 + \nu_{10}$ [д)]	1423,98620	25	2	3	1	100,0	0,0	0,0	0,00

[а)] $N_{\text{пер}}$ – количество переходов;

[б)] $N_{\text{ур}}$ – количество энергетических уровней;

[в)] Здесь $m_i = n_i/N_{\text{ур}}\times 100$ % ($i = 1, 2, 3$); n_1, n_2, и n_3 количество энергий верхних уровней, для которых разности $\delta = E^{\text{эксп}} - E^{\text{теор}}$ удовлетворяют условиям $\delta \leq 1 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, 1×10^{-4} см$^{-1}$ $< \delta \leq 3 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, и $\delta > 3 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, соответственно;

[г)] В 10^{-4} см$^{-1}$;

[д)] Данная работа.

Таблица 2.10. – Значения колебательно-вращательных энергий (в см$^{-1}$) для колебательного состояния ($v_{10} = 2$) молекулы $C_2H_2D_2$–цис $^{a)}$

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
	1		2	3	4		1		2	3	4
5	3	3	1375,9480	3	0	20	5	16	1708,3475	3	2
6	3	4	1384,9144	1	-1	21	5	17	1740,0522	3	0
7	2	5	1383,1109	1	2	22	5	18	1773,2129	3	-9
7	3	5	1395,4398	2	1	24	6	19	1871,6778	4	1
8	2	6	1395,4419	3	4	26	7	20	1979,7385	4	-5
8	3	6	1407,2407	4	1	27	6	21	1989,8947	1	1
9	2	7	1409,2794	3	-5	27	7	21	2020,4192	-	7
9	3	7	1420,7205	3	0	28	6	22	2031,1809	1	2
10	3	8	1435,6831	5	4	28	7	22	2062,9694	1	-2
14	4	11	1528,6350	4	3	29	6	23	2075,4016	3	5
15	4	12	1550,7643	3	3	30	7	23	2150,8908	5	-8
16	4	13	1574,8313	3	3	33	6	27	2268,5568	3	-3
18	5	14	1650,0093	5	-6	34	6	28	2320,9552	2	0
19	5	15	1678,7262	3	-5	35	6	29	2374,7518	2	2

$^{a)}$ Δ – экспериментальная погрешность для значений энергий, (10^{-4} см$^{-1}$); δ – разность между $E^{\text{эксп}} - E^{\text{теор}}$, ($10^{-4}$ см$^{-1}$).

Таблица 2.11. – Проинтерпретированные переходы для полосы $\nu_8 + \nu_{10}$ молекулы $C_2H_2D_2$–цис

Верхний			Нижний			Положение	Пропуск.	Верх. энергия	Ср. значение	$\delta^{a)}$
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	линии (см$^{-1}$)	в %	(см$^{-1}$)	(см$^{-1}$)	(10^{-4} см$^{-1}$)
	1			2		3	4	5	6	7
25	2	23	26	6	21	1303,6563	42,3	1934,8470	1934,8468	0
			25	6	19	1343,4090	55,9	1934,8465		
			24	6	19	1382,4711	51,3	1934,8468		

[a] $\delta = E^{эксп} - E^{теор}$ (в 10^{-4} см$^{-1}$) – разность между экспериментальными значениями из столбца 6 и теоретически рассчитанными с помощью параметров из таблиц 2.14 и 2.15.

Таблица 2.12. – Колебательно-вращательные энергии (в см$^{-1}$) для состояния ($v_3 = 1$) молекулы $C_2H_2D_2$–цис [a)]

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
	1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4
3	3	1	1250,1804	2	3	9	5	4	1350,9378	4	0	12	7	6	1462,9510	2	1
3	3	0	1250,1804	4	0	9	6	4	1379,1300	0	1	12	7	5	1462,9510	2	0
4	2	3	1243,4166	2	-2	9	6	3	1379,1300	0	1	12	8	5	1501,3620	2	0
4	3	2	1256,3000	2	2	9	7	3	1412,4568	2	-1	12	8	4	1501,3620	2	0
4	3	1	1256,3017	2	0	9	7	2	1412,4568	2	-1	12	9	4	1544,8888	3	0
4	4	1	1274,2729	3	3	9	8	2	1450,9028	1	1	12	9	3	1544,8888	3	0
4	4	0	1274,2729	3	3	9	8	1	1450,9028	1	1	12	10	3	1593,5157	2	1
5	2	3	1251,3382	5	-4	9	9	1	1494,4550	2	1	12	10	2	1593,5157	2	1
5	3	3	1263,9553	2	-1	9	9	0	1494,4550	2	1	12	11	2	1647,2284	3	2
5	3	2	1263,9638	2	0	10	2	9	1311,4158	2	-2	12	11	1	1647,2284	3	2
5	4	2	1281,9200	4	1	10	2	8	1314,9191		2	12	12	1	1706,0132	1	-1
5	4	1	1281,9200	4	0	10	3	8	1325,3408	2	1	12	12	0	1706,0132	1	-1
5	5	0	1305,0225	2	3	10	3	7	1325,8187	3	1	13	2	12	1365,1118	2	-4
5	5	1	1305,0225	2	3	10	4	7	1343,2652	2	1	13	2	11	1372,6574	1	1
6	2	5	1260,1344		1	10	5	6	1366,2667	2	2	13	3	11	1380,5727	4	-3
6	3	4	1273,1503	1	-1	10	5	5	1366,2671	2	0	13	3	10	1382,5066	0	-1
6	3	3	1273,1751	4	-3	10	6	5	1394,4379	2	1	13	4	10	1398,6862	0	1
6	4	3	1291,1032	2	1	10	6	4	1394,4379	2	1	13	4	9	1398,8694	3	2
6	4	2	1291,1037	7	2	10	7	4	1427,7518	2	0	13	5	9	1421,5477	3	1
6	5	2	1314,1969	1	2	10	7	3	1427,7518	2	0	13	5	8	1421,5559	1	0
6	5	1	1314,1969	1	2	10	8	3	1466,1889	2	0	13	6	8	1449,6117	6	0
6	6	0	1342,4231	1	0	10	8	2	1466,1889	2	0	13	6	7	1449,6117	6	-2
6	6	1	1342,4231	1	0	10	9	2	1509,7346	2	1	13	7	7	1482,8590	1	0
7	2	6	1270,7404		3	10	9	1	1509,7346	2	1	13	7	6	1482,8590	1	0
7	2	5	1271,8056	2	-1	10	10	1	1558,3760	3	1	13	8	6	1521,2516	1	-1
7	3	5	1283,8870		4	10	10	0	1558,3760	3	1	13	8	5	1521,2516	1	-1
7	3	4	1283,9486	1	0	11	2	10	1327,8856	4	-2	13	9	5	1564,7654	3	1
7	4	4	1301,8255	3	1	11	2	9	1332,5706	3	-4	13	9	4	1564,7654	3	1

Таблица 2.12 (продолжение)

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
	1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4
7	5	2	1324,9058	2	1	11	4	8	1360,1816	3	0	13	11	3	1667,0865	7	-2
7	6	2	1353,1247	1	1	11	4	7	1360,2316	4	-2	13	11	2	1667,0865	7	-2
7	6	1	1353,1247	1	1	11	5	7	1383,1419	3	-1	13	12	2	1725,8651	4	1
7	7	1	1386,4682	2	1	11	5	6	1383,1433	4	-2	13	12	1	1725,8651	4	1
7	7	0	1386,4682	2	1	11	6	6	1411,2855	3	-1	14	2	13	1385,8427		-2
8	2	7	1282,8304	1	1	11	6	5	1411,2855	3	-2	14	3	12	1402,0054	2	-2
8	2	6	1284,5211	2	-3	11	7	5	1444,5825	1	-1	14	3	11	1404,7848	3	1
8	3	6	1296,1648	3	0	11	7	4	1444,5825	1	-1	14	4	11	1420,2759	3	2
8	3	5	1296,2994	2	0	11	8	4	1483,0080	3	-2	14	4	10	1420,5973	4	3
8	4	5	1314,0908	2	2	11	8	3	1483,0080	3	-2	14	5	10	1443,0857	1	0
8	4	4	1314,0947	1	1	11	9	3	1526,5455	2	0	14	5	9	1443,1029	2	-2
8	5	4	1337,1517	2	0	11	9	2	1526,5455	2	0	14	6	9	1471,0961	4	2
8	5	3	1337,1517	2	-1	11	10	2	1575,1805	1	1	14	6	8	1471,0961	4	-3
8	6	3	1365,3596	2	0	11	10	1	1575,1805	1	1	14	7	8	1504,3087	4	-2
8	6	2	1365,3596	2	0	11	11	1	1628,9000	3	3	14	7	7	1504,3087	4	-2
8	7	1	1398,6961	1	0	11	11	0	1628,9000	3	3	14	8	7	1542,6788	2	0
8	7	2	1398,6961	1	0	12	2	11	1345,7888	3	-1	14	8	6	1542,6788	2	0
8	8	1	1437,1486	1	0	12	2	10	1351,8272	3	0	14	9	6	1586,1765	4	1
8	8	0	1437,1486	1	0	12	3	10	1360,6439	1	0	14	9	5	1586,1765	4	1
9	2	8	1296,3932	1	1	12	3	9	1361,9266	3	-1	14	10	5	1634,7809	1	-2
9	2	7	1298,8962	2	2	12	4	9	1378,6548	4	1	14	10	4	1634,7809	1	-2
9	3	7	1309,9837	2	-3	12	4	8	1378,7534	4	-2	14	11	4	1688,4759	2	3
9	3	6	1310,2482	2	1	12	5	8	1401,5676	2	-1	14	11	3	1688,4759	2	3
9	4	6	1327,9022	3	-4	12	5	7	1401,5713	3	-1	14	12	3	1747,2461	2	0
9	4	5	1327,9130	3	2	12	6	7	1429,6760	4	0	14	12	2	1747,2461	2	0
9	5	5	1350,9378	4	2	12	6	6	1429,6760	4	0	15	2	14	1407,9690	2	-1

[a] Δ – экспериментальная погрешность для значений энергии, измеряется в 10^{-4} см$^{-1}$; $\delta = E^{\text{эксп}} - E^{\text{теор}}$ (в 10^{-4} см$^{-1}$).

Таблица 2.13. – Колебательно-вращательные энергии (в см$^{-1}$) для состояния (v_{12} = 1) молекулы $C_2H_2D_2$–цис [a)]

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
	1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4
0	0	0	1341,1505		0	10	8	3	1591,0295	1	0	15	3	13	1548,3511	1	0
1	0	1	1342,6763	2	2	10	8	2	1591,0295	1	0	15	3	12	1552,3042	1	0
1	1	1	1345,1829	0	0	10	9	2	1634,9901	1	0	15	4	12	1567,0348	1	0
1	1	0	1345,3619		1	10	9	1	1634,9901	1	0	15	4	11	1567,5649	1	0
2	0	2	1345,7176	2	-1	10	10	1	1684,0904		-3	15	5	11	1590,0304	1	1
2	1	2	1348,0552	1	0	10	10	0	1684,0904		-3	15	5	10	1590,0640	1	0
2	1	1	1348,5920	0	0	11	0	11	1437,0697	1	0	15	6	10	1618,2537	7	6
2	2	1	1356,1116	0	0	11	1	11	1437,3093	1	0	15	6	9	1618,2537	7	-6
2	2	0	1356,1208	0	0	11	1	10	1448,3121	1	0	15	7	9	1651,7470	1	1
3	0	3	1350,2572	0	0	11	2	10	1451,1997	0	-1	15	7	8	1651,7470	1	1
3	1	3	1352,3582	1	1	11	2	9	1455,9446	2	-1	15	8	8	1690,4579	1	0
3	1	2	1353,4310	2	-1	11	3	9	1465,6887	1	0	15	8	7	1690,4579	1	0
3	2	2	1360,6855	0	0	11	3	8	1466,4871	1	0	15	9	7	1734,3499	1	-1
3	2	1	1360,7314	1	-1	11	4	8	1483,8226	2	1	15	9	6	1734,3499	1	-1
3	3	1	1373,6718	7	1	11	4	7	1483,8721	0	0	15	10	6	1783,3977	0	-1
3	3	0	1373,6718	7	-2	11	5	7	1507,0117	7	9	15	10	5	1783,3977	0	-1
4	0	4	1356,2679	0	0	11	5	6	1507,0117	7	-6	15	11	5	1837,5814	1	-1
4	1	4	1358,0852	1	0	11	6	6	1535,4298	2	0	15	11	4	1837,5814	1	-1
4	1	3	1359,8716	1	0	11	6	5	1535,4298	2	0	15	12	4	1896,8828	1	0
4	2	3	1366,7766	1	1	11	7	5	1569,0494	2	0	15	12	3	1896,8828	1	0
4	2	2	1366,9131	2	1	11	7	4	1569,0494	2	0	15	13	3	1961,2837	1	0
4	3	2	1379,7891		0	11	8	4	1607,8441	1	0	15	13	2	1961,2837	1	0
4	3	1	1379,7911	2	-1	11	8	3	1607,8441	1	0	15	14	2	2030,7662	1	0
4	4	1	1397,9393	1	1	11	9	3	1651,7960	1	-1	15	14	1	2030,7662	1	0
4	4	0	1397,9393	1	1	11	9	2	1651,7960	1	-1	15	15	1	2105,3119	2	0
5	0	5	1363,7168	0	0	11	10	2	1700,8900	1	0	15	15	0	2105,3119	2	0
5	1	5	1365,2291	0	0	11	10	1	1700,8900	1	0	16	0	16	1534,8816	1	0
5	1	4	1367,9019	1	-1	11	11	1	1755,1110	1	0	16	1	16	1534,9129	1	0

Таблица 2.13 (продолжение)

J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ	J	K_a	K_c	E	Δ	δ
	1		2	3	4		1		2	3	4		1		2	3	4
5	2	4	1374,3780	0	0	11	11	0	1755,1110	1	0	16	1	15	1554,0720	1	0
5	2	3	1374,6905	1	0	12	0	12	1453,9614	1	0	16	2	15	1554,8122	1	0
5	3	3	1387,4424	2	0	12	1	12	1454,1245	2	-1	16	2	14	1567,6170	1	-1
5	3	2	1387,4508	1	0	12	1	11	1466,7930	1	0	16	3	14	1572,7408	1	-1
5	4	2	1405,5844	1	1	12	2	11	1469,1055	1	-2	16	3	13	1577,9139	1	0
5	4	1	1405,5844	1	0	12	2	10	1475,2006	2	0	16	4	13	1591,7238	2	0
5	5	1	1428,9129	0	0	12	3	10	1484,0951	1	0	16	4	12	1592,5708	2	0
5	5	0	1428,9129	0	0	12	3	9	1485,3600	1	-1	16	5	12	1614,6883	1	0
6	0	6	1372,5694	1	1	12	4	9	1502,2898	1	0	16	5	11	1614,7516	2	0
6	1	6	1373,7819	0	0	12	4	8	1502,3875	1	0	16	6	11	1642,8377	8	3
6	1	5	1377,5080	0	0	12	5	8	1525,4315		2	16	6	10	1642,8402	2	0
6	2	5	1383,4820	1	0	12	5	7	1525,4348		-1	16	7	10	1676,2808	2	2
6	2	4	1384,0850	1	-1	12	6	7	1553,8152	2	1	16	7	9	1676,2808	2	1
6	3	4	1396,6344	1	1	12	6	6	1553,8152	2	0	16	8	9	1714,9583	1	0
6	3	3	1396,6592	1	0	12	7	6	1587,4128	1	1	16	8	8	1714,9583	1	0
6	4	3	1414,7650	3	2	12	7	5	1587,4128	1	1	16	9	8	1758,8267	1	0
6	4	2	1414,7650	3	-1	12	8	5	1626,1928	2	0	16	9	7	1758,8267	1	0
6	5	2	1438,0849	1	1	12	8	4	1626,1928	2	0	16	10	7	1807,8568	2	0
6	5	1	1438,0849	1	1	12	9	4	1670,1340	1	-1	16	10	6	1807,8568	2	0
6	6	1	1466,5862	1	0	12	9	3	1670,1340	1	-1	16	11	6	1862,0264	1	0
6	6	0	1466,5862	1	0	12	10	3	1719,2196	1	0	16	11	5	1862,0264	1	0
7	0	7	1382,7939	2	1	12	10	2	1719,2196	1	0	16	12	5	1921,3159	0	0
7	1	7	1383,7425	1	1	12	11	2	1773,4336	1	-1	16	12	4	1921,3159	0	0
7	1	6	1388,6701	1	-1	12	11	1	1773,4336	1	-1	16	13	4	1985,7066	1	0
7	2	6	1394,0794	0	-1	12	12	1	1832,7607	1	0	16	13	3	1985,7066	1	0
7	2	5	1395,0671	1	-1	12	12	0	1832,7607	1	0	16	14	3	2055,1802	2	1

[a] Δ – экспериментальная погрешность для значений энергии, измеряется в 10^{-4} см$^{-1}$; $\delta = E^{\text{эксп}} - E^{\text{теор}}$ (в 10^{-4} см$^{-1}$).

Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования были использованы в процедуре взвешенного варьирования на основе уравнений эффективного гамильтониана (2.1.1). Значения параметров, полученных из варьирования, представлены в таблице 2.14 в столбцах 3–6 и таблице 2.15 вместе с 1σ доверительным интервалом (последние цифры в скобках). Значения параметров, представленные без доверительного интервала, фиксированы соответствующими параметрами основного колебательного состояния. Среднеквадратичное отклонение в процедуре варьирования параметров составило $2{,}59\times10^{-4}$ см$^{-1}$, что соответствует погрешности эксперимента в определении положений линий. Для оценки и понимания сложной резонансной структуры спектра в диапазоне $1150-1450$ см$^{-1}$ можно обратить внимание на Рисунок 2.11, на котором отображена резонансная картина, а также можно вернуться к предыдущему рисунку 2.10, где показаны три небольшие части спектра высокого разрешения (номер VI) для 3-х кластеров $Q-$ветвей. Наличие сильных резонансных взаимодействий между колебательными состояниями приводит к очень сложной колебательно-вращательной структуре в исследуемой области и, как следствие, к достаточно большому числу параметров взаимодействия.

Для иллюстрирации корректности и точности анализа, в столбцах 4 таблиц 2.10, 2.12, 2.13, а также в столбце 7 таблицы 2.11 представлены разности между экспериментальными значениями энергий и значениями, рассчитанными с помощью параметров из таблиц 2.14 и 2.15. На рисунке 2.12 показаны экспериментально рассчитанные значения колебательных энергий и статистика варьирования для изученных четырех колебательных состояний.

Результаты проделанного исследования были опубликованы в работе [50].

Таблица 2.14. – Спектроскопические параметры исследуемых колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 1150–1450 $см^{-1}$) (в $см^{-1}$)

Параметр	Осн. состояние[a)]	$(v_3 = 1)$	$(v_{10} = 2)$	$(v_8 = v_{10} = 1)$	$(v_{12} = 1)$
1	2	3	4	5	6
E		1217,93111(38)	1330,6046(38)	1423,9862(80)	1341,150514(38)
A	3,32454048	3,3345410(814)	3,293817(82)	3,22159(93)	3,361940(83)
B	0,847826025	0,85190324(78)	0,836710(91)	0,82132(56)	0,85218598(78)
C	0,673768776	0,6741860(67)	0,670829(31)	0,673444(31)	0,6727340(84)
$\Delta_K \times 10^4$	0,488018	0,4684(22)	0,488018	0,488018	0,4987(49)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0,36660	0,3667(69)	0,36660	0,36660	0,3965(53)
$\Delta_J \times 10^5$	0,117637	0,12246(43)	0,117637	0,117637	0,12203(40)
$\delta_K \times 10^5$	0,64643	0,64643	0,64643	0,64643	0,64643
$\delta_J \times 10^6$	0,28801	0,3824(29)	0,28801	0,28801	0,2943(23)
$H_K \times 10^8$	0,3406	0,3406	0,3406	0,3406	0,3406
$H_{KJ} \times 10^9$	-0,3374	-0,3374	-0,3374	-0,3374	-0,3374
$H_J \times 10^{11}$	0,149	0,149	0,149	0,149	0,149
$h_{JK} \times 10^{10}$	0,464	0,464	0,464	0,464	0,464
$h_J \times 10^{12}$	0,605	0,605	0,605	0,605	0,605
$L_{KJJ} \times 10^{13}$	0,239	0,239	0,239	0,239	0,239

[a)] Воспроизведено из столбца 2 Таблицы 2.5.

Таблица 2.15. – Параметры резонансного взаимодействия в молекуле $C_2H_2D_2$–цис, полученные в результате варьирования (в $см^{-1}$)[a)]

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{1,2}F_0$	2,284(93)	${}^{1,2}F_K$	0,01128(80)	${}^{1,2}F_J \times 10^2$	0,1872(83)
${}^{1,2}F_{KK} \times 10^4$	0,668(65)	${}^{1,2}F_{KJ} \times 10^4$	-0,3106(77)	${}^{1,2}F_{JJ} \times 10^5$	-0,1023(74)
${}^{1,2}F_{KKK} \times 10^6$	-0,111(13)	${}^{1,2}F_{JK} \times 10^8$	0,586(72)	${}^{1,2}F_{xy} \times 10^2$	-0,3109(66)
${}^{1,2}F_{Kxy} \times 10^4$	0,1570(78)	${}^{1,2}F_{KKxy} \times 10^6$	-0,2973(82)	${}^{1,2}F_{KKKxy} \times 10^9$	0,801(39)
${}^{1,3}C^1_K \times 10^3$	0,477(66)				
$(2B\zeta^x)^{2,3}$	1,39(21)	${}^{2,3}C^1_K \times 10^3$	-0,397(62)	${}^{2,3}C^1_J \times 10^3$	-0,1309(18)
${}^{2,3}C^1_{KK} \times 10^4$	-0,3732(52)	${}^{2,3}C^1_{JK} \times 10^5$	0,1609(89)	${}^{2,3}C^1_{JJ} \times 10^7$	0,1972(85)
${}^{2,3}C^1_{KKK} \times 10^7$	0,5598(88)	${}^{2,3}C^1_{KKJ} \times 10^8$	0,460(33)	${}^{2,3}C^1_{KJJ} \times 10^9$	-0,696(32)
${}^{2,3}C^2$	0,0149(47)	${}^{2,3}C^2_K \times 10^3$	0,1114(25)	${}^{2,3}C^2_J \times 10^4$	-0,2194(96)
${}^{2,3}C^2_{KK} \times 10^6$	0,371(31)	${}^{2,3}C^2_{JJ} \times 10^8$	0,358(39)	${}^{2,3}C^2_{KKK} \times 10^8$	-0,1398(38)
${}^{2,3}C^2_{KKJ} \times 10^9$	0,1385(96)	${}^{2,3}C^2_{KJJ} \times 10^{10}$	-0,1755(95)		
$(2C\zeta^y)^{1,4}$	0,203(13)	${}^{1,4}C^1_K \times 10^3$	0,353(20)	${}^{1,4}C^1_J \times 10^4$	0,1672(17)
${}^{1,4}C^1_{KK} \times 10^6$	-0,626(96)	${}^{1,4}C^1_{KKK} \times 10^8$	0,475(29)	${}^{1,4}C^1_{KKJ} \times 10^9$	-0,9617(49)
${}^{1,4}C^2_K \times 10^5$	0,792(65)	${}^{1,4}C^2_J \times 10^5$	0,427(20)	${}^{1,4}C^2_{KJ} \times 10^7$	-0,1421(71)
${}^{1,4}C^2_{JJ} \times 10^8$	-0,1034(64)	${}^{1,4}C^2_{KKJ} \times 10^{10}$	0,3684(25)		
$(2C\zeta^y)^{2,4}$	0,042672(86)	${}^{2,4}C^1_K \times 10^3$	0,1960(86)	${}^{2,4}C^1_J \times 10^4$	-0,1053(45)
${}^{2,4}C^1_{KK} \times 10^5$	-0,4042(92)	${}^{2,4}C^1_{KJ} \times 10^6$	0,1075(78)	${}^{2,4}C^1_{KKK} \times 10^8$	-0,519(60)
${}^{2,4}C^1_{KKJ} \times 10^8$	0,1728(69)	${}^{2,4}C^1_{KJJ} \times 10^{10}$	-0,631(31)	${}^{2,4}C^2 \times 10^2$	0,359(15)
${}^{2,4}C^2_K \times 10^5$	0,512(64)	${}^{2,4}C^2_J \times 10^5$	0,1861(83)	${}^{2,4}C^2_{KK} \times 10^6$	-0,1009(48)
${}^{2,4}C^2_{JJ} \times 10^8$	-0,1003(39)	${}^{2,4}C^2_{KKK} \times 10^{10}$	0,298(74)	${}^{2,4}C^2_{KJJ} \times 10^{11}$	0,154(22)
$(2A\zeta^z)^{3,4}$	-0,4766(77)	${}^{3,4}C^1_K \times 10^4$	-0,547(82)	${}^{3,4}C^1_J \times 10^4$	-0,721(57)
${}^{3,4}C^1_{KK} \times 10^6$	0,417(23)	${}^{3,4}C^1_{JJ} \times 10^7$	0,530(20)	${}^{3,4}C^2 \times 10^3$	0,637(23)
${}^{3,4}C^2_K \times 10^4$	-0,1356(61)	${}^{3,4}C^2_J \times 10^6$	0,193(20)	${}^{3,4}C^2_{KK} \times 10^7$	0,510(21)

[a)] Значения в скобках – 1σ доверительный интервал.

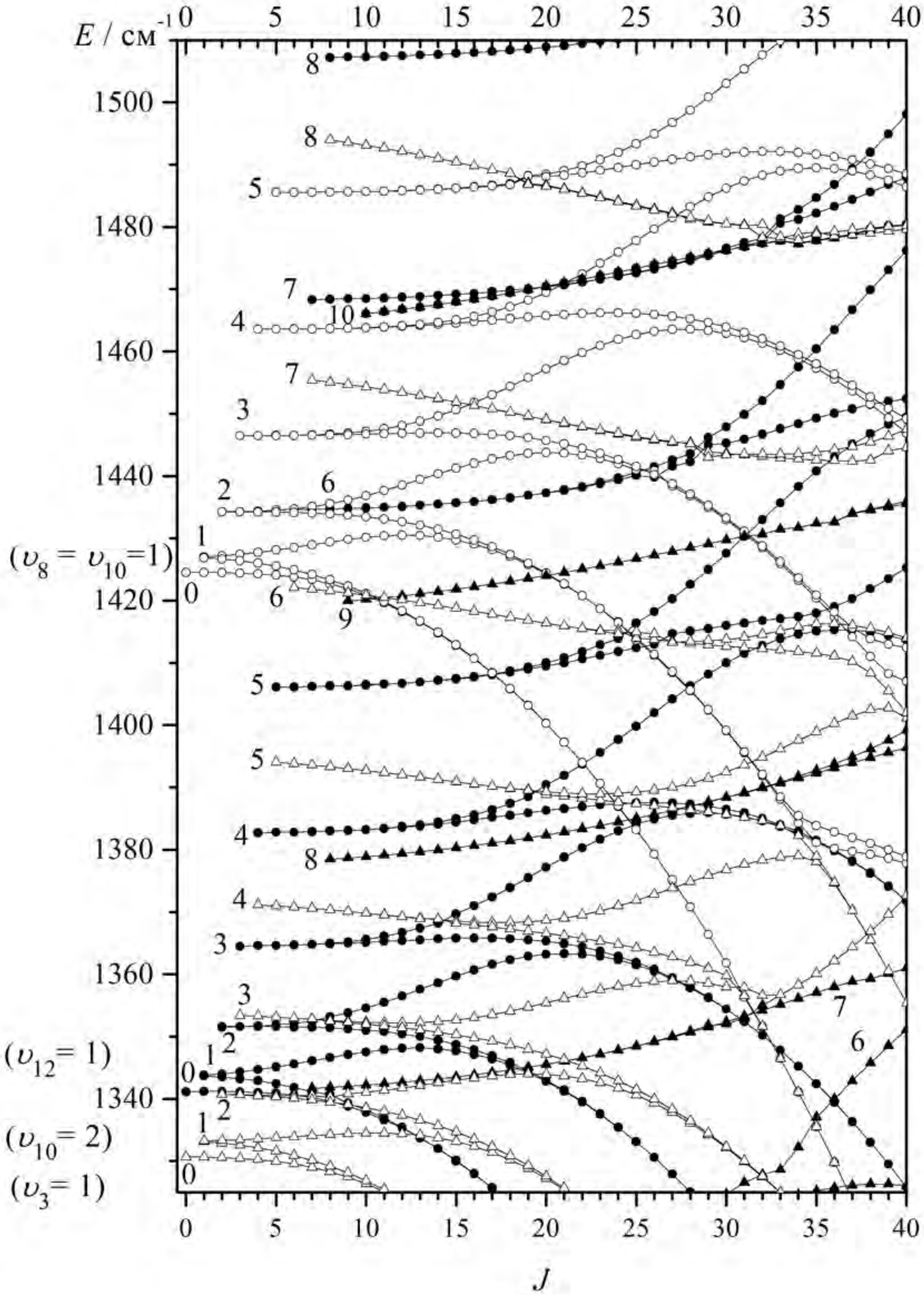

Рисунок 2.11. – Фрагмент колебательно-вращательных энергетических уровней колебательных состояний ($v_{12} = 1$), ($v_{10} = 2$), ($v_3 = 1$) и ($v_8 = v_{10} = 1$). Энергии были рассчитаны с помощью параметров, представленных в таблицах 2.14-2.15. Чтобы уменьшить наклон кривой, энергии были редуцированы на величину $\frac{B_{\rm gr}+C_{\rm gr}}{2}J(J+1)$. Уровни, соответствующие колебательным состояниям ($v_{12} = 1$), ($v_{10} = 2$), ($v_8 = v_{10} = 1$) и ($v_3 = 1$), отмечены черными треугольниками, открытыми кругами, черными кругами и черными квадратами, соответственно. Числами 1, 2, ..., отмечены с левой стороны рисунка квантовые числа K_a, принадлежащие колебательным состояниям.

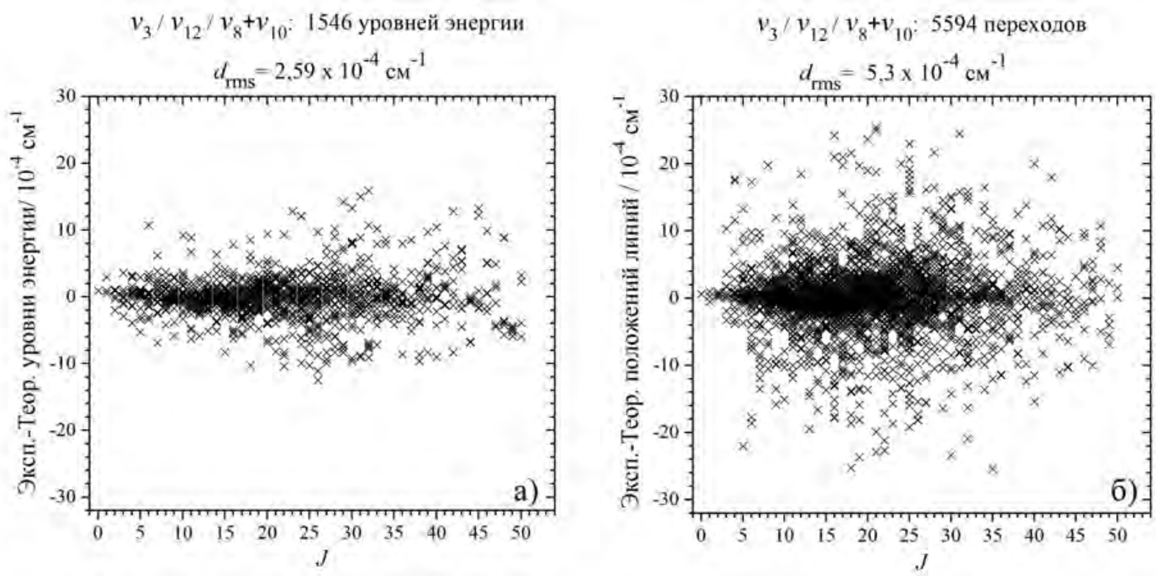

Рисунок 2.12. – Экспериментальные минус теоретически рассчитанные значения: а) энергетических уровней; б) положений линий, включая информацию для исследуемых полос молекулы $C_2H_2D_2$−цис.

Следует отметить, что в данном исследовании, были рассмотрены только четыре наиболее близко расположенных колебательных полосы. В действительности колебательная структура молекулы $C_2H_2D_2$−цис выглядит как «квазиконтинум» уже для исследуемой области. Это означает, что при высоких значениях J/K_a колебательно-вращательные состояния могут быть возмущены случайными резонансными взаимодействиями с некоторыми из неучтенных колебательных состояний.

После того, как была решена энергетическая задача для диапазона 1150–1450 см$^{-1}$, следующим шагом стало проведение исследований абсолютных интенсивностей спектральных линий, принадлежащих полосам ν_3 и ν_{12}. Результатам, полученным в данном исследовании, посвящены следующие 3 параграфа.

2.6. Определение парциального давления молекулы $C_2H_2D_2$−цис в образце

Как можно заметить на обзорных спектрах VIII и IX, отображенных на Рисунке 2.13, полоса ν_{12} имеет три четко выраженные ветви с центром около 1341 см$^{-1}$. В то же время в спектре XII видны только Q− и P−ветви полосы ν_3, а R−ветвь этой полосы полностью перекрываются значительно более сильной полосой ν_{12}. Небольшое количество молекулы C_2H_3D (при 1400 см$^{-1}$ и выше) и N_2O (при 1240−1280 см$^{-1}$) также можно увидеть в более сильном спектре XII.

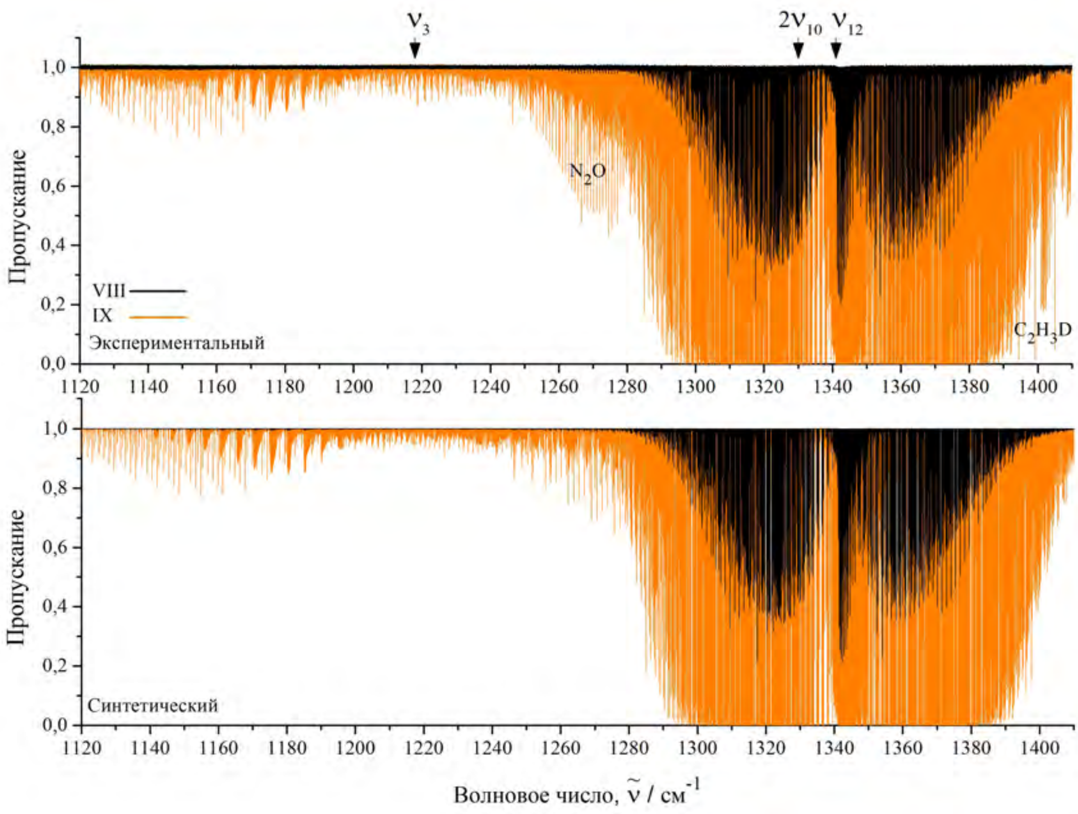

Рисунок 2.13. – Обзорные спектры высокого разрешения (VIII — черный и IX — оранжевый) молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазоне полос ν_3 и ν_{12}. Нижний ряд отображает синтетический (теоретически рассчитанный) спектр.

Из-за присутствия в образце некоторого количества различных молекулярных соединений (C_2H_3D, N_2O, C_2H_4, H_2O, HDO и CO_2; последние четыре не видны на Рисунке 2.13), был проведен специальный анализ с целью определения парциального давления $C_2H_2D_2$−цис в использованном образце. Оценка содержаний всех шести компонентов (C_2H_3D, N_2O, C_2H_4, H_2O, HDO и CO_2) была сделана на основе процедуры, описанной в работе [60]. Необходимая начальная информация об абсолютных интенсивностях соответствующих линий N_2O, C_2H_4, H_2O, HDO и CO_2 была взята из базы данных HITRAN [43]. Содержание C_2H_3D оценивали в соответствии с уравнениями (1),(7) и данными из Таблицы 6, опубликоваввнной в работе [60]. При этом необходимая начальная информация о параметрах эффективных дипольных моментов полос ν_{12} ($^{(v_{12})}\mu_{z1} = 0,053575 \pm 0,000027$ Д), ν_{10} ($^{(v_{10})}\mu_{x1} = -0,00558 \pm 0,00025$ Д), ν_{11}, и ν_9 молекулы C_2H_4 взяты из работ [61], [62], [63] (в последнем случае значения эффективного дипольного момента $^{(v_{11})}\mu_{z1} = 0,0418 \pm 0,0010$ Д и $^{(v_9)}\mu_{x1} = 0,0558 \pm 0,0010$ Д для полос ν_{11} и ν_9 молекулы C_2H_4, соответственно, были оценены на основе экспериментальных значений интенсивностей 20 переходов со значением квантового числа $J \leq 3$ и различными значениями квантового числа K_a). Результат оценки процентного содержания C_2H_3D, N_2O,

C_2H_4, H_2O, HDO и CO_2 в образце показан в Таблице 2.16. Как следует из Таблицы 2.16, содержание $C_2H_2D_2$−цис в образце VIII оценено в 97,00%, а в образце IX в 94,75% и, как следствие, парциальное давление оценено как 188,06 Па для спектра VIII и 379,00 Па для спектра IX.

Значения основных параметров эффективного дипольного момента ${}^{(v_{12})}\mu_{z1}$ и ${}^{(v_3)}\mu_{x1}$ полос ν_{12} и ν_3, обсуждаемых в настоящей главе, также были предсказаны с использованием формул (1), (7) и данных из Таблицы 6 работы [60], а также упомянутые выше значения дипольного момента "материнской" молекулы C_2H_4 (${}^{(v_{11})}\mu_{z1} = (-0,0418 \pm 0,0010)$ Д и ${}^{(v_9)}\mu_{x1} = (0,0558 \pm 0,0010)$ Д). Предсказанные значения: ${}^{(v_{12})}\mu_{z1} = (0,0439 \pm 0,0001)$ Д для полосы ν_{12} и ${}^{(v_3)}\mu_{x1} = (0,0003 \pm 0,0002)$ Д для полосы ν_3.

Таблица 2.16. – Оценка парциального давления различных молекулярных соединений в образце, используемом при регистрации спектров (XI и XII)

Соединение	Процентное содержание (VIII)[а)]	Давление (VIII)[б)], в Па	Процентное содержание (IX)[а)]	Давление (IX)[б)], в Па
	1	2	3	4
H_2O	0,25	0,50	1,35	5,40
HDO		0,06	0,03	0,12
N_2O	0,03	0,06	0,03	0,12
C_2H_4	0,28	0,56	0,32	1,28
C_2H_3D	2,29	4,52	3,32	13,28
$C_2H_2D_2$−цис	97,15	194,30	94,95	379,80

[а)] Значения процентных содержаний различных молекулярных соединений в образце при регистрации спектра VIII и спектра IX;

[б)] Парциальные давления различных молекулярных соединений в образце при регистрации спектров VIII и IX.

2.7. Исследование абсолютных интенсивностей полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$−цис

Экспериментальное исследование абсолютных интенсивностей заключается в правильной аппроксимации теоретическим профилем экспериментальных контуров спектральных линий и дальнейшее описание им каждой линии. В данном исследовании для обработки контура линии использовался профиль Армана-Тран, который в отличии от профиля Фойгта (свёртка профилей Лоренца и Доплера), учитывает зависимость параметров контура линии от изменения скоростей молекул при столкновениях [64]. Правильный выбор профиля обеспечивает высокую точность в определении интенсивностей линий, которые в дальнейшем будут использованы в качестве исходных данных в процедуре варьирования параметров эффективного дипольного момента.

В профиле Армана-Тран заложены 7 параметров ($\varGamma_D$, $\varGamma_0$, $\varGamma_2$, $\varDelta_0$, $\varDelta_2$, η и ν_{vc}), четыре из которых учитывают зависимости контура линии от скорости релаксации ($\varGamma_0$, $\varGamma_2$, $\varDelta_0$ и $\varDelta_2$). Параметры $\varGamma_0$ и $\varGamma_2$ ответственны за уширение линии, а параметры $\varDelta_0$ и $\varDelta_2$ учитывают сдвиг линии. Параметры с индексом 0 являются средними значениями скоростей релаксации, а параметры с индексом 2 являются квадратичными членами, описывающими скоростную зависимость релаксации. Параметр η учитывает частичную связь между скоростью и изменением вращательного состояния вследствие столкновений. Если положить равными нулю данные 5 параметров, то таким образом профиль Армана-Тран перейдет в профиль Фойгта.

В данном исследовании варьировались параметры $\varGamma_0$, $\varDelta_2$, ν_{vc} и абсолютные интенсивности линий; положения линий ν_0 фиксировались значениями, полученными в диссертационной работе и опубликованные в статье [50], доплеровский параметр $\varGamma_D$ рассчитывался стандартным образом). Аппаратная функция $S_I(\nu)$ учитывалась в соответствии с прямоугольной функцией аподизации:

$$S_I(\nu) \simeq \left[\Omega_{\max}\frac{2\pi}{\nu_0\Omega_{\max}}\Pi\left(\frac{2\pi\nu}{\nu_0\Omega_{\max}}\right)\right] \otimes 2d_{\text{MOPD}}sinc(2\nu d_{\text{MOPD}}). \qquad (2.7.1)$$

На первом этапе анализа были определены абсолютные интенсивности S_ν^N(T=296,7 K) с помощью аппроксимации профилем Армана-Тран контуров тридцати линий (переходов) сильной полосы ν_{12}. В этом случае (в соответствии с методом, представленном в работе [60]) использовалось предположение о 100%-ном содержании $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$−цис в образце. На втором этапе (следуя рекомендациям из той же работы [60]) провели сравнение этих тридцати экспериментальных значений интенсивностей линий с соответствующими значениями интенсивностей тех же тридцати линий, но рассчитанных на основе теоретически предсказанного значения основного параметра эффективного дипольного момента (${}^{(v_{12})}\mu_{z1} = 0{,}0448$ Д) по формуле 1.5.3, приведенной в параграфе 1.5, и получили тридцать соотношений ${}^{\text{эксп}}S_\nu^N/{}^{\text{теор}}S_\nu^N$. Затем, используя соотношение

$$\frac{P_{(\text{парц})}}{P_{(\text{образец})}} = \frac{{}^{(\text{эксп})}S_\nu^N}{{}^{(\text{теор})}S_\nu^N} = \text{Процентное содержание}, \qquad (2.7.2)$$

(где $P_{(\text{образец})}$ и $P_{(\text{парц})}$ обозначают полное давление образца и парциальное давление $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$−цис) пришли к следующему результату: процентное содержание $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$−цис в исследуемом образце оценивается как 97,00 $\pm 0,32\%$. Это значение достаточно корректно коррелирует со значением 97,15%, которое было независимо от теории получено и представлено в последней строке Таблицы 2.16. Одна из наиболее вероятных причин такой небольшой разницы может заключаться в наличии малого количества тех или иных неучтенных составляющих в образце. По этой причине в дальнейшем анализе использовалось значение 97,00 $\pm 0,32\%$ в качестве содержания $C_2H_2D_2$—цис в использованном образце.

На заключительном этапе анализа были получены абсолютные интенсивности 1515 переходов (1046 линий) полосы ν_{12} и 408 переходов (203 линии) полосы ν_3 молекулы $C_2H_2D_2$—цис путем аппроксимации контуров их линий с помощью профиля Армана-Тран. Результаты представлены в столбце 4 Приложения I вместе с их экспериментальными погрешностями (последние указаны в скобках). Чтобы проиллюстрировать качество анализа, на Рисунке 2.14 и Рисунке 2.15 показаны примеры аппроксимации контуров линий, на основании которых были определены интенсивности линий.

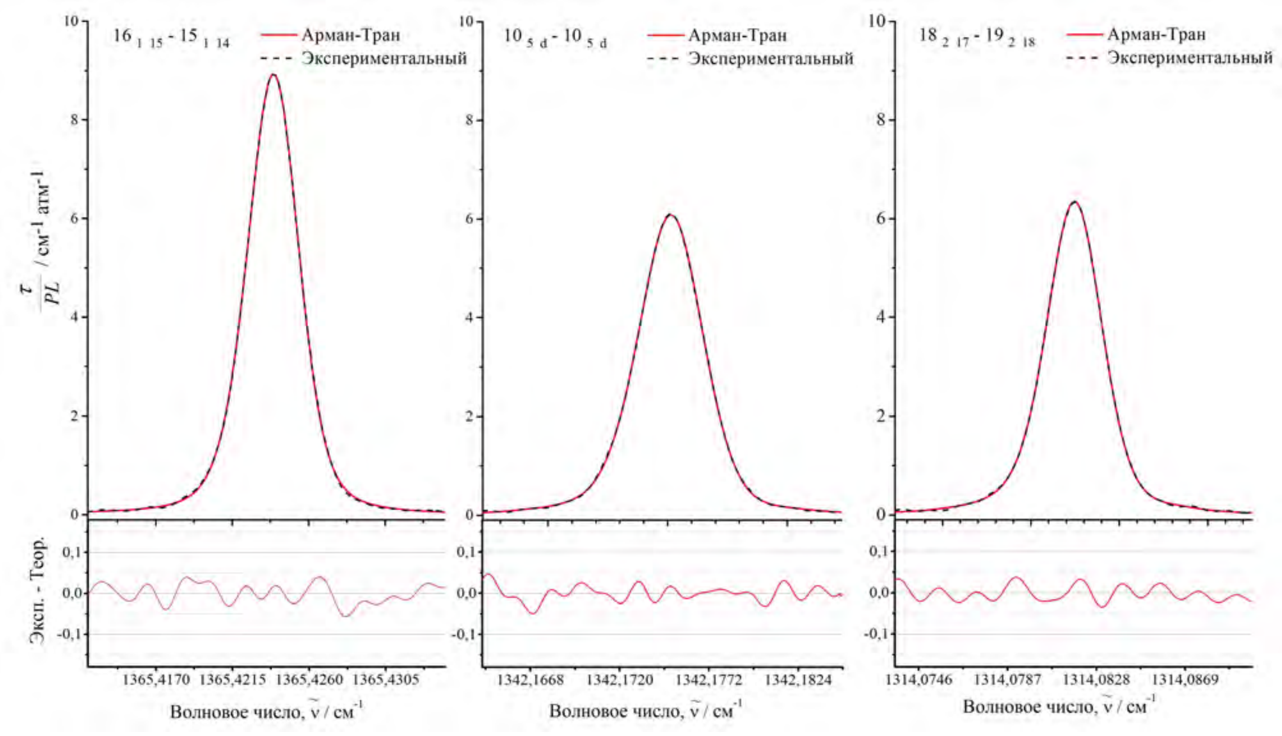

Рисунок 2.14. – Экспериментальные контуры линий, соответствующих переходам (16 1 15)–(15 1 14), (10 5 d)–(10 5 d) и (18 2 17)–(19 2 18) (спектр VIII) полосы ν_{12}. Варьирование экспериментальных контуров линий для указанных переходов было проделано с использованием профиля Армана-Тран. Сплошной и пунктирной линиями отображены экспериментальные и теоретически рассчитанные значения $\tau(\tilde{\nu})$. В нижней части рисунка приведена разность экспериментальных и теоретически рассчитанных значений невязок.

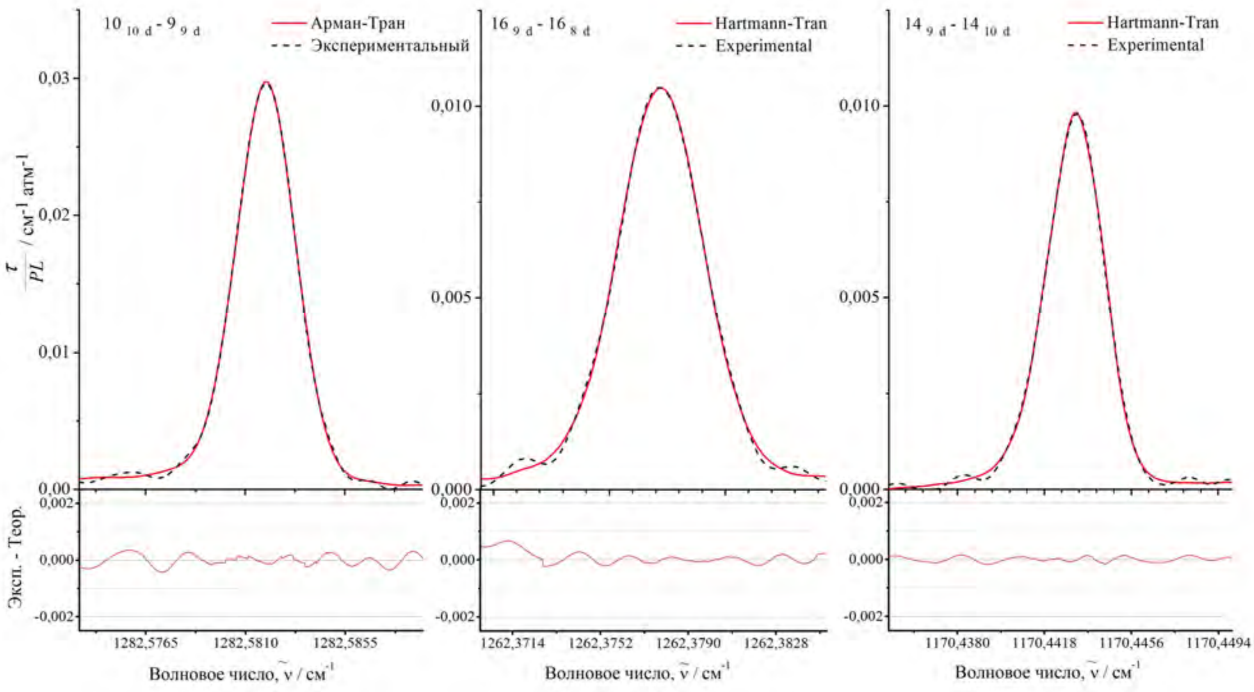

Рисунок 2.15. – Экспериментальные контуры линий, соответствующих переходам (10 10 d)–(9 9 d), (16 9 d)–(16 8 d) и (14 9 d)–(14 10 d) (спектр IX) полосы ν_3. Варьирование экспериментальных контуров линий для указанных переходов было проделано с использованием профиля Армана-Тран. Сплошной и пунктирной линиями отображены экспериментальные и теоретически рассчитанные значения $\tau(\tilde{\nu})$. В нижней части рисунка приведена разность экспериментальных и теоретически рассчитанных значений невязок.

2.8. Определение параметров эффективных дипольных моментов полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$–цис

Полученные из экспериментальных данных 1515 (для полосы ν_{12}) и 408 (для полосы ν_3) интенсивности для переходов молекулы $C_2H_2D_2$–цис использовались в качестве исходной информации в процедуре взвешенного варьирования (в данной работе начальные значения для слабой полосы ν_3 были взяты с весом 1/100 по сравнению с весами переходов полосы ν_{12}) с целью определения значений параметров эффективных дипольных моментов этих двух полос.

Значение $Z(T)$ в уравнении 1.5.3 – это статистическая сумма, которая в нашем случае для молекулы $C_2H_2D_2$–цис была рассчитана и равняется значению Z(296,7)=76222,9.

Абсолютные интенсивности 1923 переходов, отображенные в столбце 4 Приложения I, использованные в процедуре варьирования, позволили определить десять параметров эффективных дипольных моментов (шесть параметров для полосы ν_{12} и четыре параметра для полосы ν_3; результаты представлены в столбце 3 Таблицы 2.17 вместе с их статистическими доверительными интервалами 1σ, которые отображены в скобках). Полученный набор из шести параметров эффективного дипольного момента позволил воспроизвести значения 1046 исходных интенсивностей линий (1515 интенсивностей переходов) полосы ν_{12} ($J^{\text{макс}} = 41$ и $K_{\text{a}}^{\text{макс}} = 18$) с $d_{\text{rms}} = 3,11\%$. В данном случае значение d_{rms} определялось по формуле

$$d_{\text{rms}} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_i \left(100 \times \frac{^{(\text{эксп})}S^N_{\nu_i} - {}^{(\text{теор})}S^N_{\nu_i}}{^{(\text{эксп})}S^N_{\nu_i}} \right)^2 \right\}^{1/2}, \tag{2.8.1}$$

где $n = 1046$ – количество интенсивностей линий, использованных при варьировании. Поскольку полоса ν_3 значительно слабее по сравнению с полосой ν_{12}, экспериментальные погрешности интенсивностей линий полосы ν_3 хуже по сравнению с аналогичными погрешностями интенсивностей линий полосы ν_3. По этой причине четыре параметра эффективного дипольного момента полосы ν_3, полученные в результате варьирования, воспроизводят 203 исходные интенсивности линий (408 интенсивностей переходов) полосы ν_3 ($J^{\text{макс}} = 26$ и $K_{\text{a}}^{\text{макс}} = 13$) со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 7,61\%$.

Следует отметить также тот факт, что значение $0,0439 \pm 0,0001$ Д для основного параметра эффективного дипольного момента $^{(v_{12})}\mu_{z1}$ полосы ν_{12}, которое было теоретически предсказано на основе метода из работы [60], совпадает с соответствующим значением $^{(v_{12})}\mu_{z1} = 0,043828 \pm 0,000036$ Д, полученым из анализа экспериментальных данных) с точностью лучше $0,02\%$.

Таблица 2.17. – Параметры эффективного дипольного момента для полос ν_{12} и ν_3 молекулы $C_2H_2D_2$−цис (в Дебаях)[а)б)]

Оператор	Параметр	Значение
1	2	3
k_{Zz}	$^{(v_{12})}\mu_{z1}$	0,043828(36)
$\{k_{Zz}, J^2\}$	$^{(v_{12})}\mu_{z2}/10^{-6}$	0,131(35)
$\{k_{Zz}, J_z^2\}$	$^{(v_{12})}\mu_{z3}/10^{-5}$	0,156(21)
$\frac{1}{2}\left[\{k_{Zx}, iJ_y\} - \{ik_{Zy}, J_x\}\right]$	$^{(v_{12})}\mu_{z4}/10^{-3}$	-0,23628(96)
$\frac{1}{2}\left[\{k_{Zx}, J_xJ_z + J_zJ_x\} - \{ik_{Zy}, i\left(J_yJ_z + J_zJ_y\right)\}\right]$	$^{(v_{12})}\mu_{z5}/10^{-5}$	0,2583(97)
$\frac{1}{2}\left[\{k_{Zx}, iJ_y\} + \{ik_{Zy}, J_x\}\right]$	$^{(v_{12})}\mu_{z6}/10^{-3}$	0,2019(29)
k_{Zx}	$^{(v_3)}\mu_{x1}/10^{-3}$	-0,175(19)
$\{ik_{Zy}, J_z\}$	$^{(v_3)}\mu_{x4}/10^{-3}$	-0,3489(13)
$\{k_{Zz}, iJ_y\}$	$^{(v_3)}\mu_{x5}/10^{-4}$	-0,556(15)
$\{k_{Zz}, J_xJ_z + J_zJ_x\}$	$^{(v_3)}\mu_{x6}/10^{-5}$	0,2485(89)

[а)] В таблице 2.17, $\{A, B\} = AB + BA$, и $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$;

[б)] Значения в скобках $-$ 1σ доверительный интервал.

Для иллюстрации качества полученных результатов в столбце 4 Приложения I представлены значения разностей (в процентах)

$$\delta_\nu^S = 100 \times \left(\frac{^{(\text{эксп})}S_{\nu_i}^N - {}^{(\text{теор})}S_{\nu_i}^N}{^{(\text{эксп})}S_{\nu_i}^N} \right) \qquad (2.8.2)$$

между экспериментальными интенсивностями линий и теоретически рассчитанными с параметрами из Таблицы 2.17 (см. также Рисунок 2.19, где показаны невязка варьирования интенсивностей линий как функция квантового числа J). В нижних рядах на рисунках 2.16-2.18 представлены смоделированные спектры, построенные на основе эффективных параметров гамильтониана, представленных в параграфе 2.5 и параметров эффективного дипольного момента из таблицы 2.17 настоящей главы. На рисунках можно заметить хорошее соотношение между экспериментальными и синтетическими спектрами.

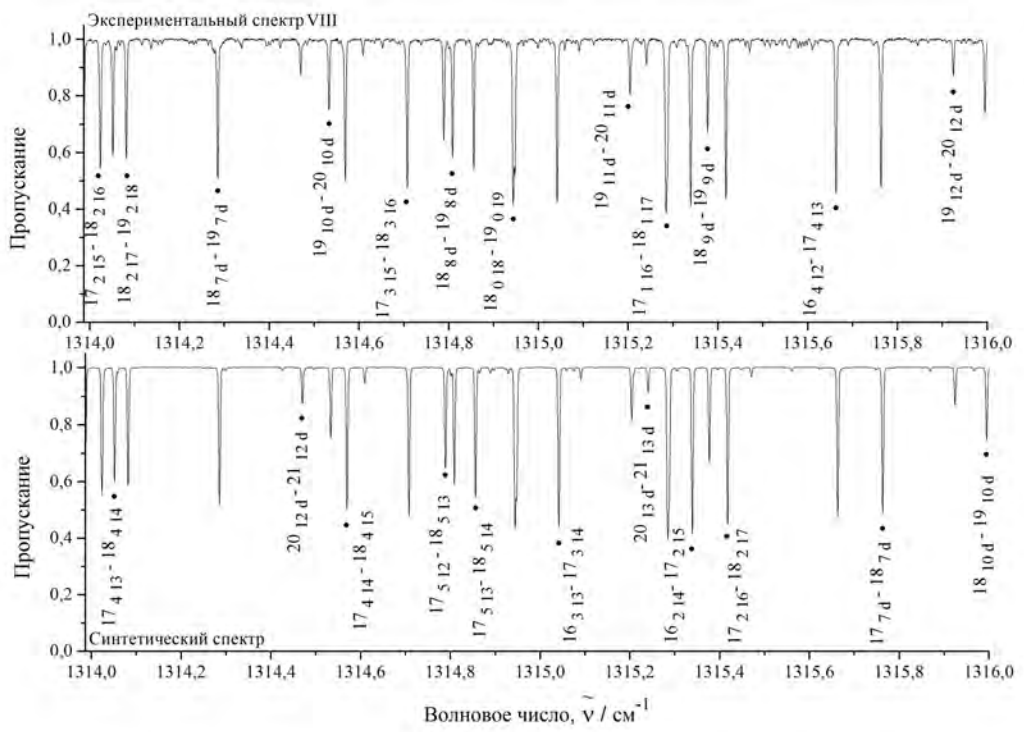

Рисунок 2.16. – Фрагмент экспериментального спектра VIII молекулы $C_2H_2D_2$–цис в области P–ветви полосы ν_{12}. Нижний ряд отображает синтетический спектр.

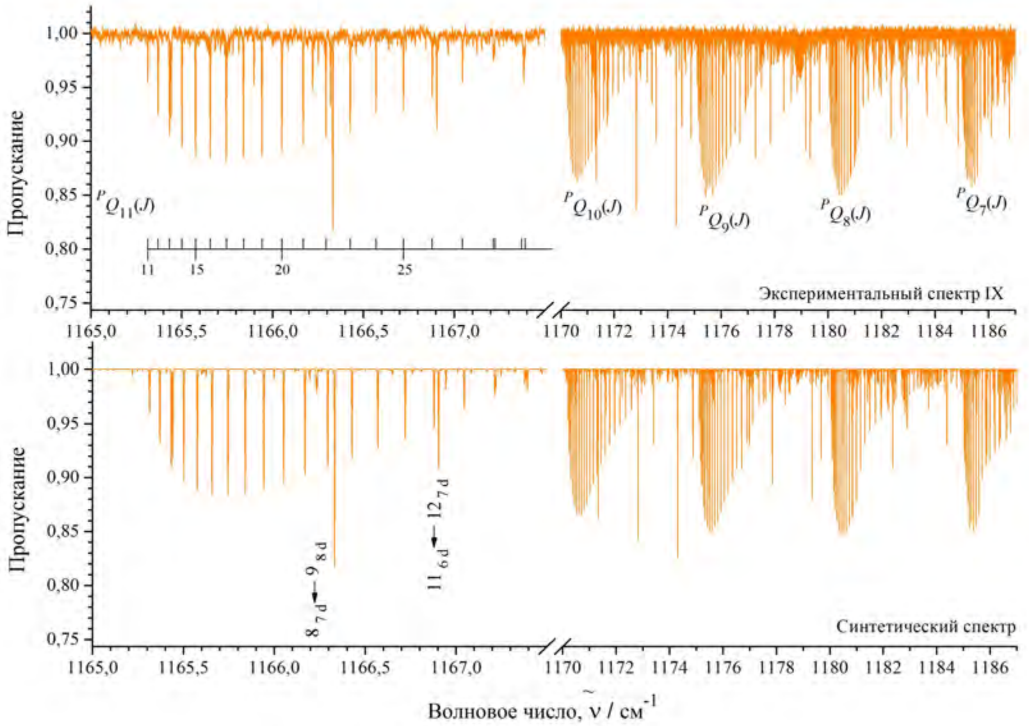

Рисунок 2.17. – Фрагмент экспериментального спектра IX молекулы $C_2H_2D_2$–цис в области Q–ветви полосы ν_3. Нижний ряд отображает синтетический спектр.

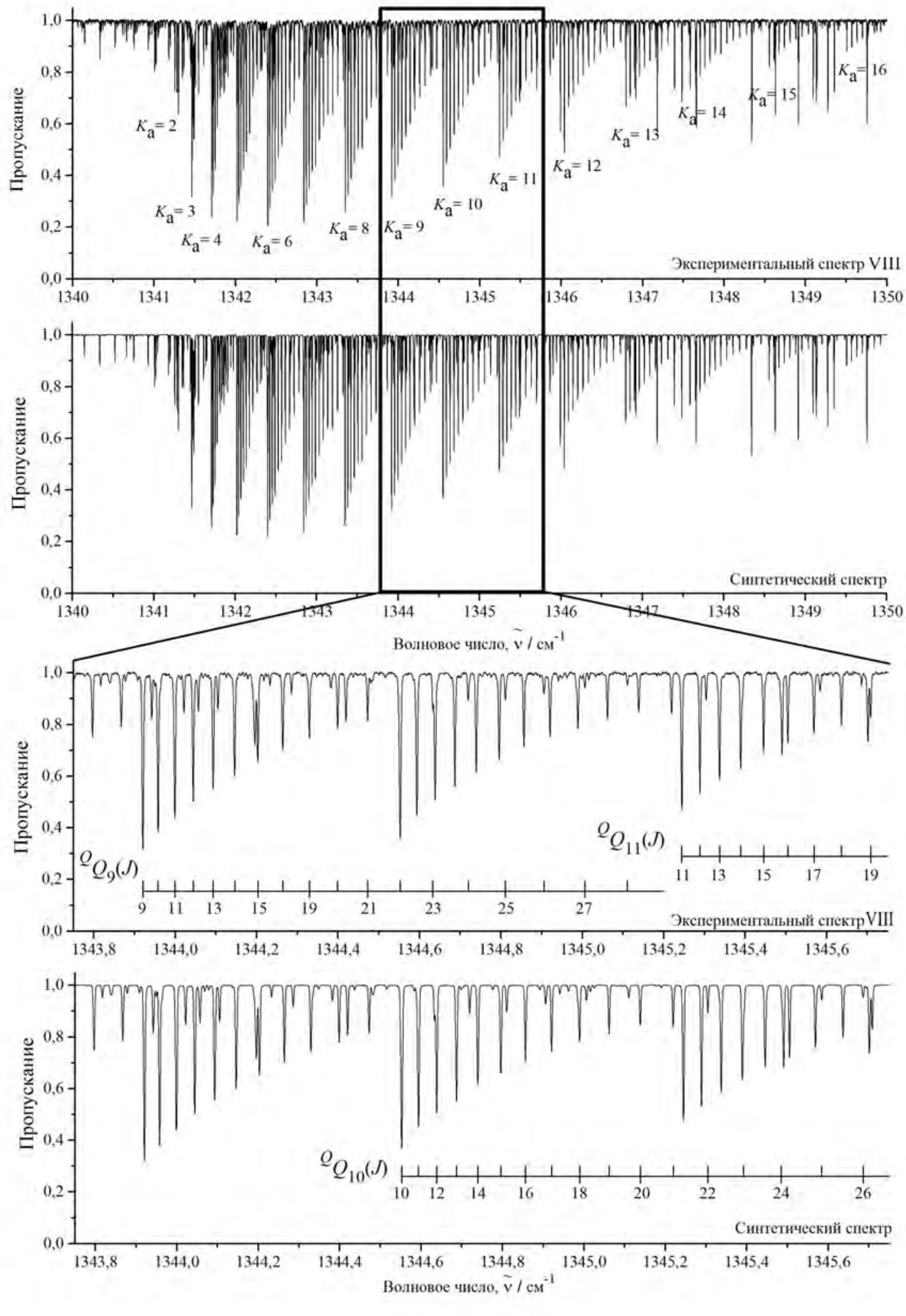

Рисунок 2.18. – Фрагмент экспериментального спектра VIII молекулы $C_2H_2D_2$–цис в области Q–ветви полосы ν_{12}. Нижний ряд отображает синтетический спектр.

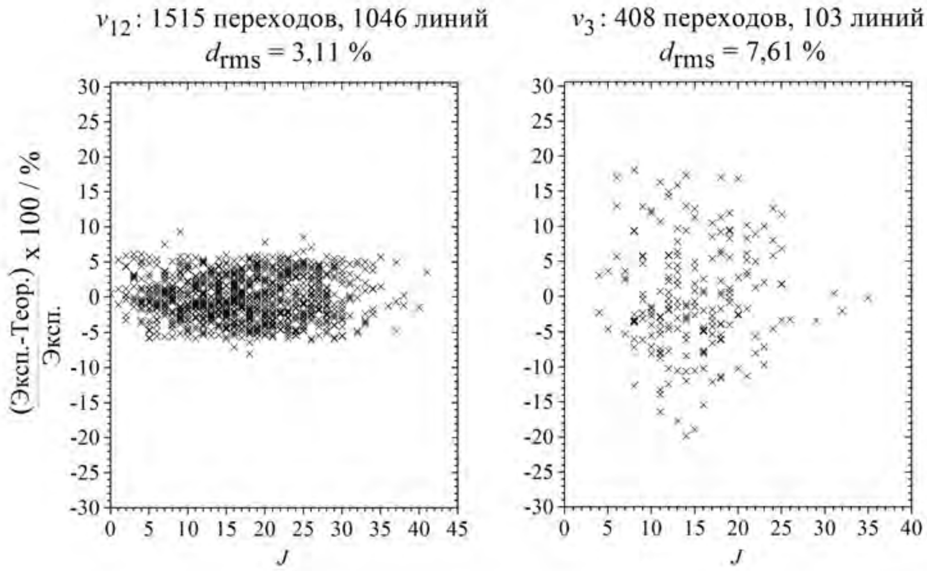

Рисунок 2.19. – Экспериментальные минус теоретически рассчитанные значения интенсивностей линий (в %), включая статистику варьирования для полос ν_{12} и ν_3 молекулы $C_2H_2D_2$–цис.

2.9. Исследование вращательной структуры спектра молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 1550–1850 см$^{-1}$

Следующим спектральным диапазоном для изучения молекулы $C_2H_2D_2$–цис послужил диапазон 1550–1850 см$^{-1}$. В указанной спектральной области были исследованы 7 колебательно-вращательных полос. На Рисунке 2.20 отображены обзорные спектры (V–VII) с указанными центрами каждой изученной полосы. Однако, если посмотреть на схему колебательных уровней в диапазоне 1500–2000 см$^{-1}$ (Рисунок 2.21), то следует отметить, что в исследуемом диапазоне находится намного больше колебательных уровней, чем их было рассмотрено в исследовании. Это обусловлено тем, что оставшиеся полосы имеют низкую интенсивность и определить их вращательную структуру не было возможности. Все колебательные уровни, встречающиеся в этой области, являются бинарными комбинациями, за исключением фундаментальной полосы ν_2. Никаких тройных комбинаций колебательных уровней не наблюдается ниже отметки в 2000 см$^{-1}$. Рисунок 2.21 содержит в себе необходимую информацию о симметриях уровней и типах полос для определения переходов из основного состояния.

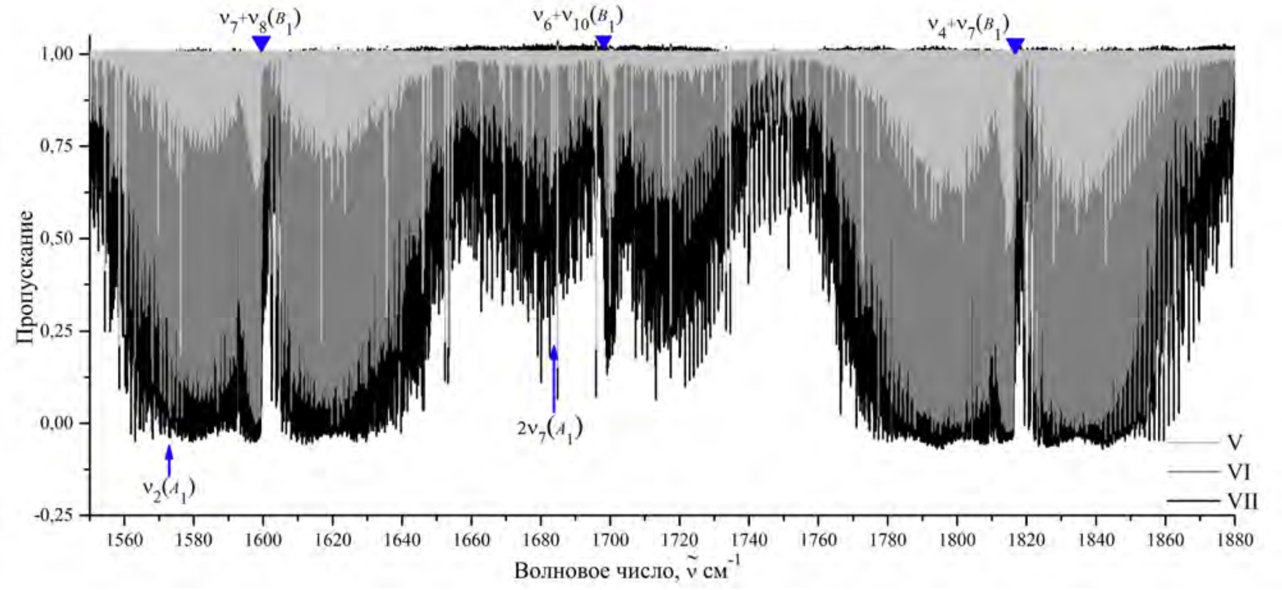

Рисунок 2.20. – Обзорный спектр молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 1550–1850 см$^{-1}$ с указанием всех исследуемых полос.

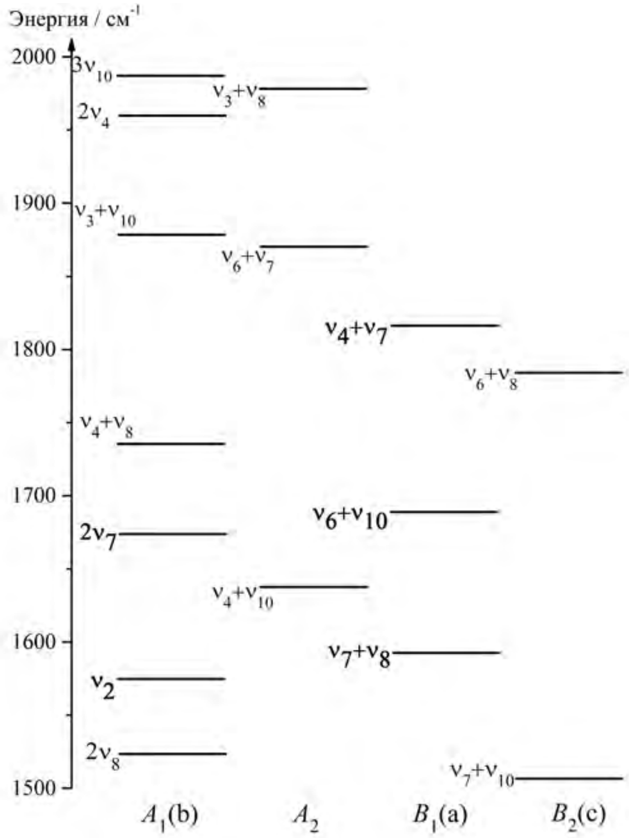

Рисунок 2.21. – Энергетическая структура спектра в диапазоне 1500–2000 см$^{-1}$ с указанием симметрии колебательных состояний.

Как хорошо видно на Рисунке 2.20 полосы $\nu_7+\nu_8$ и $\nu_4+\nu_7$ имеют сильную интенсивность по сравнению с окружающими их полосами. Колебательная полоса $\nu_6+\nu_{10}$, в свою очередь, имеет среднюю интенсивность, и она расположена между двух сильных полос. Следует отметить, что все три указанные полосы обладают одним типом симметрии B_1 и они достаточно отделены друг от друга, что означает, что колебательными резонансами (например, резонанс типа Ферми) можно пренебречь. Однако, как видно из рисунка 2.21, колебательно-вращательные полосы $\nu_7+\nu_8$, $\nu_6+\nu_{10}$ и $\nu_4+\nu_7$ близки к другим комбинационным полосам различной симметрии. Это в свою очередь означает, что возмущения типа Кориолиса могут иметь важное значение. Такие резонансы недиагональны по $K_{\mathrm{a}} = \pm 1$ (резонанс Кориолиса $b-$ или $c-$типа) или ± 2 (резонанс Кориолиса $a-$типа) и, следовательно, могут вызывать локальные возмущения. При малых значениях K_{a} возмущения влияют только на несколько значений J, поскольку молекулярная асимметрия приводит к очень разным $J-$зависимостям взаимодействующих уровней. Для более высоких значений K_{a} асимметрия играет второстепенную роль, и локальное возмущение может влиять на все вращательные уровни по $J-$, принадлежащие одному или нескольким значениям K_{a}, в равной степени.

Большая задача на 7 колебательно-вращательных полос была разбита на 3 части:

- ν_2 и $\nu_7 + \nu_8$. Результаты исследований были представлены на конференциях [65]-[66].
- $2\nu_7$ и $\nu_6 + \nu_{10}$. Результаты представлены в работе [67].
- Изолированная полоса $\nu_4 + \nu_7$. По результатам исследования был сделан доклад на конференции [68].

Интерпретация переходов с вращательных уровней основного колебательного состояния на вращательные уровни возбужденного колебательного состояния проводилась методом комбинационных разностей. В Таблице 2.15 приведена статистическая информация по исследуемым состояниям в диапазоне 1550$-$1850 см$^{-1}$.

Таблица 2.18. – Статистическая информация для полос, расположенных в диапазоне 1550−1850 см$^{-1}$

Полоса	Центр/см$^{-1}$	$J^{\text{макс}}$	$K_a^{\text{макс}}$	$N_{\text{пер}}^{\text{а)}}$	$N_{\text{ур}}^{\text{б)}}$
$\nu_2(A_1)$ [69]	1572,795				
$\nu_2(A_1)$ $^{\text{в)}}$	1572,6891	21	7	327	81
$\nu_7+\nu_8(B_1)$ [69]	1599,42009	26	10	536	
$\nu_7+\nu_8(B_1)^{\text{в)}}$	1600,0152	40	16	1511	568
$2\nu_7(A_1)$					
$2\nu_7(A_1)^{\text{в)}}$	1685,2895	25	9	508	173
$\nu_6+\nu_{10}(B_1)$					
$\nu_6+\nu_{10}(B_1)^{\text{в)}}$	1698,0641	35	12	1021	357
$\nu_4+\nu_7(B_1)$ [17]	1816,3581	31	12	625	186
$\nu_4+\nu_7(B_1)^{\text{в)}}$	1816,3312	41	15	2186	612
Итого:				5553	1791
d_{rms}	$2,89\times10^{-4}$				

[а)] $N_{\text{пер}}$ – количество переходов;

[б)] $N_{\text{ур}}$ – количество энергий верхних уровней;

[в)] – данная работа;

[г)] d_{rms} – среднее значение, соответствующее воспроизведению исходных данных, использованных в работах [65]-[68], (в см$^{-1}$).

На рисунках 2.22 и 2.23 отображены фрагменты исследуемого спектра с указанием некоторых колебательно-вращательных переходов, принадлежащих полосам $\nu_7+\nu_8$ и $\nu_6+\nu_{10}$. Целью изучения диапазона 1550−1850 см$^{-1}$ было решение только энергетической задачи для колебательных состояний. В литературе уже имеется информация о полосах $\nu_7+\nu_8$ и $\nu_4+\nu_7$, благодаря их сильной интенсивности. Однако, для таких колебательных состояний как $(v_2=1)$, $(v_7=2)$ и $(v_6=v_{10}=1)$ вращательная структура в диссертационной работе была определена впервые. А что касаемо состояний $(v_7=v_8=1)$ и $(v_4=v_7=1)$, то количество проидентифицированных линий было увеличено в 4-5 раз.

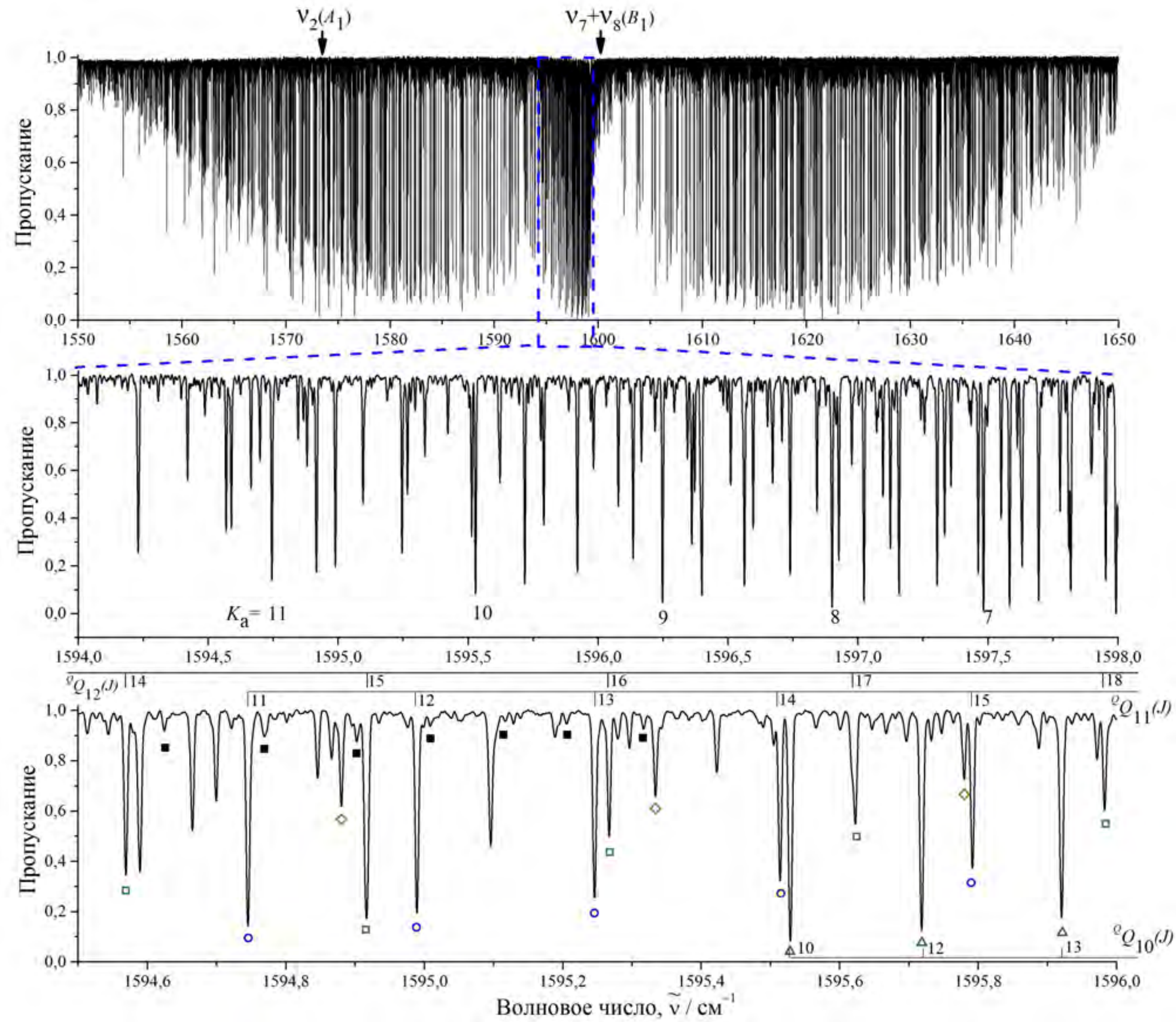

Рисунок 2.22. – Верхний ряд: обзорный спектр молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазоне 1550−1650 см$^{-1}$. Средний ряд: фрагмент экспериментального спектра молекулы $C_2H_2D_2$−цис с отмеченными переходами, принадлежащими Q−ветви для серий K_a = 7−11 полосы $\nu_7+\nu_8$. Нижний ряд: более детализированный фрагмент спектра высокого разрешения с отмеченными незакрашенными фигурами переходами, соответствующими Q−ветви полосы $\nu_7+\nu_8$, а черные квадраты соответствуют переходам, принадлежащим полосе ν_2.

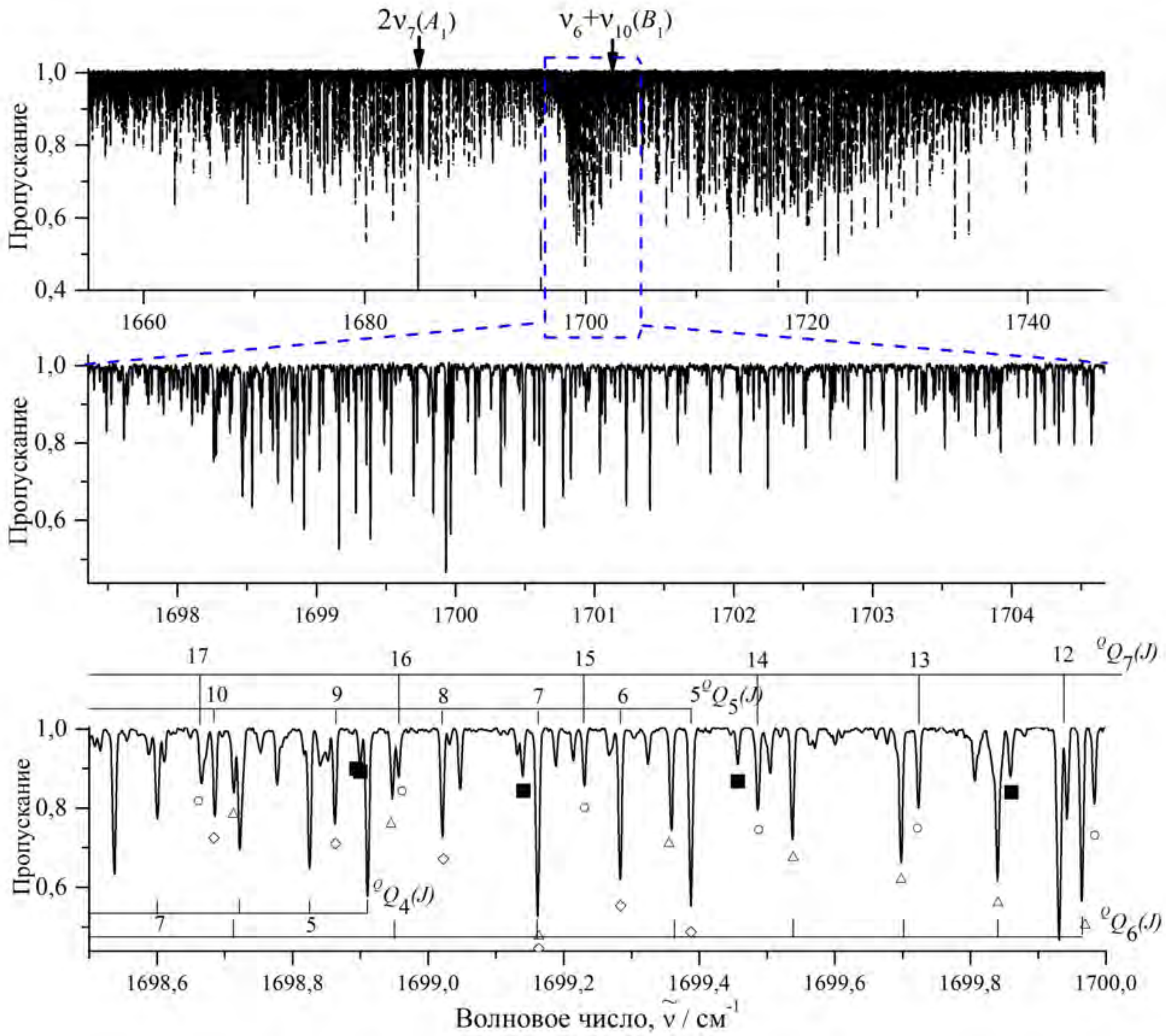

Рисунок 2.23. – Верхний ряд: обзорный спектр молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 1655–1750 см$^{-1}$. Средний ряд: более детализированный спектр молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 1697–1705 см$^{-1}$. Нижний ряд: Несколько переходов, соответствующих Q–ветви для серий $K_a = 4$–6 полосы $\nu_6+\nu_{10}$, отмеченных в спектре незакрашенными фигурами, черные квадраты соответствуют переходам, принадлежащим полосе $2\nu_7$.

Полученные в результате интерпретации энергии верхних уровней были использованы при решении обратных спектроскопических задач. При варьировании параметров не были учтены резонансные взаимодействия между исследуемыми состояниями. В связи с тем, что некоторые состояния изучались впервые, возникла задача по оцениванию первоначальных параметров, описывающих вращательную структуру данных полос. Параметры, которые являются не устойчивыми, в колебательно-вращательной спектроскопии молекул оцениваются теоретически. Параметры эффективного гамильтониана (а именно вращательные и центробежные), принадлежащие тем колебательным состояниям, которые ранее не были изучены и в литературе не имеется о них данных, были оценены с помощью формулы:

$$P(\nu_x + \nu_y) = P(\nu_x) + P(\nu_x) - P(gr),$$

где P – любой параметр диагонального блока. Данная формула хорошо согласуется с основными принципами колебательно-вращательной спектроскопии и показывает отличную предсказательную способность в схожих оценках параметров, проводимых для молекул асимметричного волчка с группой симметрии изоморфной точечной группе $C_{2\mathrm{v}}$ [70]. По данной формуле были рассчитаны первоначальные параметры для состояний $(v_7 = 2)$ и $(v_6 = v_{10} = 1)$. Используя теоретически оцененные параметры эффективного гамильтониана и верхние уровни энергии колебательных состояний были решены обратные спектроскопические задачи, результаты которых представлены в Таблице 2.19. В работе [67] опубликованы результаты исследований, и как можно заметить из Таблицы 2 данной работы, спектроскопические параметры, рассчитанные с помощью формулы и полученные в результате решения обратной спектроскопической задачи, хорошо коррелируют между собой. Это говорит об отличной предсказательной способности формулы для теоретической оценки параметров.

При решении обратной задачи были определены только параметры диагональных блоков эффективного гамильтониана. С учетом, что в 3-х задачах количество варьируемых энергий составило 649/530/612, среднеквадратичные отклонения принимали значения 3,12/2,99/2,57$\times 10^{-4}$ см$^{-1}$, соответственно.

Таблица 2.19. – Спектроскопические параметры колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$–цис, находящихся в диапазоне 1550–1850 см$^{-1}$ [а)]

Параметр	(Осн. сост-ие)[б)]	$(v_2 = 1)$[в)]	$(v_7 = v_8 = 1)$[в)]	$(v_7 = 2)$[в)]	$(v_6 = v_{10} = 1)$[в)]	$(v_4 = v_7 = 1)$[в)]
1	2	3	4	5	6	7
E		1572,6891(2)	1600,0151(21)	1685,28946(69)	1698,06413(33)	1816,3312(54)
A	3,32454129	3,346342(10)	3,306(43)	3,37035(13)	3,37964(11)	3,33597(18)
B	0,847825953	0,847741(25)	0,841(23)	0,83729(77)	0,83567(13)	0,848947(16)
C	0,6737688	0,672602(33)	0,670(28)	0,6804(10)	0,66798(56)	0,671227(15
$\Delta_K \times 10^5$	4,9105	4,9105	4,9105	6,194(48)	8,700(35)	4,9105
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0,36722	0,36722	0,36722	0,36722	0,36722	0,36722
$\Delta_J \times 10^5$	0,117725	0,117725	0,117725	0,117725	0,117725	0,117725
$\delta_K \times 10^5$	0,64619	0,64619	0,64619	0,64619	0,64619	0,64619
$\delta_J \times 10^5$	0,028756	0,028756	0,028756	0,028756	0,028756	0,028756
$H_K \times 10^7$	0,172	0,172	0,172	0,172	0,172	0,172
$H_{KJ} \times 10^9$	-0,377	-0,377	-0,377	-0,377	-0,377	-0,377
$H_{JK} \times 10^{10}$	0,373	0,373	0,373	0,373	0,373	0,373
$H_J \times 10^{12}$	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95

[а)] Значения в скобках – 1σ доверительный интервал;

[б)] Воспроизведены из столбца 2 Таблицы 2.4;

[в)] Данная работа.

Глава 3

Исследование спектров высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 2400–3200 см$^{-1}$

Данная глава посвящена теоретическому исследованию спектров в диапазонах 2400–2750 см$^{-1}$ и 2900–3200 см$^{-1}$. Исследования в данных диапазонах на порядок сложнее, чем описанные исследования в предыдущей главе. Связано это с тем, что с увеличением волнового числа растет и плотность колебательных состояний, что приводит к сложной резонансной картине. В данном случае очень сложно найти колебательное состояние, которое можно рассмотреть, как изолированное. В красивую упорядоченную вращательную структуру каждого исследуемого состояния в диапазонах свыше 2000 см$^{-1}$ вносит свои коррективы то или иное резонансное взаимодействие, тем самым усложняя процесс интерпретации линий. Аналогично предыдущей главе в отдельный параграф была вынесена информация об экспериментальных условиях регистрации спектров в данном диапазоне, и в отдельных параграфах описаны по отдельности исследования диапазонов 2400–2750 см$^{-1}$ и 2900–3200 см$^{-1}$.

3.1. Детали эксперимента регистрации ИК спектров

Для теоретического исследования спектров молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 2400–3300 см$^{-1}$ было зарегистрировано 3 спектра: один спектр в диапазоне 1800–2800 см$^{-1}$ и два спектра в диапазоне 2580–3640 см$^{-1}$. Три спектра в инфракрасном диапазоне регистрировались на спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker IFS 120 HR с помощью полупроводникового детектора индий-антимонид (InSb). Использовались источник инфракрасного излучения Глобар, светоделитель CaF_2 и оптическая ячейка Уайта из нержавеющей стали с окнами KBr. Газ $C_2H_2D_2$–цис, изготовленный в Изотопной лаборатории Кембриджа с чистотой 99,99%, был использован для регистрирации спектров при различных условиях (см. Таблица 3.1). Температура контролировалась термометром Ahlborn Almemo 2590 с использованием резистора PT100 и поддерживалась уровня $(25\pm0{,}8)^o$C.

Для диапазона 1800–2800 см$^{-1}$ используемое номинальное оптическое разрешение составляло 0,0025 см$^{-1}$, что приводило к почти доплеровскому ограничению спектра в сочетании со слабой аподизацией Norton-Beer. Поскольку доплеровское уширение для C_2H_4 при 298 K в диапазоне между 1800 и 2800 см$^{-1}$ составляет от 0,0041 до 0,0063 см$^{-1}$, уширение линии давлением при 440 Па составляет 0,00088 см$^{-1}$, что практически ничтожно, а инструментальное уширение линии составляет 0,0020 см$^{-1}$ (произведение номинального инструментального разрешения 0,0025 см$^{-1}$ и коэффициента слабой аподизации Norton-Beer 0,81), общая ширина линии находится в диапазоне 0,0046 и 0,0067 см$^{-1}$.

А с учетом, что для диапазона 2580–3640 см$^{-1}$ номинальное оптическое разрешение составляло 0,003 см$^{-1}$, это так же приводило к почти доплеровскому ограничению спектра в сочетании со слабой аподизацией Norton-Beer. Доплеровское уширение для C_2H_4 при 298 К в диапазоне между 2500–3600 см$^{-1}$ составляет от 0,0047 до 0,0067 см$^{-1}$, уширение линии давлением при 200 Па составляет 0,0004 см$^{-1}$, что также ничтожно, а инструментальное уширение линии составляет 0,0024 см$^{-1}$ (произведение номинального инструментального разрешения 0,003 см$^{-1}$ и коэффициента слабой аподизации Norton-Beer 0,81), общая ширина линии находится в диапазоне 0,0048 и 0,0072 см$^{-1}$. Суммируя данные для двух диапазонов можно сказать, что общая ширина линий может быть аппроксимирована квадратом корневой суммы свертки Доплера, давления и инструментальной ширины линий и находится в соответствии с экспериментальными результатами. Калибровка положений спектральных линий для двух диапазонов проводилась по линиям N_2O [43].

Таблица 3.1. – Экспериментальные условия для регистрации инфракрасных спектров молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 1800–3640 см$^{-1}$

Спектр	Разрешение /см$^{-1}$	Кол-во сканов	Диапазон /см$^{-1}$	Детектор	Оптич. путь/м	Апертура /мм	Давление /Па	Калиб. газ
X	0,0025	530	1800–2800	InSb	24	1,15	440	N_2O
XI	0,003	600	2580–3640	InSb	4	1,0	70	N_2O
XII	0,003	450	2580–3640	InSb	24	1,15	200	N_2O

3.2. Решение обратной спектроскопической задачи для 7 сильновзаимодействующих колебательных состояний в диапазоне 2400−2750 см$^{-1}$

С первого взгляда на Рисунок 3.1 можно подумать, что это спектр изолированной колебательной полосы, имеющей четкие красивые $P-$, $Q-$ и $R-$ ветви. Однако, теоретический расчет центров колебаний несет в себе информацию, что в диапазоне 2400−2750 см$^{-1}$ находятся ещё 6 очень слабых колебательных полос с разной симметрией, центры которых очень близки к центру полосы $\nu_2 + \nu_6$ (B_1), и которые полностью покрыты этой сильно интенсивной полосой. 6 слабых полос это: $\nu_3+2\nu_{10}(A_1)$, $2\nu_4+\nu_{10}(A_1)$, $\nu_6+\nu_7+\nu_{10}(A_2)$, $\nu_3+\nu_8+\nu_{10}(A_2)$, $\nu_4 + \nu_7 + \nu_8(B_2)$, и $\nu_6 + 2\nu_8(B_1)$. На Рисунке 3.2 отображена схема колебательных уровней с указанием симметрии и возможных типов резонансного взаимодействия между уровнями. На рисунке резонансное взаимодействие типа Ферми отмечено символом F, а ζ_α $(\alpha = x, y, z)$ обозначают три различных типа резонансного взаимодействия типа Кориолиса.

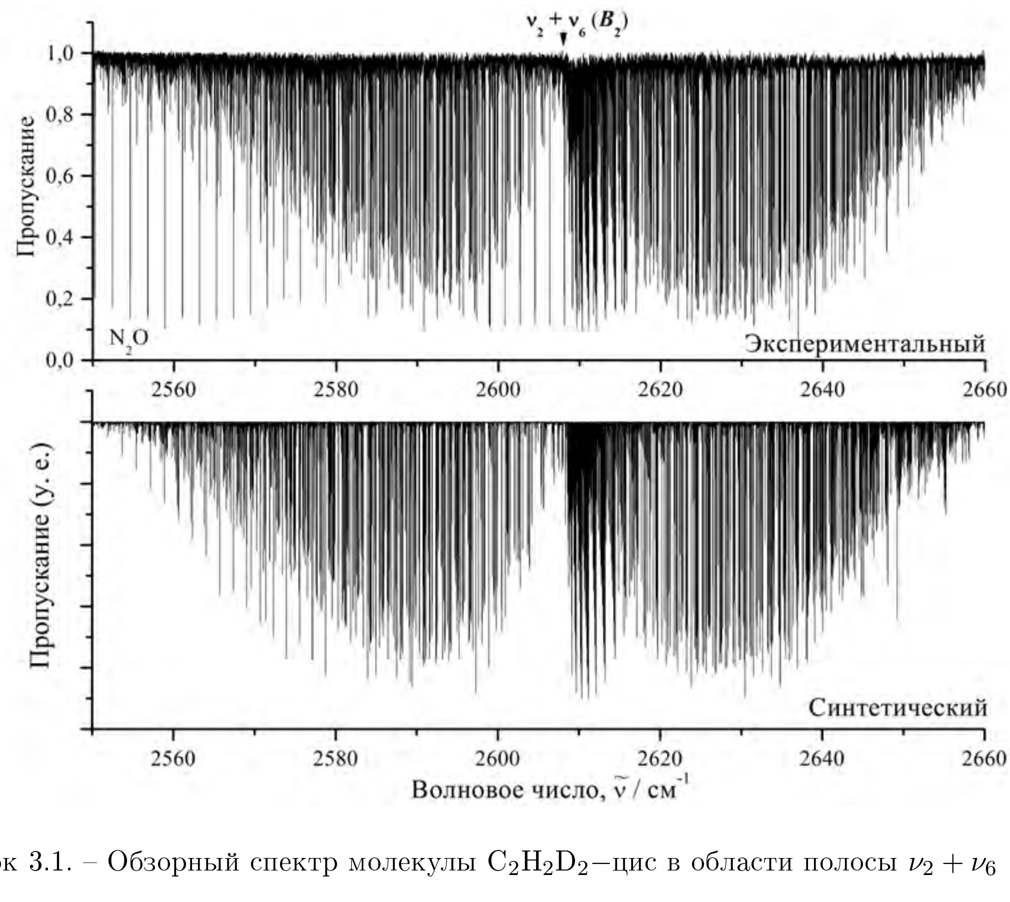

Рисунок 3.1. – Обзорный спектр молекулы $C_2H_2D_2$−цис в области полосы $\nu_2 + \nu_6$ (спектр X).

Обратите внимание, что все эти полосы настолько слабы, что их линии сравнимы с шумом, и они практически не проявляются в экспериментальном спектре (более 95% энергетических переходов с коэффициентами пропускания менее 0,9 были отнесены к полосе $\nu_2+\nu_6$)

и удалось проидентифицировать без сомнения только шесть переходов (два верхних энергетических уровня) для полосы $2\nu_4+\nu_{10}$. Один из 4 таких переходов отмечен темной звездой на Рисунке 3.3.

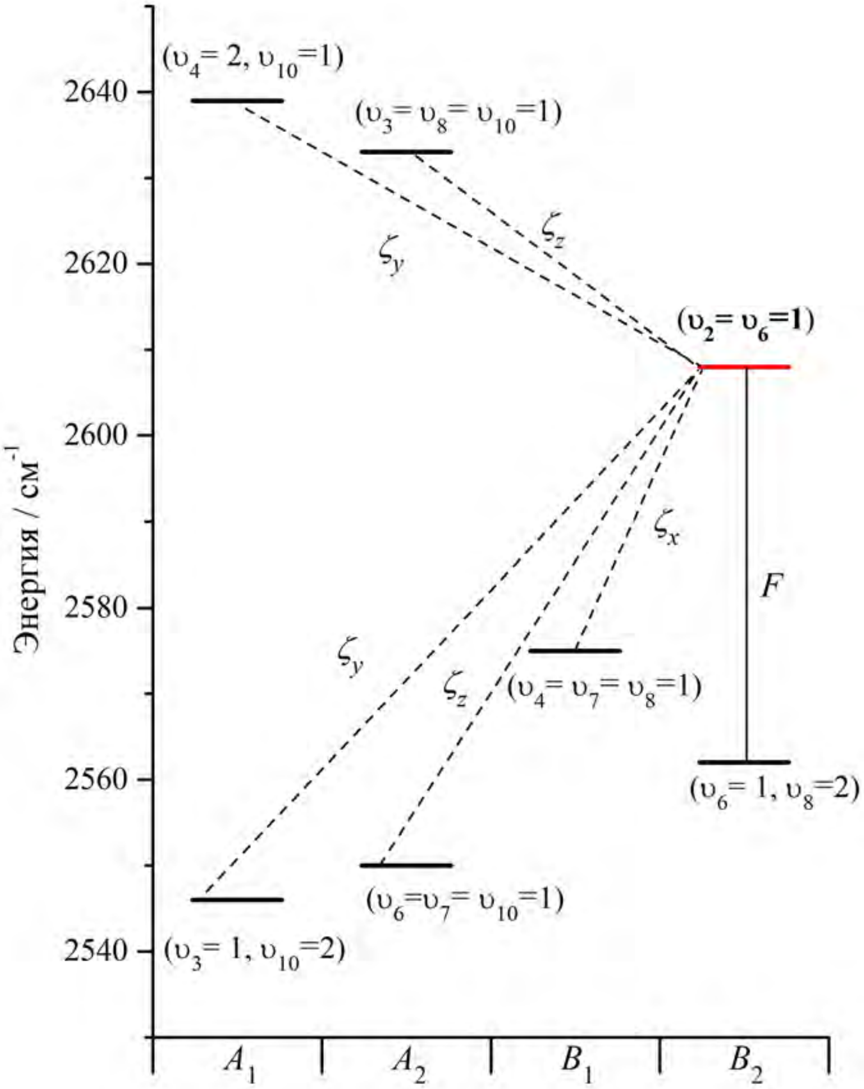

Рисунок 3.2. – Часть диаграммы уровней колебательной энергии молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 2500–2650 см$^{-1}$.

Интерпретация линий проводилась с помощью метода комбинационных разностей, вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами, взятыми из работы коллег [20]. Результатом исследования вращательной структуры послужили 1987 переходов, принадлежащих полосе $\nu_2+\nu_6$. Переходы были определены при максимальных значения квантовых чисел $J^{\text{маск}} = 35$ и $K_a^{\text{макс}} = 17$. 1987 переходов соответствуют 623 верхним колебательно-вращательным энергиям, часть которых представлена в столбце 2 Таблицы 3.2 вместе с экспериментальной погрешностью Δ, отображенной в столбце 3 (измеряется в 10^{-3} см$^{-1}$).

Если значение Δ отсутствует, это означает, что соответствующий энергетический уровень был определен лишь из одного перехода и в дальнейшем не принимал участие в варьировании параметров. Полученные значения энергий верхних уровней были использованы в качестве вводных данных во взвешенном варьировании с целью определения вращательных постоянных и параметров центробежного искажения колебательного состояния ($v_2 = v_6 = 1$).

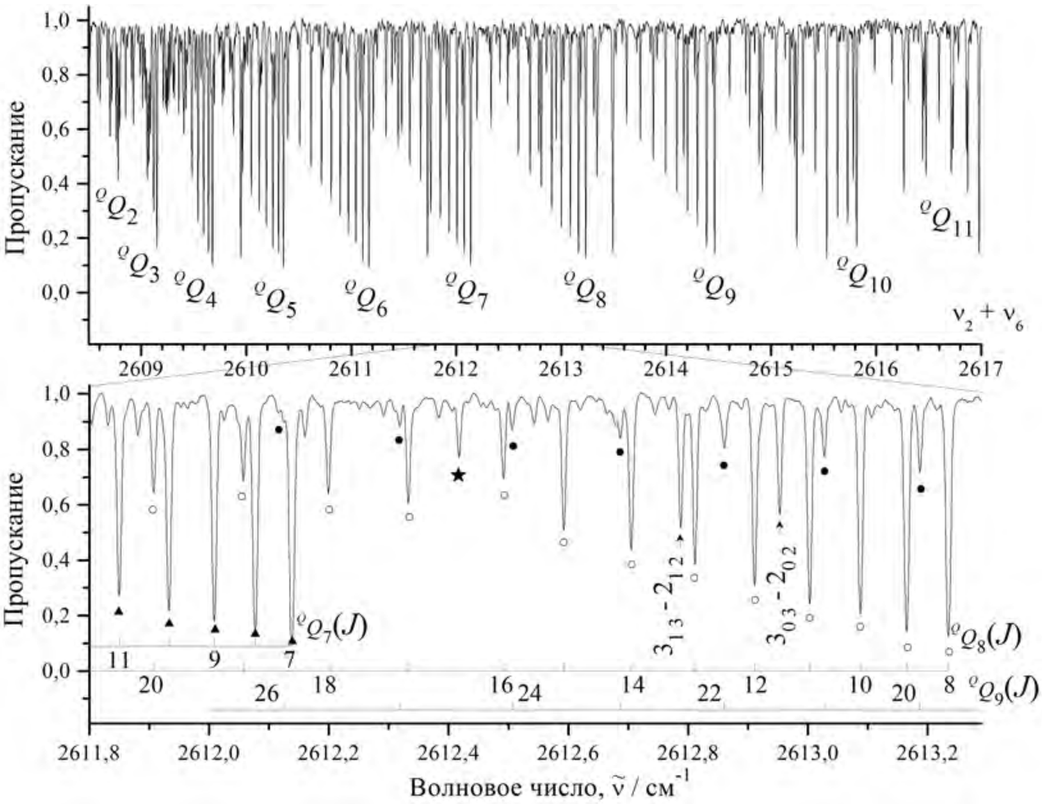

Рисунок 3.3. – Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$–цис в области $Q-$ ветви полосы $\nu_2 + \nu_6$. Некоторые наборы переходов, принадлежащих $Q-$ ветви полосы $\nu_2 + \nu_6$, отмечены в спектре. Переход $^{P}16_8(Q)$, принадлежащий полосе $2\nu_4 + \nu_{10}$, отмечен звездой.

Таблица 3.2. – Колебательно-вращательные энергии для колебательного состояния ($v_2 = v_6 = 1$) молекулы $C_2H_2D_2$–цис, (в $см^{-1}$) $^{a)}$

JK_aK_c	E	Δ	δ	JK_aK_c	E	Δ	δ	JK_aK_c	E	Δ	δ
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0 0 0	2608,4715		0,4	9 4 6	2719,1221		2,3	13 4 10	2789.3605	0,2	3,2
1 0 1	2609,9852	0,1	0,2	9 4 5	2719,1338	0,2	4,3	13 4 9	2789,5327	0,1	-0,3
1 1 1	2612,5398		0,4	9 5 5	2742,8047	0,3	6,4	13 5 9	2812,8693	0,4	9,9
1 1 0	2612,7191	0,2	-0,1	9 5 4	2742,8047	0,3	6,2	13 5 8	2812,8769	0,4	9,9
2 0 2	2613,0039	0,1	0,3	9 6 4	2771,7669	0,2	-5,2	13 6 8	2841,6951	0,7	-1,9
2 1 2	2615,3882	0,2	0,8	9 6 3	2771,7669	0,2	-5,2	13 6 7	2841,6951	0,7	-2,1
2 1 1	2615,9268		0,1	9 7 3	2806,0352	0,1	1,0	13 7 7	2875,8963	0,1	0,3
2 2 1	2623,5899	0,1	0,9	9 7 2	2806,0352	0,1	1,0	13 7 6	2875,8963	0,1	0,3
2 2 0	2623,5990	0,1	0,8	9 8 2	2845,5290	0,1	-3,1	13 8 6	2915,3308	0,1	1,2
3 0 3	2617,5090	0,1	0,2	9 8 1	2845,5290	0,1	-3,1	13 8 5	2915,3308	0,1	1,2
3 1 3	2619,6548	0,2	1,0	9 9 1	2890,2563	0,1	0,2	13 9 5	2960,0146	0,2	1,8
3 1 2	2620,7313	0,4	-0,7	9 9 0	2890,2563	0,1	0,2	13 9 4	2960,0146	0,2	1,8
3 2 2	2628,1311	0,2	0,6	10 0 10	2688,2173	0,1	1,7	13 10 4	3009,9260	0,6	0,4
3 2 1	2628,1767		0,6	10 1 10	2688,5865	0,2	2,2	13 10 3	3009,9260	0,6	0,4
3 3 1	2641,3540	0,8	1,0	10 1 9	2697,9884	0,2	-3,5	13 11 3	3065,0395	0,1	-0,4
3 3 0	2641,3540	0,8	0,7	10 2 9	2701,6609		-2,5	13 11 2	3065,0395	0,1	-0,4
4 0 4	2623,4745		0,5	10 2 8	2705,1416	0,1	-3,6	13 12 2	3125,3386	0,3	0,2
4 1 4	2625,3338	0,1	1,5	10 3 8	2715,9380	0,1	-1,9	13 12 1	3125,3386	0,3	0,2
4 1 3	2627,1265	0,3	-1,0	10 3 7	2716,4013	0,5	-0,9	13 13 1	3190,8014		-3,3
4 2 3	2634,1790	0,2	0,4	10 4 7	2734,3630	0,5	-0,8	13 13 0	3190,8014		-3,3
4 2 2	2634,3144	0,1	0,2	10 4 6	2734,3845	0,1	-1,6	14 0 14	2757,8895	0,1	0,9
4 3 2	2647,4269	1,7	1,7	10 5 6	2758,0154	0,5	8,4	14 1 14	2757,9687	0,1	1,3
4 3 1	2647,4269	1,7	-0,3	10 5 5	2758,0154	0,5	7,8	14 1 13	2774,0587	0,2	-6,1
4 4 1	2665,9074	0,1	1,0	10 6 5	2786,9548	0,8	-2,9	14 2 13	2775,5274	0,1	-4,1
4 4 0	2665,9074	0,1	0,9	10 6 4	2786,9548	0,8	-2,9	14 2 12	2784,7085		-2,2
5 0 5	2630,8675	0,1	0,5	10 7 4	2821,2126	0,1	-1,3	14 3 12	2792,0335	0,4	-0,1
5 1 5	2632,4170		1,8	10 7 3	2821,2126	0,1	-1,3	14 3 11	2794,7450	0,2	-0,9
5 1 4	2635,1011		-1,4	10 8 3	2860,6961	0,1	-2,1	14 4 11	2810,7856	0,1	1,1

Таблица 3.2 (продолжение)

JK_aK_c	E	Δ	δ	JK_aK_c	E	Δ	δ	JK_aK_c	E	Δ	δ
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
6 1 6	2640,8955	0,3	1,8	11 2 9	2722,6693	0,1	-3,8	14 9 6	2981,2579	0,7	2,4
6 1 5	2644,6402		-2,2	11 3 9	2732,6994	0,1	-4,1	14 9 5	2981,2579	0,7	2,4
6 2 5	2650,7688	0,2	0,1	11 3 8	2733,4822	0,1	-1,9	14 10 5	3031,1551	0,2	-0,6
6 2 4	2651,3756	0,2	-0,7	11 4 8	2751,1504	0,2	0,3	14 10 4	3031,1551	0,2	-0,6
6 3 4	2664,1469	0,1	0,6	11 4 7	2751,1976	0,1	0,2	14 11 4	3086,2586	0,4	-1,1
6 3 3	2664,1708	0,3	0,4	11 5 7	2774,7603	1,4	9,4	14 11 3	3086,2586	0,4	-1,1
6 4 3	2682,6076	0,4	1,9	11 5 6	2774,7603	1,4	8,0	14 12 3	3146,5481	0,2	0,5
6 4 2	2682,6076	0,4	1,6	11 6 6	2803,6692	0,2	-2,8	14 12 2	3146,5481	0,2	0,5
6 5 2	2706,3495	0,2	1,7	11 6 5	2803,6692	0,2	-2,8	14 13 2	3212,0015	0,3	-0,9
6 5 1	2706,3495	0,2	1,7	11 7 5	2837,9139	0,2	-2,0	14 13 1	3212,0015	0,3	-0,9
6 6 1	2735,3563	0,4	-5,9	11 7 4	2837,9139	0,2	-2,0	14 14 1	3282,6059	0,4	-3,7
6 6 0	2735,3563	0,4	-5,9	11 8 4	2877,3847	0,2	-0,7	14 14 0	3282,6059	0,4	-3,7
7 0 7	2649,8012	0,1	1,0	11 8 3	2877,3847	0,2	-0,7	15 0 15	2778,6148	0,5	0,1
7 1 7	2650,7611	0,3	2,4	11 9 3	2922,0947	0,1	0,5	15 1 15	2778,6678	0,3	-1,1
7 1 6	2655,7253	0,2	-2,9	11 9 2	2922,0947	0,1	0,5	15 1 14	2796,3907	0,2	-5,3
7 2 6	2661,2936	0,2	-0,5	11 10 2	2972,0251	0,3	0,7	15 2 14	2797,4876	0,4	-3,9
7 2 5	2662,3474	0,2	-1,6	11 10 1	2972,0251	0,3	0,7	15 2 13	2808,4273	0,1	-1,3
7 3 5	2674,8003	0,3	0,1	11 11 1	3027,1562	0,4	2,3	15 3 13	2814,7873	0,3	-1,2
7 3 4	2674,8603	0,3	0,3	11 11 0	3027,1562	0,4	2,3	15 3 12	2818,5355	0,1	-0,4
7 4 4	2693,2469	0,8	2,3	12 0 12	2720,4125	0,4	1,4	15 4 12	2833,7566	0,1	1,1
7 4 3	2693,2469	0,8	1,0	12 1 12	2720,5882	0,2	1,7	15 4 11	2834,2651	0,3	-1,1
7 5 3	2716,9753	0,3	3,5	12 1 11	2733,3243	0,1	-8,7	15 5 11	2857,1638	1,5	9,5
7 5 2	2716,9753	0,3	3,5	12 2 11	2735,7748	0,2	-3,6	15 5 10	2857,1959		9,9
7 6 2	2745,9699	0,2	-6,7	12 2 10	2741,7935	0,2	-3,5	15 6 10	2885,8656	1,0	-4,7
7 6 1	2745,9699	0,2	-6,7	12 3 10	2750,9743	0,4	1,1	15 6 9	2885,8656	1,0	-3,6
7 7 1	2780,2466	0,2	11,8	12 3 9	2752,2222	0,4	-2,1	15 7 9	2920,0003	0,1	1,9

[a] Δ – экспериментальная ошибка для значений энергии, измеряется в 10^{-3} см$^{-1}$; δ = E$^{\text{эксп}}$–E$^{\text{теор}}$ (в 10^{-3} см$^{-1}$).

Варьирование параметров производилось при помощи модели эффективного гамильтониана, описанной в параграфе 2.1. Была составлена матрица на 7 состояний: $|1\rangle = (v_3 = 1, v_{10} = 2, A_1)$, $|2\rangle = (v_4 = 2, v_{10} = 1, A_1)$, $|3\rangle = (v_6 = v_7 = v_{10} = 1, A_2)$, $|4\rangle = (v_3 = v_8 = v_{10} = 1, A_2)$, $|5\rangle = (v_4 = v_7 = v_8 = 1, B_2)$, $|6\rangle = (v_6 = 1, v_8 = 2, B_1)$ и $|7\rangle = (v_2 = v_6 = 1, B_1)$. Начальные значения вращательных постоянных и параметров центробежного искажения для всех семи состояний были фиксированы значениями соответствующих параметров основного колебательного состояния. Следуя положениям общей колебательно-вращательной теории (т.е. параметры диагонального блока могут отличаться от соответствующих параметров основного колебательного состояния не более чем на несколько процентов [23]), изменялись лишь центры полос и вращательные постоянные.

Результат варьирования параметров эффективного гамильтониана представлен в столбцах 3-9 Таблицы 3.3 и Таблицы 3.4 (значения в скобках соответствуют $1\sigma-$ доверительному интервалу). Параметры, представленные без доверительного интервала, были зафиксированы их начальными оценочными значениями, как обсуждалось выше. Полученный набор параметров (28 параметров диагонального блока и 67 параметров резонансного взаимодействия) воспроизводят исходные экспериментальные данные с $d_{\rm rms}$= 3,98 $\times 10^{-3}$ см$^{-1}$.

Результаты исследования спектров молекулы $C_2H_2D_2-$цис в диапазоне 2400$-$2750 см$^{-1}$ опубликованы в работе [71].

Таблица 3.3. – Спектроскопические параметры колебательных полос молекулы $C_2H_2D_2$–цис, находящихся в диапазоне 2400–2750 см$^{-1}$ [а)]

Параметр	(Осн. сост-ие)[б)]	$(v_3 = 1, v_{10} = 2)$	$(v_4 = 2, v_{10} = 1)$	$(v_6 = v_7 = v_{10} = 1)$	$(v_3 = v_8 = v_{10} = 1)$	$(v_4 = v_7 = v_8 = 1)$	$(v_6 = 1, v_8 = 2)$	$(v_2 = v_6 = 1)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
E		2546,71(75)	2639,98(70)	2550,12(27)	2633,99(95)	2575,42(95)	2562,11(50)	2608,4617(35)
A	3,32454251	3,3642(36)	3,504(14)	3,476(13)	3,352(21)	3,298(15)	3,3863(92)	3,401330(88)
B	0,84782640	0,8034(34)	0,8315(21)	0,8106(33)	0,8581(33)	0,8468(30)	0,8155(43)	0,846751(14)
C	0,67376942	0,6718(55)	0,6726(31)	0,6477(61)	0,6712(16)	0,6734(33)	0,7855(58)	0,667129(19)
$\Delta_K \times 10^5$	4,87566	4,87566	4,87566	4,87566	4,87566	4,87566	4,87566	4,87566
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0,36926	0,36926	0,36926	0,36926	0,36926	0,36926	0,36926	0,36926
$\Delta_J \times 10^5$	0,117707	0,117707	0,117707	0,117707	0,117707	0,117707	0,117707	0,117707
$\delta_K \times 10^5$	0,64297	0,64297	0,64297	0,64297	0,64297	0,64297	0,64297	0,64297
$\delta_J \times 10^5$	0,0287597	0,0287597	0,0287597	0,0287597	0,0287597	0,0287597	0,0287597	0,0287597
$H_K \times 10^9$	3,302	3,302	3,302	3,302	3,302	3,302	3,302	3,302
$H_{KJ} \times 10^9$	-0,380	-0,380	-0,380	-0,380	-0,380	-0,380	-0,380	-0,380
$H_{JK} \times 10^9$	0,0527	0,0527	0,0527	0,0527	0,0527	0,0527	0,0527	0,0527
$H_J \times 10^9$	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015

[а)] Значения в скобках соответствуют 1σ доверительному интервалу;

[б)] Воспроизведены из работы коллег [20].

Таблица 3.4. – Параметры резонансного взаимодействия для полосы $\nu_2 + \nu_6$ и нескольких близко расположенных колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$–цис (в $см^{-1}$)[a)]

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$^{1,7}C^1_K \times 10^2$	-0,493(61)	$^{1,7}C^1_{KJ} \times 10^4$	0,123(17)	$^{1,7}C^1_{JJ} \times 10^6$	-0,291(22)
$^{1,7}C^1_{KKJ} \times 10^7$	0,365(21)	$^{1,7}C^1_{KJJ} \times 10^7$	-0,108(14)	$^{1,7}C^2_K \times 10^3$	-0,2007(33)
$^{1,7}C^2_J \times 10^3$	-0,1191(12)	$^{1,7}C^2_{KJ} \times 10^5$	0,1047(11)	$^{1,7}C^2_{JJ} \times 10^6$	0,246(34)
$^{1,7}C^2_{KKK} \times 10^8$	0,185(52)	$^{1,7}C^2_{KKJ} \times 10^8$	-0,1497(19)	$^{1,7}C^2_{KJJ} \times 10^9$	-0,623(75)
$^{1,7}C^2_{JJJ} \times 10^9$	-0,188(28)				
$^{2,7}C^1_J \times 10^3$	-0,208(31)	$^{2,7}C^1_{KK} \times 10^4$	0,634(87)	$^{2,7}C^1_{JJ} \times 10^6$	0,326(47)
$^{2,7}C^1_{KKK} \times 10^7$	-0,74(22)	$^{2,7}C^1_{KKJ} \times 10^7$	-0,384(95)	$^{2,7}C^2_K \times 10^3$	-0,110(25)
$^{2,7}C^2_J \times 10^4$	0,2644(89)	$^{2,7}C^2_{KK} \times 10^6$	-0,661(98)	$^{2,7}C^2_{KJ} \times 10^6$	-0,204(51)
$^{2,7}C^2_{JJ} \times 10^7$	-0,4823(84)	$^{2,7}C^2_{KJJ} \times 10^9$	0,449(71)		
$^{3,7}C^1_K \times 10$	0,118(33)	$^{3,7}C^1_J \times 10^2$	-0,1587(15)	$^{3,7}C^1_{KK} \times 10^4$	-0,152(31)
$^{3,7}C^1_{KJ} \times 10^5$	0,933(93)	$^{3,7}C^1_{JJ} \times 10^5$	0,391(49)	$^{3,7}C^1_{KJJ} \times 10^8$	-0,788(86)
$^{3,7}C^1_{JJJ} \times 10^8$	-0,319(43)	$^{3,7}C^2 \times 10$	0,1009(61)	$^{3,7}C^2_J \times 10^4$	-0,1161(96)
$^{3,7}C^2_{KK} \times 10^6$	-0,586(83)	$^{3,7}C^2_{KKJ} \times 10^8$	0,2656(91)		
$^{4,7}C^1_K \times 10^2$	0,739(35)	$^{4,7}C^2 \times 10^2$	0,217(49)	$^{4,7}C^2_K \times 10^3$	-0,311(35)
$^{4,7}C^2_J \times 10^5$	-0,295(75)	$^{4,7}C^2_{KK} \times 10^5$	0,1587(45)	$^{4,7}C^2_{KJ} \times 10^6$	0,192(57)
$^{5,7}C^1_{KK} \times 10^4$	-0,351(28)	$^{5,7}C^1_{KJ} \times 10^5$	-0,574(81)	$^{2,7}C^1_{KKJ} \times 10^7$	0,502(42)
$^{5,7}C^1_{KJJ} \times 10^7$	0,1287(11)	$^{5,7}C^2_K \times 10^3$	0,1387(91)	$^{5,7}C^2_{JJ} \times 10^7$	-0,326(64)
$^{5,7}C^2_{KKK} \times 10^8$	-0,133(29)	$^{5,7}C^2_{KJJ} \times 10^9$	-0,576(34)	$^{5,7}C^2_{JJJ} \times 10^{10}$	0,567(14)
$^{1,6}C^1_J \times 10^2$	-0,1849(74)	$^{1,6}C^1_{KKK} \times 10^7$	0,393(64)		
$^{2,5}C^1_J \times 10^2$	-0,307(70)	$^{2,5}C^1_{JJ} \times 10^5$	0,452(68)		
$^{6,7}F_0$	-0,66(10)	$^{6,7}F_{KK} \times 10^3$	-0,711(65)	$^{6,7}F_{JJ} \times 10^4$	-0,1492(93)
$^{6,7}F_{KKK} \times 10^5$	-0,105(19))	$^{6,7}F_{JJJ} \times 10^7$	0,2357(86)	$^{6,7}F_{xy} \times 10^2$	-0,387(35)
$^{6,7}F_{Kxy} \times 10^3$	-0,188(24))	$^{6,7}F_{Jxy} \times 10^4$	-0,1412(89)	$^{6,7}F_{KKxy} \times 10^5$	0,266(56)
$^{6,7}F_{KJxy} \times 10^6$	0,612(65))	$^{6,7}F_{KKKxy} \times 10^8$	-0,357(59)	$^{6,7}F_{KKJxy} \times 10^8$	-0,283(69)
$^{6,7}F_{KJJxy} \times 10^9$	-0,411(54))				

[a)] Значения в скобках соответствуют 1σ стандартному доверительному интервалу.

Рисунок 3.4 приведен для иллюстрации качества проведенного исследования. Зависимости положений линий полосы $\nu_2 + \nu_6$ и колебательно-вращательных энергий состояния ($v_2 = v_6 = 1$) от квантового числа J демонстрируют приемлемо хорошее согласие между экспериментальными и расчетными результатами.

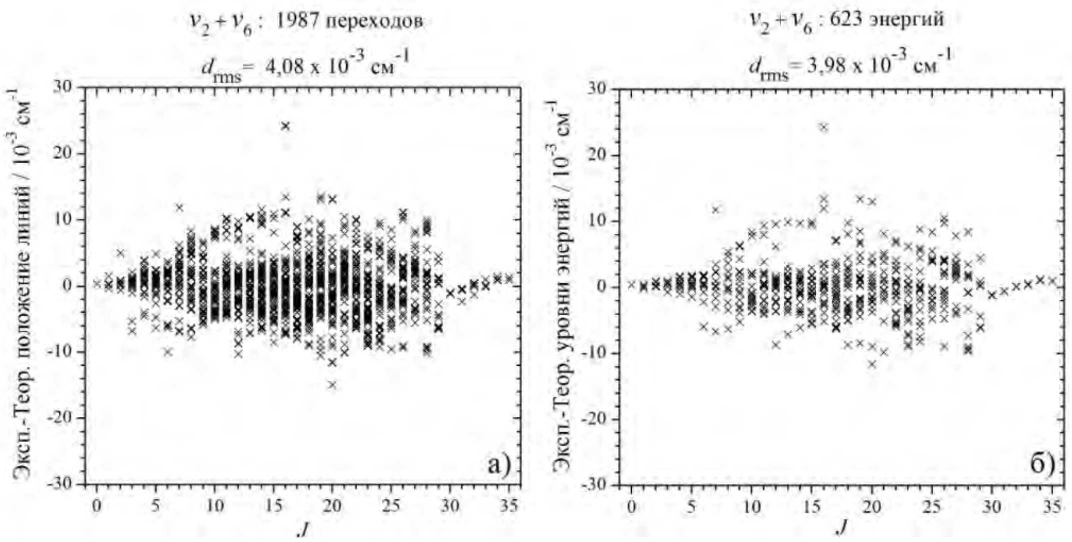

Рисунок 3.4. – Экспериментальные минус теоретически рассчитанные значения: а) энергетических уровней; б) положений линий, включая информацию для полосы $\nu_2 + \nu_6$ молекулы $C_2H_2D_2$–цис.

Следует отметить два важных момента:

- Как можно заметить из Таблицы 3.4, количество параметров резонансного взаимодействия довольно велико;
- Точность воспроизведения значений колебательно-вращательных энергий приблизительно в 10 раз хуже, чем экспериментальная точность для положений линий (уровней энергии).

Оба эти обстоятельства являются следствием двух факторов. С одной стороны, полосы $\nu_3 + 2\nu_{10}$, $2\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_7 + \nu_{10}$, $\nu_3 + \nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7 + \nu_8$, и $\nu_6 + 2\nu_8$ настолько слабы, что их линии практически отсутствуют в экспериментальном спектре (95% обнаруженных экспериментальных линий были отнесены к полосе $\nu_2 + \nu_6$). Как следствие, удалось лишь для шести линий определить несомненную принадлежность к полосе $2\nu_4 + \nu_{10}$ (два верхних уровня). По этой причине невозможно было получить однозначные значения центров полос и вращательных постоянных для состояний $|1\rangle = (v_3 = 1, v_{10} = 2, A_1)$, $|2\rangle = (v_4 = 2, v_{10} = 1, A_1)$, $|3\rangle = (v_6 = v_7 = v_{10} = 1, A_2)$, $|4\rangle = (v_3 = v_8 = v_{10} = 1, A_2)$, $|5\rangle = (v_4 = v_7 = v_8 = 1, B_2)$ и $|6\rangle = (v_6 = 1, v_8 = 2, B_1)$. В то же время все семь колебательных состояний расположены так близко друг к другу (см. Рисунок 3.2 и Рисунок 3.5), что было невозможно исключить взаимодействие между исследуемой полосой $\nu_2 + \nu_6$ и другими шестью полосами $\nu_3 + 2\nu_{10}$, $2\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_6 + \nu_7 + \nu_{10}$, $\nu_3 + \nu_8 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7 + \nu_8$ и $\nu_6 + 2\nu_8$. Указанные на Рисунке 3.5 энергии были рассчитаны из констант, взятых из Таблиц 3.3 и 3.4. Для уменьшения большого $J-$уклона рассчитанные энергии были уменьшены на $\frac{B+C}{2}J(J+1)$, где B и C – параметры основного состояния. Уровни, принадлежащие колебательным состояниям $(v_2 = v_6 = 1)$, $(v_4 = v_7 = v_8 = 1)$, $(v_6 = v_7 = v_{10} = 1$, $(v_4 = 2, v_{10} = 1$, $(v_6 = 1, v_8 = 2)$, $(v_3 = 1, v_{10} = 2)$ и $(v_3 = v_8 = v_{10} = 1)$ отмечены пустыми звездами, пустыми и закрашенными кругами, пустыми и закрашенными треугольниками, пустыми и закрашенными квадратами, соответственно. Числа 1, 2, ..., отображенные в левой части Рисунка 3.5 - это квантовые числа K_a колебательных состояний.

Рисунок 3.6 иллюстрирует результаты проверки параметров эффективного гамильтониана с тем же набором начальных экспериментальных значений энергии, что и в основном варьировании. Значение d_{rms} указано напротив значения "$n/7$", где "$n/7$" означает, что резонансное взаимодействие между колебательным состоянием 7 и колебательным состоянием n было исключено из рассмотрения. Можно заметить, что исключение любого из шести наборов параметров взаимодействия приводит к значительному ухудшению результата (сильное увеличение значения d_{rms}).

Для всех вышеупомянутых причин значение d_{rms} в настоящем исследовании примерно в десять раз хуже, чем экспериментальная точность для положения линий. Ситуация может быть улучшена одним из двух следующих способов:

- Правильное предсказание (и дальнейшая фиксация) центров полос и вращательных постоянных всех шести вышеупомянутых колебательных состояний;
- Определение хотя бы 10-15 переходов для всех этих шести колебательных полос. Это может дать возможность правильно оценить значения их центров полос и вращательные постоянные.

Таким образом, полученное значение d_{rms} должно оцениваться в таком контексте не таким уж и плохим.

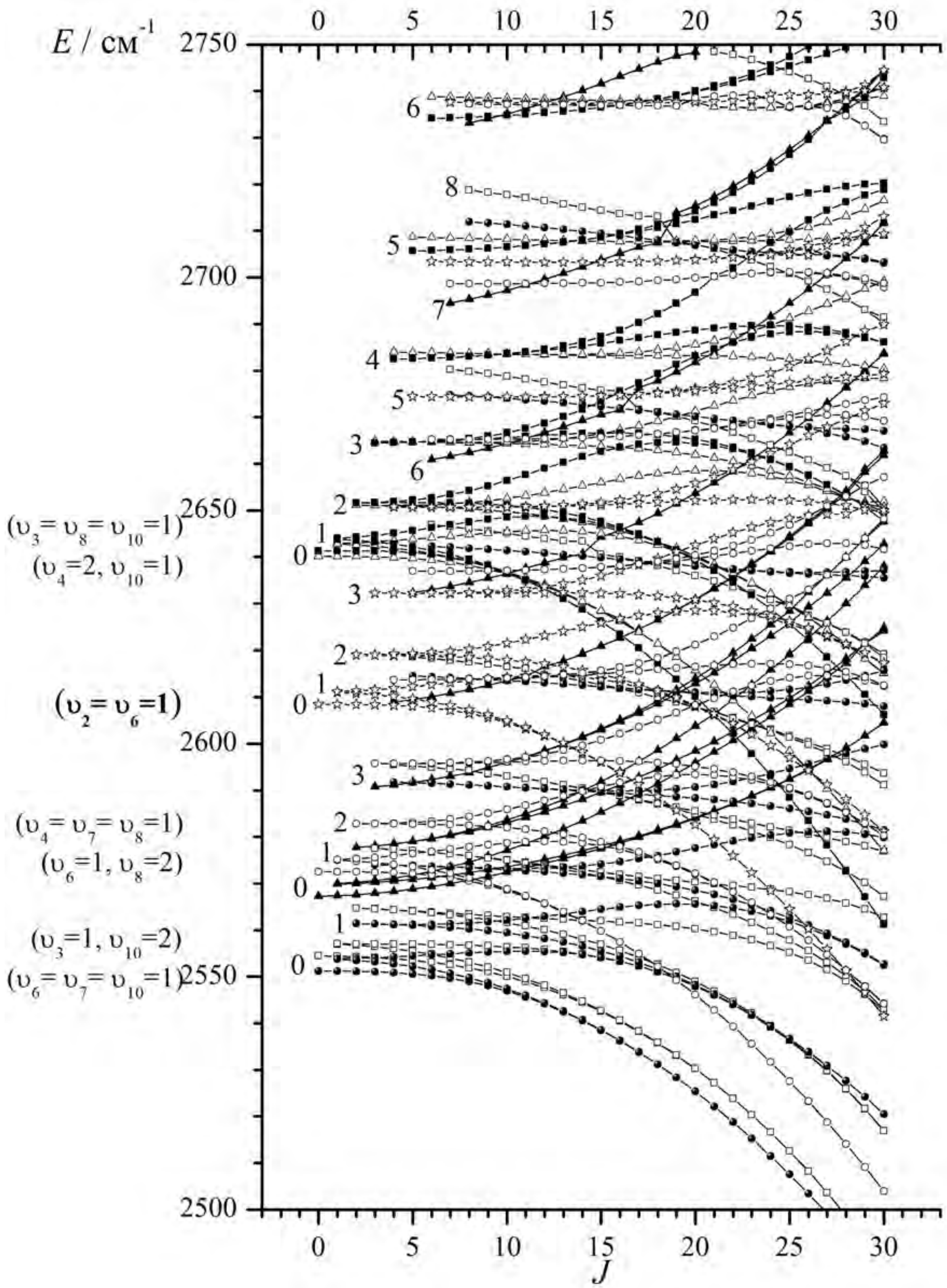

Рисунок 3.5. – Резонансные взаимодействия, возникающие между колебательными состояниями в диапазоне 2500−2750 см$^{-1}$ в молекуле $C_2H_2D_2$−цис.

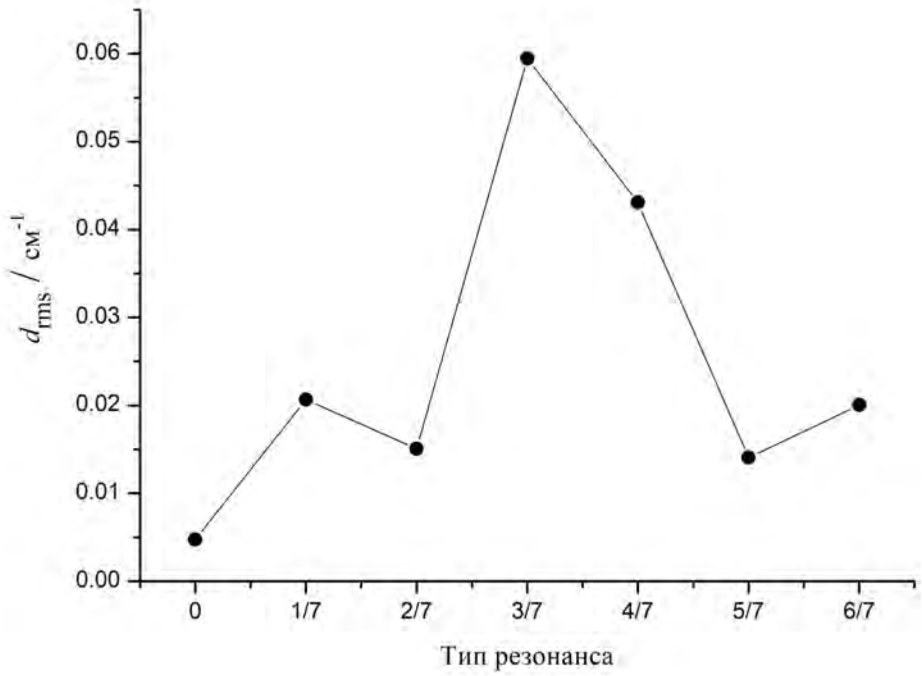

Рисунок 3.6. – Проверка работоспособности параметров эффективного гамильтониана для исследуемых состояний в диапазоне 2500–2750 см$^{-1}$ в молекуле $C_2H_2D_2$–цис.

3.3. Исследование вращательной структуры спектра валентных колебаний в диапазоне 2900–3200 см$^{-1}$

Как уже было сказано в предыдущем разделе, энергетический диапазон свыше 2000 см$^{-1}$ богат обертонами и комбинационными полосами, что вызывает сложности при детальной интерпретации фундаментальных полос. Большинство возможных комбинационных полос не наблюдаемы в спектре, а те, что наблюдаются, являются слабыми или перекрываются интенсивными фундаментальными / комбинационными полосами, что затрудняет их идентификацию. В данном разделе описаны результаты исследования вращательной структуры двух фундаментальных полос ν_5 и ν_9. Следует ещё раз подчеркнуть, хоть большинство обертонных и комбинационных полос не наблюдаются непосредственно в спектре, однако многие из соответствующих им колебательным состояниям вызывают возмущения, которые могут значительно влиять на структуру наблюдаемых полос. Идентификация резонансных взаимодействий между близко расположенных колебательных состояний позволило провести анализ наблюдаемых полос, с последующим определением вращательных постоянных и параметров центробежного искажения.

В диапазоне 2900–3200 см$^{-1}$ была рассмотрена система близко расположенных состояний ν_5 и ν_9 с центрами полос 3054,74 см$^{-1}$ и 3060,42 см$^{-1}$, соответственно. На Рисунке 3.7

представлен обзорный спектр с указанием местоположения исследуемых полос.

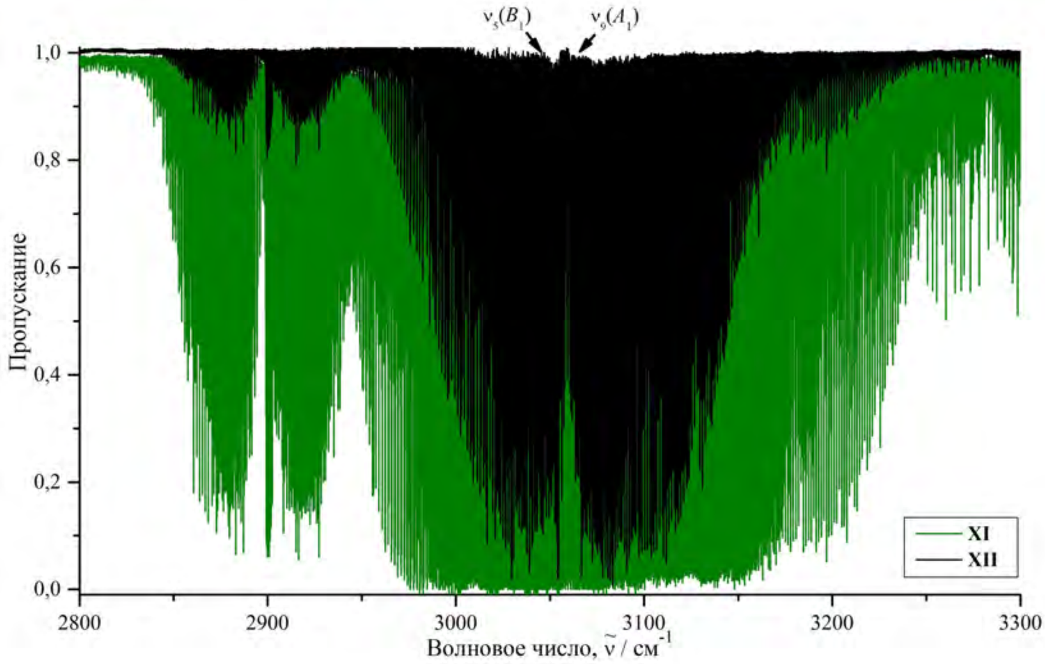

Рисунок 3.7. – Обзорный спектр молекулы $C_2H_2D_2$–цис в диапазоне 2900–3200 см$^{-1}$.

Интерпретация переходов выполнялась методом комбинационных разностей. Эта процедура требует знания точных параметров основного состояния, которые были взяты из работы коллег [20]. Интерпретация линий, принадлежащих полосе ν_5, была осложнена близким расположением сильной полосы ν_9 (расстояние между центрами ≈5 см$^{-1}$). К тому же $Q-$ ветвь полосы $a-$типа ν_5 плохо разрешена в спектре диапазона 3052–3055 см$^{-1}$ и помимо этого наблюдается постепенное ухудшение структуры в сторону меньших значений волнового числа. В диссертационной работе для полосы ν_5 было определено всего 975 переходов при максимальных значениях квантовых чисел $J^{\text{макс}} = 32$ и $K_{\text{a}}^{\text{макс}} = 12$, асимметричное расщепление наблюдается для $K_a' \leq 5$. На Рисунке 3.8 отображен фрагмент спектрального диапазона с отмеченными проидентифицированными сериями по K_{a} полосы ν_5 ($Q-$ ветвь).

Центр полосы $b-$типа ν_9 очень близко расположен к центру полосы ν_5. Полоса ν_9 распространяется очень далеко, что проявляется в спектре регулярной структурой благодаря линиям $P-$ и $R-$ ветвей. Для полосы ν_9 было определено 1767 энергетических переходов при максимальных значениях квантовых чисел $J^{\text{макс}} = 40$ и $K_{\text{a}}^{\text{макс}} = 16$, асимметричное расщепление наблюдается для $K_a' \leq 6$. На рисунке 3.9 представлен анализ некоторых переходов, принадлежащих $P-$ ветви серий K_{a}=8-13 полосы ν_9. Звездами отмечена серия $K_{\text{a}} = 8$, кругами – серия $K_{\text{a}} = 9$, треугольниками – серия $K_{\text{a}} = 10$, черными квадратами – серия $K_{\text{a}} = 11$, ромбами – серия $K_{\text{a}} = 12$, повернутыми треугольниками – $K_{\text{a}} = 13$.

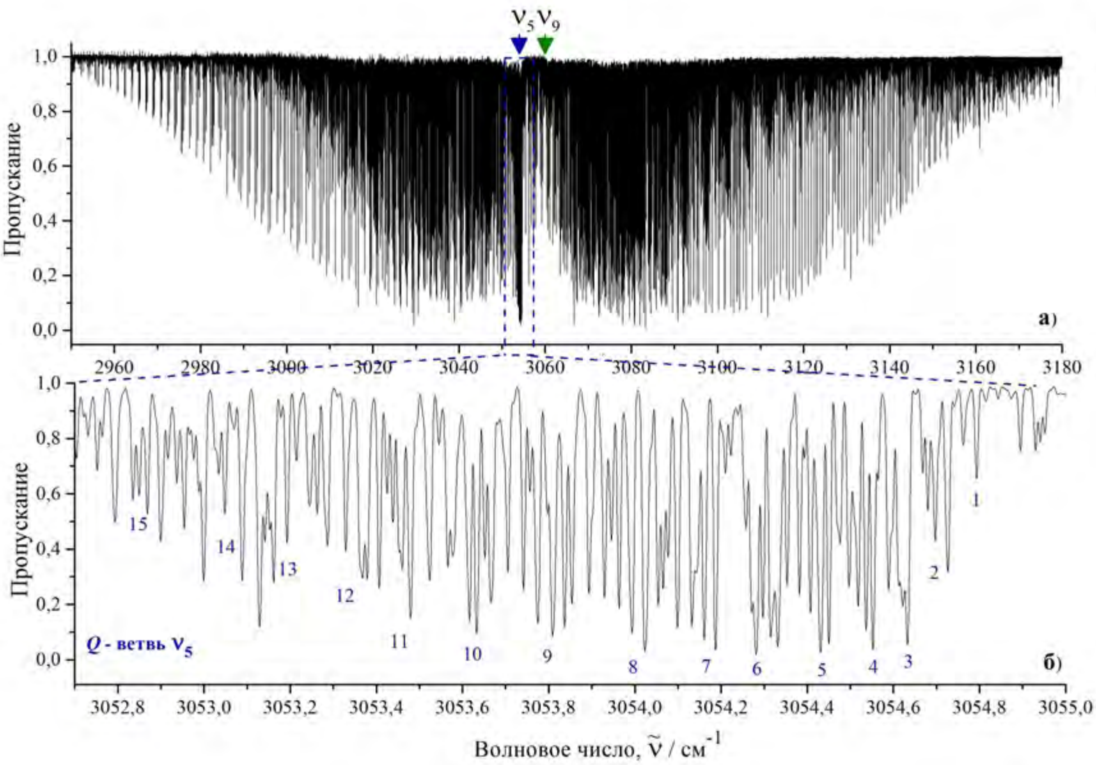

Рисунок 3.8. – а) Экспериментальный спектр (XII) в диапазоне 2950–3180 см$^{-1}$; б) Фрагмент спектра высокого разрешенияго (XII) молекулы $C_2H_2D_2$–цис в области полосы ν_5.

Исследование диапазона 2900–3200 см$^{-1}$ ограничено лишь анализом колебательно-вращательных переходов и определением верхних значений уровней энергии в рамках изолированного состояния. Используя верхние колебательно-вращательные энергии полос ν_5 и ν_9 в количестве 325 и 607, соответственно, были определены параметры диагональных блоков эффективного гамильтониана (2.1.3). В Таблице 3.5 отображены параметры эффективного гамильтониана, описывающие вращательную структуру исследуемых колебательных состояний в диапазоне 2900–3200 см$^{-1}$. Среднеквадратичное отклонение при решении обратной спектроскопической задачи для состояний $(v_5 = 1)$ и $(v_9 = 1)$ составило $d_{\rm rms}$= 4,56 $\times 10^{-3}$ см$^{-1}$ и $d_{\rm rms}$= 4,12 $\times 10^{-3}$ см$^{-1}$, соответственно. Причины такой низкой точности те же самые, что и в исследовании диапазона 2400–2750 см$^{-1}$. Для того, чтобы добиться высокой точности в данном диапазоне, необходимо рассмотреть систему из 10 резонирующих колебательных состояний $((v_7 = 2, v_{12} = 1)$, $(v_3 = v_4 = v_7 = 1)$, $(v_6 = v_{10} = v_{12} = 1)$, $(v_5 = 1)$, $(v_9 = 1)$, $(v_1 v_8 = 1)$, $(v_2 = v_7 = v_{10} = 1)$, $(v_4 = v_8 = v_{12} = 1)$, $(v_2 = 1, v_8 = 2)$ и $(v_7 = v_{11} = 1))$, и определить для каждой слабо интенсивной полосы хотя бы несколько энергетических переходов.

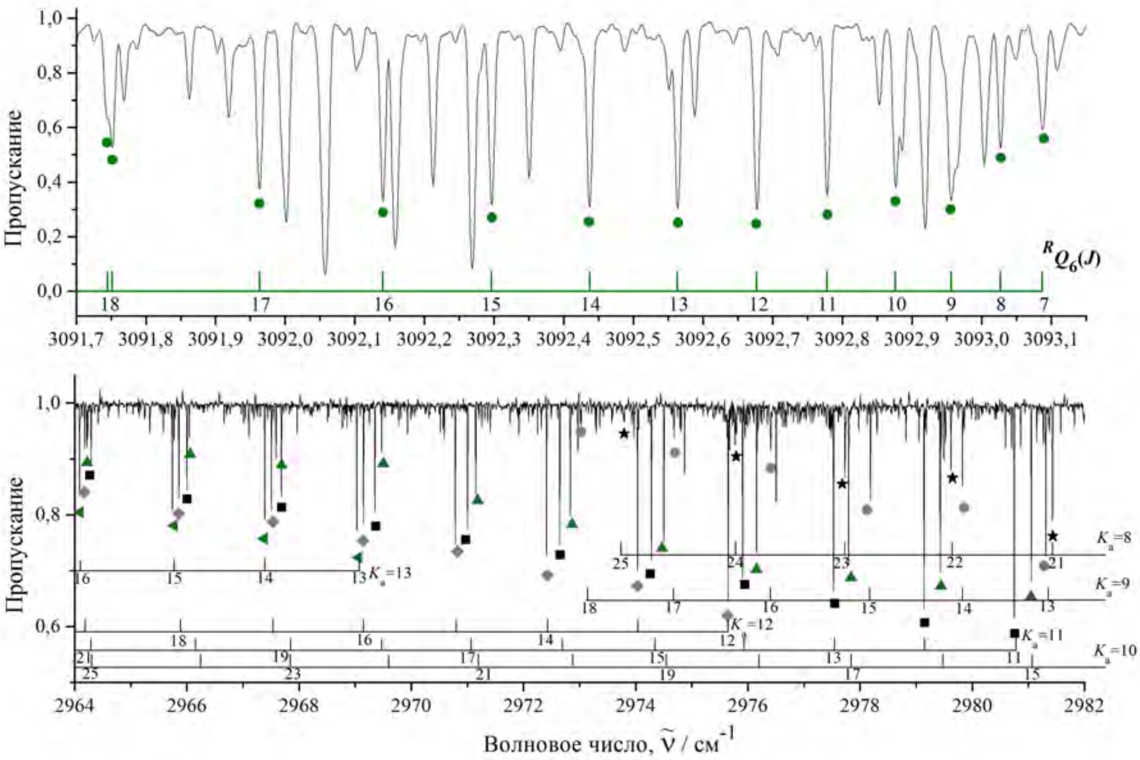

Рисунок 3.9. – Некоторые переходы, принадлежащие $^{R}Q_6$– ветви полосы ν_9, отмечены в верхнем ряду. Наборы переходов, принадлежащих P– ветви серий K_a=8-13 полосы ν_9, отображены в нижнем ряду.

Таблица 3.5. – Спектроскопические параметры колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$−цис в диапазоне 2900−3300 см$^{-1}$ [а)]

Параметр	(Осн. сост-ие)[б)]	($v_5 = 1$)	($v_9 = 1$)
1	2	3	4
E		3054,73525(84)	3060,4238(10)
A	3,32454251	3,322532(21)	3,311692(12)
B	0,84782640	0,85821(23)	0,0.84573(40)
C	0,67376942	0,67183(16)	0,671191(31)
$\Delta_K \times 10^5$	4,87566	4,87566	4,87566
$\Delta_{JK} \times 10^5$	0,36926	0,36926	0,36926
$\Delta_J \times 10^5$	0,117707	0,117707	0,117707
$\delta_K \times 10^5$	0,64297	0,64297	0,64297
$\delta_J \times 10^5$	0,0287597	0,0287597	0,0287597
$H_K \times 10^9$	3,302	3,302	3,302
$H_{KJ} \times 10^9$	-0,380	-0,380	-0,380
$H_{JK} \times 10^9$	0,0527	0,0527	0,0527
$H_J \times 10^9$	0,0015	0,0015	0,0015

[а)] Значения в скобках соответствуют 1σ статистическому доверительному интервалу;

[б)] Параметры взяты из работы коллег [20].

Заключение

Диссертационная работа всецело посвящена исследованию молекулы $C_2H_2D_2$–цис посредством колебательно-вращательных спектров высокого разрешения. В работе была получена новая и в несколько раз улучшена уже имеющаяся в литературе информация о колебательных состояниях молекулы $C_2H_2D_2$–цис.

Задачи, которые были решены в диссертационном исследовании:

- Разработан алгоритм и создана на этой основе программа анализа колебательно-вращательной структуры спектров молекул типа $C_2H_2D_2$–цис с учетом различного типа резонансных взаимодействий;
- Получены параметры основного колебательного состояния (3 вращательные постоянные и 12 параметров центробежного искажения), которые можно применять для исследования любого типа полос молекулы $C_2H_2D_2$–цис с учетом максимальных значений квантовых чисел $J^{\text{макс}}/K_a^{\text{макс}} = 55\ /\ 20$;
- Исследована вращательная структура зарегистрированных впервые, либо с более точными количественными характеристиками чем имелось ранее, ИК спектров высокого разрешения в диапазонах 580–1850 см$^{-1}$ и 2400–3200 см$^{-1}$ с целью уточнения и получения новой информации о возбужденных колебательных состояниях;
- Проведена идентификация более 21,5 тысячи линий в диапазоне 580–1850 см$^{-1}$, принадлежащих 14 колебательно-вращательным полосам, у 9 колебательных состояний была впервые определена вращательная структура;
- Проведена идентификация более 5 тысяч линий в диапазоне 2400–3200 см$^{-1}$, принадлежащих 3 колебательно-вращательным полосам: $\nu_2+\nu_6$, ν_9 и ν_5;
- Учёт резонансных взаимодействий Ферми и Кориолиса в модели эффективного гамильтониана, разработанной для молекул типа асимметричного волчка, позволил впервые провести исследования вращательной структуры "запрещенных" колебательных состояний молекулы $C_2H_2D_2$–цис, а также полос, обладающих малой интенсивностью;
- Получены спектроскопические параметры, описывающие не только невозмущенную структуру 24 колебательных состояний, но и параметры резонансного взаимодействия между исследуемыми состояниями молекулы $C_2H_2D_2$–цис;
- Абсолютные интенсивности 1515 (для полосы ν_{12}) и 408 (для полосы ν_3) переходов были определены с помощью аппроксимации контуров линий профилем Армана-Тран;
- Определены спектроскопические параметры эффективных дипольных моментов полос ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$–цис, позволяющие воспроизводить исходные данные полос с точностями $d_{\text{rms}} = 7,61\%$ и $d_{\text{rms}} = 3,11\%$, соответственно.

Список использованной литературы

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. - М.: ИЛ, 1965. - 648 с.
2. Partridge H. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data / H. Partridge, D. Schwenke // J. Chem. Phys. - 1997. - Vol. 106. - P. 4618-4639.
3. Wang X–G. Using experimental data and a contracted basis Lanczos method to determine an accurate methane potential energy surface from a least squares optimization / X–G. Wang, T. Jr. Carrington // J. Chem. Phys. - 2014. - Vol. 141. - P. 154106.
4. Abele F.B. Ethylene: an urban air pollutant / F. B. Abele, H. E. Heggetad // J. Air Pollut. Control. Assoc. - 1973. - Vol. 23. - P. 517-521.
5. Alonso C. G. Dial Remote Sensed Ethylene and Ozone-Ethylene Correlation in Presence of Urban NO_x / C. G. Alonso, T. Gasmi, A. G. Ureñca // J. Atmos. Chem. - 2005. - Vol. 50. - P. 159-169.
6. Betz A. L. Ethylene in IRC.10216 / A. L. Betz // Astrophys. J. - 1981. - Vol. 244. - P. L103-105.
7. Cernicharo J. Methylpolyynes and small hydrocarbons in CRL 618 / J. Cernicharo, A. M. Heras, J. R. Pardo et al. // Astrophys. J. - 2001. - Vol. 546. - P. L127-130.
8. Encrenaz T. A tentative identification of C_2H_4 in the spectrum of Saturn / T. A. Encrenaz, M. Combes, Y. Zeau, L. Vapillon, J. Berenze // Astron. Astrophys. J. - 1975. - Vol. 42. - P. 355-356.
9. Coustenis A. Titan's atmosphere from ISO mid–infrared spectroscopy / A. Coustenis, A. Salama, B. Schulz, S. Ott, E. Lellouch, Th. Encrenaz, et al. // Icarus. - 2003. - Vol. 161. - P. 383-403.
10. Romani P. N. Temporally varying ethylene emission on Jupiter / P. N. Romani, D. E. Jennings, G. L. Bjoraker, P. V. Sada, G. H. McCabe, R. J. Boyle // Icarus. - 2008. - Vol. 198. - P. 420-434.
11. Pech J–C. Ethylene and fruit ripening. In: McManus M. T., editor. / J–C. Pech, E. Purgatto, M. Bouzayen, A. Latch, M. Bouzayen // Annual Plant Reviews: The Plant Hormone Ethylene. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd. - 2012. - Vol. 44. - P. 275-304.
12. Blass W. E. Absolute intensities in the ν_7 band of ethylene: tunable laser measurements used to calibrate FTS broadband spectra / W. E. Blass, L. Jennings, A. C. Ewing, S. J. Daunt, M. C. Weber, L. Senesac, et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2001. - Vol. 68. - P. 467-472.

13. Ben Hassen A. Self– and N_2–collisional broadening coefficients of ethylene in the 1800-–2350 cm^{-1} spectral region / A. Ben Hassen, S. Galalou, F. Kwabia Tchana, M. Dhib, H. Aroui // J. Mol. Spectrosc. - 2016. - Vol. 326. - P. 73-80.
14. Crawford B. L. The Potential Function of Ethylene / B. L. Crawford, J. E. Lancaster, R. G. Inskeep // J. Chem. Phys. - 1953. - Vol. 21. - P. 678-686.
15. 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. 223-231.
16. Hegelund F. The Infrared Spectrum of Gaseous cis–d_2–ethylene below 1400 cm_{-1} / F. Hegelund,F. M. Nicolaisen // J. Mol. Spectrosc. - 1987. - Vol. 126. - P. 32-57.
17. Hegelund F. Coriolis Perturbations in the Infrared Spectrum of the $\nu_4 + \nu_7$ and $\nu_7 + \nu_8$ Bands of cis-d_2-Ethylene / F. Hegelund, F. M. Nicolaisen // J. Mol. Spectrosc. - 1988. - Vol. 128. - P. 321-333.
18. Hegelund F. Infrared Study of the CD- and CH-Stretching Regions of cis-d_2-Ethylene / F. Hegelund, F. M. Nicolaisen // J. Mol. Spectrosc. - 1988. - Vol. 132. - P. 216-237.
19. Tan T. L. High-resolution infrared analysis of the ν_7 band of cis-ethylene-d_2 (cis-$C_2H_2D_2$) / T. L. Tan, G. B. Lebron // J. Mol. Spectrosc. - 2010. - Vol. 261. - P. 87-90.
20. Tan T. L. Improved rovibrational constants for the $v_7 = 1$ state of ethylene–cis–1,2–d_2 (cis–$C_2H_2D_2$) by high–resolution synchrotron FTIR spectroscopy / T. L. Tan, L. L. Ng, M. G. Gabona, G. Aruchunan, A. Wong, D. R. T. Appardo // J. Mol. Spectrosc. - 2017. - Vol. 331. - P. 23-27.
21. Ng L. L. High-resolution synchrotron FTIR spectroscopic analysis of the Coriolis interaction between the v10 = 1 and v8 = 1 states of ethylene-cis-1,2-d_2 / L. L. Ng, T. L. Tan, Andy Wong, Dominique R. T. Appadoo & Don McNaughton // Mol. Phys. - 2016. - Vol. 114, No. 19. - P. 2798-2807.
22. Viglaska-Aflalo D. A global view of isotopic effects on ro-vibrational spectra of six-atomic molecules: a case study of eleven ethylene species / D. Viglaska-Aflalo, M. Rey, A. Nikitin, T. Delahae // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2020. - Vol. 22. - P. 3204-3216.
23. Papousek D. Molecular vibrational rotational spectra / D. Papousek, M. R. Aliev. - Academia: Prague, 1982. - 324 c.
24. Макушкин Ю. С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников, А. Е. Чеглоков. - Томск: Изд-во Томского Университета, 1990. - 235 с.
25. Born M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born and R. Oppenheimer. - WILEY-VCH

Verlag // Annalen der Physik. - 1927. - Vol. 389. - P. 457-484.

26. Жилинский Б. И. Метод неприводимых тензорных операторов в молекулярной спектроскопии / Б. И. Жилинский. - М.: Изд-во МГУ, 1981. - 136 с.
27. Варшалович Д. А. Квантовая теория углового момента / Д. А. Варшалович, А. Н. Маскалев, В. К. Херсонский. - Л.: Наука, 1975. - 439 с.
28. Ландау Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. - Москва: Наука, 1969. - 767 с.
29. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия: [Пер. с англ.] / Ф. Банкер. - М.: Мир, 1981. - 456 с.
30. Makushkin Yu. S. On the transformation of the complete electron-nuclear hamiltonian of a polyatomic molecule to the intaramolecular coordinates / Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // J. Mol. Spectrosc. - 1977. - Vol. 68. - P. 1–20.
31. Давыдов А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов. - Москва: Наука, 1973. - 704 с.
32. 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. - 310 с.
33. Saito S. Microwave Spectrum of Sulfur Dioxide in Doubly Excited Vibrational States and Determination of the γ Constants / S. Saito // J. Mol. Spectrosc. - 1969. - Vol. 30. - P. 1-15.
34. Макушкин Ю. С. Частичная диоганализация при решении электронно-ядерной задачи в молекулах / Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников // Известия вузов СССР. Физика. - 1975. - № 242(8). - P. 54-59.
35. Быков А. Д. Колебательно–вращательная спектроскопия водяного пара / А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. - Новосибирск: Наука, 1989. - 296 с.
36. 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.
37. Быков А. Д. Изотопозамещение в многоатомных молекулах / А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников // Новосибирск: Наука. – 1985. – 160 с.
38. Watson J. K. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian / J. K Watson // Molecular Physics. – 1968. – Vol. 15, No. 5. – P. 479–490.
39. Маделунг Э. Математический аппарат физики / Э. Маделунг. – М.: Наука, 1968. – 618 с.
40. Albert S. Handbook of High-resolution Spectroscopy / S. Albert, K. K. Albert, M. Quack. - ETH, 2011. - Vol. 2. - P. 965–1019.
41. Уленеков О. Н. Обратные задачи молекулярной спектрсокопии: Диссертация на соиска-

ние ученой степени доктора физико-математических наук / О. Н. Уленеков. - Томск: Институт оптики атмосферы СО АН СССР, 1984. - 310 с. /

42. Watson J. K. G. Determination of sentrifugal coefficients of asymmetric-top molecules / J. K. G. Watson // J. Chem. Phys. - 1967. - Vol. 46. - P. 1935-1949.
43. Gordon I. E. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database / I. E. Gordon, L. S. Rothman, C. Hill, R. V. Kochanov, et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2017. - Vol. 203. - P. 3-69.
44. Rothman L. S. The HITRAN2012 molecular spectroscopic data base / L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2013. - Vol. 130. - P. 4–50.
45. Ulenikov O. N. Re–analysis of the high resolution FTIR spectrum of $C_2H_2D_2-$cis in the region of 1280-–1400 cm^{-1} / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Chertavskikh, et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2016. - Vol. 170. - P. 69-82.
46. Чертавских Ю. В. Анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы cis-$C_2H_2D_2$: улучшение параметров основного состояния на основе полосы ν_{12} / Ю. В. Чертавских // Теоретические и прикладные вопросы науки и образования: Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции - Тамбов, 31 января 2015. Тамбов: ООО "Консалтинговая компания Юком". - 2015. - С. 142-143.
47. Чертавских Ю. В. Об уточнении параметров основного состояния молекулы cis-$C_2H_2D_2$ на основе анализа колебательно-вращательного спектра полосы ν_{12} / Ю. В. Чертавских // XXI Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. - Екатеринбург - Омск: издательство АСФ России. - 2015. - С. 415-416.
48. Chertavskikh Yu. V. High resolution analysis of the ν_{12} band and re-analysis of the ground state of cis-$C_2H_2D_2$ / Yu. V. Chertavskikh, I.A. Konov, A.S Belova // XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy: Abstract of Reports, Tomsk, 30 June-4 July 2015. - Tomsk: Publishing House of IOA SB RAS. - 2015. - P. 116.
49. Конова Ю.В. Об улучшении параметров основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$-cis на основе высокоточных экспериментальных данных о полосах ν_{10}, ν_7, ν_6 и ν_3 / Ю. В. Конова // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: сборник трудов XV Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 25-28 апреля 2017 г.) // Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2017. - С. 168-170.
50. Ulenikov O. N. Ro-vibrational analysis of the $C_2H_2D_2$-cis molecule spectra in the region of 1150-1450 cm^{-1}: The ν_{12}, ν_3, $2\nu_{10}$ and $\nu_8+\nu_{10}$ bands / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S.

Bekhtereva, Yu.V. Konova, et. al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2020. - Vol. 250. - P. 107021.

51. Tan T. L. Analysis of the Coriolis interaction between ν_6 and ν_4 bands of ethylene-cis-d$_2$ by high-resolution FTIR spectroscopy / T. L. Tan, M. G. Gabona // J. Mol/ Spectr. - 2012. - Vol. 272. - P. 51-54.
52. Конов И. А. Анализ Фурье-спектра высокого разрешения полосы ν_6 молекулы cis-$C_2H_2D_2$ / И. А. Конов, Ю. -. Чертавских, А. Л. Фомченко, Ю. С. Аслаповская и др. // Известия ВУЗов. Физика. - 2015. - Т. 58. - № 11. - С. 95-99.
53. Ulenikov O. N. High resolution spectroscopic study of the $C_2H_2D_2$-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, Yu. V. Chertavskikh, et al. // High Resolution Molecular Spectroscopy: Program and Abstracts of twenty-fourth Colloquium, Dijon, August 24-28, 2015. - Dijon: University of Burgundy. - 2015. - P. 111.
54. Konov I. A. High resolution analysis of the ν_4, ν_6, ν_7, ν_8 and ν_{10} Vibrational bands of $C_2H_2D_2$-cis / I. A. Konov, Yu. V.Chertavskikh, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, O. N. Ulenikov, S. Bauerecker // Book of abstracts of the 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, August 30 - September 3, 2016. - University of Chemistry and technology Prague. - P. 170.
55. Конова Ю. В. Исследование вращательной структуры "запрещённой"полосы ν_8 молекулы $C_2H_2D_2$-cis / Ю. В. Конова // Известия ВУЗов. Физика. - 2017. - Т. 60. - № 9. - С. 168-172.
56. Konova Yu. V. Study of resonance interactions in the region of 1000-1500 cm^{-1} in the $C_2H_2D_2$-cis molecule / Yu. V. Konova, I.A. Konov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, S. Bauerecker, O.N. Ulenekov // High Resolution Molecular Spectroscopy: Program and Abstracts of 25th Colloquium, Helsinki, Finland, August 20-25, 2017. - 2017. - P. 123.
57. Konova Yu. V. Quantitative characteristics of high-resolution spectra to the benefit of astrophysics: The case of an ethylene molecule and its isotopologues / Yu.V. Konova, N.V. Kashirina, A.G. Ziatkova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2019. - Vol. 516, No. 1.
58. Goh K. L. Analysis of the coriolis interaction of the ν_{12} band with $2\nu_{10}$ of cis-d$_2$-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. 584-588.
59. Ng L. L. Coriolis interaction of the ν_{12} and $2\nu_{10}$ bands of ethylene–cis–1,2–d_2 (cis–$C_2H_2D_2$) by high-resolution FTIR spectroscopy / L. L. Ng, T. L. Tan, M. G. Gabona // J. Mol. Spectrosc.

- 2015. - Vol. 316. - P. 90-94.

60. Ulenikov O. N. On the method of precise abundance determination of isotopologues in a gas mixture: Effective dipole moment parameters for the fundamental bands of different isotopologues of H_2O, H_2S, H_2Se, SO_2, O_3, H_2CO, H_2CS, and C_2H_4 / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, A. S. Belova, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2020. - Vol. 242. - P. 106791.
61. Ulenikov O. N. Extended analysis of the ν_{12} band of $^{12}C_2H_4$ for astrophysical applications: Line strengths, widths, and shifts / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, A. N. Kakaulin, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2019. - Vol. 233. - P. 57–66.
62. Ulenikov O. N. Extended analysis of the lowest bands of $^{12}C_2H_4$: Line strengths, widths, and shifts in the ν_7, ν_{10}, and ν_4 bands / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, N. I. Raspopova, C. Sydow, S. Bauerecker // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2019. - Vol. 239. - P. 106657.
63. Gromova O. V. Quantitative analysis of ro–vibrational spectra of ethylene: Line strength of the ν_8 and ν_{11} bands of $^{12}C_2H_4$ / O.V. Gromova, E. S. Bekhtereva, S. Bauerecker //J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2020. - (отдано в печать).
64. Tennyson J. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report) / J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Csaszar, L. Daumont, R. R. Gamache et al. // Pure Appl. Chem. - 2014. - Vol. 86, No. 12. - P. 1931-1943.
65. Ulenikov O. N. High resolution spectroscopic study of cis-$C_2H_2D_2$: re-analysis of the ground state, ν_{12}, $\nu_4 + \nu_7$, $\nu_7 + \nu_8$ and ν_2 vibrational bands / O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, I.A. Konov, Yu.V. Chertavskikh, C. Maul, S. Bauerecker // Abstract of the 23rd International conference on high resolution molecular spectroscopy, Bologna, Italy. - 2014. - P. 243.
66. Konova Yu. V. Analysis of resonance interactions in the bands located in the region of 1500-1750 cm^{-1} in the $C_2H_2D_2$-cis molecule / Yu. V. Konova, I. A. Konov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, S. Bauerecker, C. Sydow // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy - Abstract Book, Bilbao, Spain, September 3-7, 2018. - 2018. - P. 265.
67. Конова Ю. В. Анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы $C_2H_2D_2$-cis в диапазоне 1620-1780 см$^{-1}$ / Ю.В. Конова, И.А. Конов, А.Г. Зятькова // Известия ВУЗов. Физика. - 2019. - Т. 62. - № 2. - С. 161-176.
68. Чертавских Ю. В. Анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения по-

лосы $\nu_4 + \nu_7$ молекулы cis-$C_2H_2D_2$ / Ю.В. Чертавских // Перспективы фундаментальных наук [Электронный ресурс] : сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21-24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2015. - С. 296-299.

69. Tan T. L. High-resolution FTIR spectroscopic analysis of the Coriolis interaction in the $\nu_7 + \nu_8$ band of ethylene–cis–d_2 (cis–$C_2H_2D_2$)/ T. L. Tan, M. G. Gabona // J. Mol. Spectrosc. - 2012. - Vol. 275. - P. 5-8.
70. Ulenikov O. N. High resolution analysis of the SO_2 spectrum in the 2600–2900 cm^{-1} region: $2\nu_3$, $\nu_2+2\nu_3$-ν_2 and $2\nu_1+\nu_2$ bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Behtereva et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2012. – Vol. 113. – P. 500–517.
71. Ulenikov O. N. First high resolution analysis of the $\nu_2 + \nu_6$ band of $C_2H_2D_2$-cis isotopologue of ethylene / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, Yu. V. Konova, C. Sydow // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. - 2019. - Vol. 233. - P. 99-109.
72. Konova Yu. V. Analysis of the high resolution FTIR spectra of the $C_2H_2D_2$-cis molecule in the region 2900-3200 cm^{-1} / Yu. V. Konova, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, O. N. Ulenekov, S. Bauerecker // High Resolution Molecular Spectroscopy: Program and Abstracts of 26th Colloquium, Dijon, France, August 26-30, 2019. - 2019. - P. 230.

Список иллюстративного материала

Приложение А

Абсолютные интенсивности линий, принадлежащих полосам ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$–цис

Таблица А.1 – Список абсолютных интенсивностей линий, принадлежащих полосам ν_3 и ν_{12} молекулы $C_2H_2D_2$–цис

Верхние			Нижние			$\nu_{эксп}$ [а]	S_ν^N(эксп) [б]	S_ν^N(теор) [в]	S_ν^N(теор) [г]	δ_ν^S [д]	Полоса
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	см$^{-1}$	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	в %	
22	12	11	23	13	10	1121,3967		1,318E-24			ν_3
22	12	10	23	13	11	1121,3967	1,825(36)E-24	6,069E-25	1,925E-24	-1,6	ν_3
12	12	1	13	13	0	1135,7870		7,272E-24			ν_3
12	12	0	13	13	1	1135,7870	1,224(45)E-23	5,174E-24	1,245E-23	-0,5	ν_3
18	10	9	19	11	8	1136,8678		2,521E-24			ν_3
18	10	8	19	11	9	1136,8678	4,047(32)E-24	1,598E-24	4,119E-24	-0,5	ν_3
14	11	4	15	12	3	1137,7419		5,118E-24			ν_3
14	11	3	15	12	4	1137,7419	8,059(67)E-24	3,909E-24	9,028E-24	-3,4	ν_3
17	10	8	18	11	7	1138,3034		1,974E-24			ν_3
17	10	7	18	11	8	1138,3034	4,721(51)E-24	3,057E-24	5,031E-24	-1,9	ν_3
13	11	3	14	12	2	1139,1992		4,555E-24			ν_3
13	11	2	14	12	3	1139,1992	1,131(44)E-23	6,102E-24	1,066E-23	1,8	ν_3
16	10	7	17	11	6	1139,7445		3,674E-24			ν_3
16	10	6	17	11	7	1139,7445	5,838(41)E-24	2,415E-24	6,089E-24	-1,3	ν_3
12	11	2	13	12	1	1140,6644		7,214E-24			ν_3
12	11	1	13	12	2	1140,6644	1,257(04)E-23	5,273E-24	1,249E-23	0,2	ν_3
15	10	6	16	11	5	1141,1909		2,925E-24			ν_3
15	10	5	16	11	6	1141,1909	7,438(97)E-24	4,377E-24	7,302E-24	0,6	ν_3
18	9	10	19	10	9	1141,8056		2,037E-24			ν_3
18	9	9	19	10	10	1141,8056	3,382(42)E-24	1,529E-24	3,567E-24	-1,6	ν_3
11	11	1	12	12	0	1142,1329		6,069E-24			ν_3
11	11	0	12	12	1	1142,1329	1,346(05)E-23	8,466E-24	1,454E-23	-2,3	ν_3
14	10	5	15	11	4	1142,6439		5,172E-24			ν_3
14	10	4	15	11	5	1142,6439	8,010(69)E-24	3,509E-24	8,681E-24	-2,4	ν_3
13	10	4	14	11	3	1144,1034		4,171E-24			ν_3
13	10	3	14	11	4	1144,1034	9,264(40)E-24	6,065E-24	1,024E-23	-3,0	ν_3
16	9	8	17	10	7	1144,6773		3,082E-24			ν_3
16	9	7	17	10	8	1144,6773	5,111(48)E-24	2,280E-24	5,361E-24	-1,4	ν_3
12	10	3	13	11	2	1145,5672		7,061E-24			ν_3
12	10	2	13	11	3	1145,5672	1,271(07)E-23	4,918E-24	1,198E-23	1,8	ν_3
11	10	2	12	11	1	1147,0359		5,754E-24			ν_3
11	10	1	12	11	2	1147,0359	1,222(06)E-23	8,167E-24	1,392E-23	-3,9	ν_3
14	9	6	15	10	5	1147,5750		4,471E-24			ν_3
14	9	5	15	10	6	1147,5750	8,887(40)E-24	3,268E-24	7,740E-24	4,1	ν_3
10	10	1	11	11	0	1148,5096		9,391E-24			ν_3
10	10	0	11	11	1	1148,5096	1,582(09)E-23	6,686E-24	1,608E-23	-0,5	ν_3
12	9	4	13	10	3	1150,4957		6,250E-24			ν_3
12	9	3	13	10	4	1150,4957	1,074(06)E-23	4,525E-24	1,077E-23	-0,1	ν_3
11	9	3	12	10	2	1151,9646		5,262E-24			ν_3
11	9	2	12	10	3	1151,9646	1,222(06)E-23	7,297E-24	1,256E-23	-0,8	ν_3
14	8	7	15	9	6	1152,5319		3,753E-24			ν_3
14	8	6	15	9	7	1152,5319	7,155(91)E-24	2,729E-24	6,482E-24	3,0	ν_3
10	9	2	11	10	1	1153,4385		8,458E-24			ν_3
10	9	1	11	10	2	1153,4385	1,650(07)E-23	6,077E-24	1,454E-23	3,8	ν_3
13	8	6	14	9	5	1153,9885		3,242E-24			ν_3
13	8	5	14	9	6	1153,9885	8,545(61)E-24	4,476E-24	7,718E-24	3,1	ν_3
9	9	1	10	10	0	1154,9172		6,979E-24			ν_3
9	9	0	10	10	1	1154,9172	1,754(74)E-23	9,742E-24	1,672E-23	1,4	ν_3
12	8	5	13	9	4	1155,4505		5,286E-24			ν_3
17	12	6	17	13	5	1155,9379		2,310E-24			ν_3
17	12	5	17	13	4	1155,9379	5,201(47)E-24	2,609E-24	4,919E-24	1,7	ν_3
18	12	7	18	13	6	1156,0278		2,685E-24			ν_3
18	12	6	18	13	5	1156,0278	5,383(79)E-24	2,372E-24	5,056E-24	1,9	ν_3
19	12	8	19	13	7	1156,1233		2,354E-24			ν_3
19	12	7	19	13	6	1156,1233	0,538(11)E-23	2,372E-24	4,725E-24	3,9	ν_3
21	12	10	21	13	9	1156,3338		2,152E-24			ν_3
21	12	9	21	13	8	1156,3338	0,502(15)E-23	2,456E-24	4,608E-24	2,6	ν_3

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп)б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
24	12	13	24	13	12	1156,7001		1,891E-24			ν_3
24	12	12	24	13	11	1156,7001	3,749(38)E-24	1,642E-24	3,533E-24	1,8	ν_3
11	8	4	12	9	3	1156,9180		4,453E-24			ν_3
11	8	3	12	9	4	1156,9180	1,271(06)E-23	6,189E-24	1,064E-23	5,3	ν_3
14	7	8	15	8	7	1157,5194		3,017E-24			ν_3
14	7	7	15	8	8	1157,5194	4,888(46)E-24	2,005E-24	5,022E-24	-0,8	ν_3
10	8	3	11	9	2	1158,3922		7,188E-24			ν_3
10	8	2	11	9	3	1158,3922	1,186(11)E-23	5,155E-24	1,234E-23	-1,2	ν_3
13	7	7	14	8	6	1158,9720		2,422E-24			ν_3
13	7	6	14	8	7	1158,9720	5,844(38)E-24	3,597E-24	6,019E-24	-0,9	ν_3
9	8	2	10	9	1	1159,8710		5,925E-24			ν_3
9	8	1	10	9	2	1159,8710	1,426(06)E-23	8,290E-24	1,422E-23	0,1	ν_3
12	7	6	13	8	5	1160,4318		4,244E-24			ν_3
12	7	5	13	8	6	1160,4318	7,296(42)E-24	2,893E-24	7,137E-24	0,7	ν_3
13	11	3	13	12	2	1160,5221		1,506E-24			ν_3
13	11	2	13	12	1	1160,5221	4,065(89)E-24	2,380E-24	3,886E-24	1,4	ν_3
15	11	4	15	12	3	1160,6617		3,609E-24			ν_3
15	11	5	15	12	4	1160,6617	6,150(96)E-24	2,296E-24	5,905E-24	1,2	ν_3
18	11	8	18	12	7	1160,9092		4,002E-24			ν_3
18	11	7	18	12	6	1160,9092	6,616(70)E-24	2,571E-24	6,573E-24	0,2	ν_3
21	11	11	21	12	10	1161,2633		2,191E-24			ν_3
21	11	10	21	12	9	1161,2633	5,742(58)E-24	3,377E-24	5,567E-24	0,9	ν_3
8	8	1	9	9	0	1161,3546		9,507E-24			ν_3
8	8	0	9	9	1	1161,3546	1,573(05)E-23	6,773E-24	1,628E-23	-1,0	ν_3
23	11	13	23	12	12	1161,4970		1,891E-24			ν_3
23	11	12	23	12	11	1161,4970	4,878(63)E-24	2,890E-24	4,781E-24	0,6	ν_3
11	7	5	12	8	4	1161,8977		3,418E-24			ν_3
11	7	4	12	8	5	1161,8977	7,954(56)E-24	4,960E-24	8,378E-24	-1,6	ν_3
9	7	3	10	8	2	1164,8483		4,641E-24			ν_3
9	7	2	10	8	3	1164,8483	1,059(06)E-23	6,600E-24	1,124E-23	-1,8	ν_3
12	6	7	13	7	6	1165,4429		2,782E-24			ν_3
12	6	6	13	7	7	1165,4429	5,805(62)E-24	2,194E-24	4,976E-24	4,6	ν_3
14	10	5	14	11	4	1165,5018		4,010E-24			ν_3
14	10	4	14	11	3	1165,5018	6,890(53)E-24	2,979E-24	6,989E-24	-0,4	ν_3
15	10	6	15	11	5	1165,5764		3,241E-24			ν_3
15	10	5	15	11	4	1165,5764	6,895(44)E-24	4,376E-24	7,617E-24	-3,0	ν_3
16	10	7	16	11	6	1165,6577		4,564E-24			ν_3
16	10	6	16	11	5	1165,6577	6,876(60)E-24	3,368E-24	7,933E-24	-4,3	ν_3
17	10	8	17	11	7	1165,7458		3,386E-24			ν_3
17	10	7	17	11	6	1165,7458	7,666(91)E-24	4,605E-24	7,991E-24	-1,2	ν_3
18	10	9	18	11	8	1165,8403		4,527E-24			ν_3
18	10	8	18	11	7	1165,8403	7,547(48)E-24	3,316E-24	7,843E-24	-1,2	ν_3
19	10	10	19	11	9	1165,9422		3,178E-24			ν_3
19	10	9	19	11	8	1165,9422	7,972(35)E-24	4,356E-24	7,534E-24	1,7	ν_3
20	10	11	20	11	10	1166,0517		4,116E-24			ν_3
20	10	10	20	11	9	1166,0517	6,924(49)E-24	2,990E-24	7,106E-24	-0,8	ν_3
21	10	12	21	11	11	1166,1688		2,768E-24			ν_3
21	10	11	21	11	10	1166,1688	7,023(47)E-24	3,826E-24	6,594E-24	1,9	ν_3
22	10	13	22	11	12	1166,2942		3,505E-24			ν_3
22	10	12	22	11	11	1166,2942	6,108(31)E-24	2,524E-24	6,029E-24	0,4	ν_3
8	7	2	9	8	1	1166,3320		7,532E-24			ν_3
8	7	1	9	8	2	1166,3320	1,202(04)E-23	5,346E-24	1,288E-23	-2,1	ν_3
23	10	14	23	11	13	1166,4280		2,271E-24			ν_3
23	10	13	23	11	12	1166,4280	6,040(45)E-24	3,167E-24	5,438E-24	3,1	ν_3
24	10	15	24	11	14	1166,5696		2,826E-24			ν_3
24	10	14	24	11	13	1166,5696	5,267(29)E-24	2,017E-24	4,843E-24	2,5	ν_3
7	7	1	8	8	0	1167,8206		6,124E-24			ν_3
7	7	0	8	8	1	1167,8206	1,507(04)E-23	8,553E-24	1,468E-23	0,8	ν_3
9	6	4	10	7	3	1169,8505		3,446E-24			ν_3
9	6	3	10	7	4	1169,8505	7,889(46)E-24	4,624E-24	8,069E-24	-0,7	ν_3
11	9	3	11	10	2	1170,2493		2,149E-24			ν_3
11	9	2	11	10	1	1170,2493	4,406(46)E-24	2,979E-24	5,128E-24	-4,5	ν_3
12	9	4	12	10	3	1170,3075		3,939E-24			ν_3
12	9	3	12	10	2	1170,3075	6,163(41)E-24	2,850E-24	6,790E-24	-2,9	ν_3
13	9	5	13	10	4	1170,3724		3,351E-24			ν_3
13	9	4	13	10	3	1170,3724	7,624(39)E-24	4,616E-24	7,967E-24	-1,3	ν_3
14	9	6	14	10	5	1170,4435		5,052E-24			ν_3
14	9	5	14	10	4	1170,4435	8,285(34)E-24	3,680E-24	8,732E-24	-1,6	ν_3
15	9	7	15	10	6	1170,5212		3,863E-24			ν_3
15	9	6	15	10	5	1170,5212	9,218(45)E-24	5,285E-24	9,148E-24	0,2	ν_3
16	9	8	16	10	7	1170,6061		5,348E-24			ν_3

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а)] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) [б)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [в)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [г)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S [д)] в %	Полоса
16	9	7	16	10	6	1170,6061	9,322(43)E-24	3,925E-24	9,273E-24	0,2	ν_3
17	9	9	17	10	8	1170,6990		3,886E-24			ν_3
17	9	8	17	10	7	1170,6990	8,917(31)E-24	5,273E-24	9,159E-24	-0,8	ν_3
18	9	10	18	10	9	1170,7997		5,087E-24			ν_3
18	9	9	18	10	8	1170,7997	9,466(65)E-24	3,767E-24	8,854E-24	2,0	ν_3
19	9	11	19	10	10	1170,9089		3,586E-24			ν_3
19	9	10	19	10	9	1170,9089	8,080(31)E-24	4,821E-24	8,407E-24	-1,2	ν_3
20	9	12	20	10	11	1171,0271		4,494E-24			ν_3
20	9	11	20	10	10	1171,0271	7,660(54)E-24	3,359E-24	7,853E-24	-0,7	ν_3
8	6	3	9	7	2	1171,3330		5,364E-24			ν_3
8	6	2	9	7	3	1171,3330	9,005(56)E-24	3,934E-24	9,298E-24	-1,0	ν_3
23	9	15	23	10	14	1171,4400		2,543E-24			ν_3
23	9	14	23	10	13	1171,4400	5,500(68)E-24	3,348E-24	5,891E-24	-2,1	ν_3
25	9	17	25	10	16	1171,7696		1,989E-24			ν_3
25	9	16	25	10	15	1171,7696	4,431(46)E-24	2,587E-24	4,576E-24	-1,0	ν_3
10	5	5	11	6	6	1173,4072		1,737E-24			ν_3
10	5	6	11	6	5	1173,4072	4,367(30)E-24	2,725E-24	4,462E-24	-0,6	ν_3
16	8	9	16	9	8	1175,5896		6,116E-24			ν_3
16	8	8	16	9	7	1175,5896	9,444(43)E-24	4,074E-24	1,019E-23	-2,3	ν_3
17	8	10	17	9	9	1175,6903		3,960E-24			ν_3
17	8	9	17	9	8	1175,6903	1,085(06)E-23	5,971E-24	9,930E-24	2,7	ν_3
18	8	11	18	9	10	1175,8001		5,725E-24			ν_3
18	8	10	18	9	9	1175,8001	9,521(46)E-24	3,779E-24	9,504E-24	0,1	ν_3
19	8	12	19	9	11	1175,9204		3,549E-24			ν_3
19	8	11	19	9	10	1175,9204	9,054(38)E-24	5,402E-24	8,951E-24	0,3	ν_3
20	8	13	20	9	12	1176,0513		5,024E-24			ν_3
20	8	12	20	9	11	1176,0513	8,540(55)E-24	3,284E-24	8,308E-24	0,8	ν_3
21	8	14	21	9	13	1176,1940		2,998E-24			ν_3
21	8	13	21	9	12	1176,1940	8,478(96)E-24	4,612E-24	7,609E-24	3,2	ν_3
22	8	15	22	9	14	1176,3495		4,180E-24			ν_3
22	8	14	22	9	13	1176,3495	7,559(41)E-24	2,702E-24	6,882E-24	2,8	ν_3
8	5	4	9	6	3	1176,3581		3,618E-24			ν_3
8	5	3	9	6	4	1176,3581	5,836(48)E-24	2,431E-24	6,049E-24	-1,1	ν_3
24	8	17	24	9	16	1176,7008		3,314E-24			ν_3
24	8	16	24	9	15	1176,7008	6,219(42)E-24	2,118E-24	5,432E-24	4,1	ν_3
25	8	18	25	9	17	1176,8994		1,846E-24			ν_3
25	8	17	25	9	16	1176,8994	5,099(75)E-24	2,905E-24	4,751E-24	2,1	ν_3
7	5	3	8	6	2	1177,8449		2,826E-24			ν_3
7	5	2	8	6	3	1177,8449	7,101(47)E-24	4,111E-24	6,937E-24	0,7	ν_3
6	5	2	7	6	1	1179,3374		4,640E-24			ν_3
6	5	1	7	6	2	1179,3374	9,069(27)E-24	3,257E-24	7,897E-24	4,1	ν_3
11	7	5	11	8	4	1180,2009		3,746E-24			ν_3
11	7	4	11	8	3	1180,2009	7,939(50)E-24	4,837E-24	8,583E-24	-2,3	ν_3
12	7	6	12	8	5	1180,2663		5,358E-24			ν_3
12	7	5	12	8	4	1180,2663	8,471(29)E-24	4,163E-24	9,522E-24	-3,5	ν_3
13	7	7	13	8	6	1180,3394		4,427E-24			ν_3
13	7	6	13	8	5	1180,3394	1,027(04)E-23	5,678E-24	1,011E-23	0,5	ν_3
14	7	8	14	8	7	1180,4215		5,825E-24			ν_3
14	7	7	14	8	6	1180,4215	9,789(63)E-24	4,559E-24	1,038E-23	-1,8	ν_3
15	7	9	15	8	8	1180,5134		4,577E-24			ν_3
15	7	8	15	8	7	1180,5134	1,025(04)E-23	5,824E-24	1,040E-23	-0,4	ν_3
16	7	10	16	8	9	1180,6159		5,702E-24			ν_3
16	7	9	16	8	8	1180,6159	9,471(46)E-24	4,501E-24	1,020E-23	-2,2	ν_3
5	5	1	6	6	0	1180,8352		3,736E-24			ν_3
5	5	0	6	6	1	1180,8352	9,292(46)E-24	5,219E-24	8,955E-24	1,1	ν_3
18	7	12	18	8	11	1180,8547		5,185E-24			ν_3
18	7	11	18	8	10	1180,8547	8,782(35)E-24	4,131E-24	9,316E-24	-1,8	ν_3
19	7	13	19	8	12	1180,9935		3,871E-24			ν_3
19	7	12	19	8	11	1180,9935	9,621(37)E-24	4,833E-24	8,704E-24	3,0	ν_3
11	6	6	11	7	5	1185,2220		3,574E-24			ν_3
11	6	5	11	7	4	1185,2220	8,786(48)E-24	5,536E-24	9,110E-24	-1,1	ν_3
12	6	7	12	7	6	1185,2948		5,926E-24			ν_3
12	6	6	12	7	5	1185,2948	9,355(42)E-24	3,812E-24	9,738E-24	-1,2	ν_3
13	6	7	13	7	6	1185,3784		6,144E-24			ν_3
13	6	8	13	7	7	1185,3784	1,002(04)E-23	3,938E-24	1,008E-23	-0,2	ν_3
14	6	9	14	7	8	1185,4728		6,213E-24			ν_3
14	6	8	14	7	7	1185,4728	1,007(06)E-23	3,966E-24	1,018E-23	-0,3	ν_3
15	6	10	15	7	9	1185,5804		3,911E-24			ν_3
15	6	9	15	7	8	1185,5804	1,058(05)E-23	6,153E-24	1,006E-23	1,5	ν_3
4	4	0	5	5	1	1187,3817		2,393E-24			ν_3
4	4	1	5	5	0	1187,3817	5,928(39)E-24	3,357E-24	5,749E-24	0,9	ν_3

Таблица A.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$[а)] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп)[б)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)[в)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)[г)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S[д)] в %	Полоса
8	5	4	8	6	3	1190,0906		3,196E-24			ν_3
8	5	3	8	6	2	1190,0906	6,332(58)E-24	2,542E-24	5,739E-24	3,0	ν_3
9	5	4	9	6	3	1190,1444		3,826E-24			ν_3
9	5	5	9	6	4	1190,1444	6,671(47)E-24	3,051E-24	6,877E-24	-0,9	ν_3
10	5	5	10	6	4	1190,2078		3,432E-24			ν_3
10	5	6	10	6	5	1190,2078		4,290E-24			ν_3
11	2	9	12	3	10	1190,2078	0,682(12)E-24	4,524E-27	7,726E-24	-3,7	ν_3
6	5	2	6	4	3	1241,1838		1,930E-24			ν_3
6	5	1	6	4	2	1241,1838	3,866(53)E-24	1,715E-24	3,644E-24	1,8	ν_3
4	4	0	3	3	1	1242,0684		2,097E-24			ν_3
4	4	1	3	3	0	1242,0684	4,739(55)E-24	2,750E-24	4,846E-24	-0,7	ν_3
7	6	2	7	5	3	1246,4040		1,680E-24			ν_3
7	6	1	7	5	2	1246,4040	4,899(47)E-24	3,044E-24	4,723E-24	1,1	ν_3
8	6	3	8	5	4	1246,4267		4,100E-24			ν_3
8	6	2	8	5	3	1246,4267	6,156(39)E-24	2,266E-24	6,366E-24	-1,0	ν_3
11	6	6	11	5	7	1246,4916		3,311E-24			ν_3
11	6	5	11	5	6	1246,4916	8,529(18)E-24	5,954E-24	9,265E-24	-2,5	ν_3
5	5	1	4	4	0	1248,7937		3,671E-24			ν_3
5	5	0	4	4	1	1248,7937	8,711(05)E-24	5,444E-24	9,115E-24	-1,4	ν_3
6	5	2	5	4	1	1250,3419		5,334E-24			ν_3
6	5	1	5	4	2	1250,3419	1,051(04)E-23	3,393E-24	8,727E-24	5,6	ν_3
8	7	2	8	6	3	1251,6350		2,589E-24			ν_3
8	7	1	8	6	2	1251,6350	4,962(90)E-24	2,499E-24	5,088E-24	-0,8	ν_3
9	7	3	9	6	4	1251,6634		3,355E-24			ν_3
9	7	2	9	6	3	1251,6634	7,247(73)E-24	3,481E-24	6,836E-24	1,8	ν_3
11	7	5	11	6	6	1251,7228		4,473E-24			ν_3
11	7	4	11	6	5	1251,7228	8,723(34)E-24	4,659E-24	9,132E-24	-1,4	ν_3
12	7	6	12	6	7	1251,7526		4,993E-24			ν_3
12	7	5	12	6	6	1251,7526	1,022(04)E-23	4,784E-24	9,777E-24	1,3	ν_3
13	7	7	13	6	8	1251,7815		4,956E-24			ν_3
13	7	6	13	6	7	1251,7815	0,999(12)E-24	5,184E-24	1,014E-23	-0,4	ν_3
14	7	8	14	6	9	1251,8086		5,250E-24			ν_3
14	7	7	14	6	8	1251,8086		5,007E-24			ν_3
25	7	19	25	6	20	1251,8086	1,252(12)E-23	2,049E-24	1,231E-23	0,5	ν_3
21	7	14	21	6	15	1251,8232	3,776(42)E-24	3,586E-24	3,586E-24	1,5	ν_3
15	7	9	15	6	10	1251,8324		4,955E-24			ν_3
15	7	8	15	6	9	1251,8324	0,990(11)E-24	5,206E-24	1,016E-23	-0,8	ν_3
8	5	4	7	4	3	1253,4458		5,115E-24			ν_3
8	5	3	7	4	4	1253,4458	9,770(24)E-24	2,890E-24	8,005E-24	6,0	ν_3
9	8	2	9	7	3	1256,8762		1,872E-24			ν_3
9	8	1	9	7	2	1256,8762	6,414(51)E-24	3,717E-24	5,590E-24	4,1	ν_3
11	8	3	11	7	4	1256,9443		5,902E-24			ν_3
11	8	4	11	7	5	1256,9443	8,438(33)E-24	2,982E-24	8,884E-24	-1,5	ν_3
12	8	5	12	7	6	1256,9806		6,554E-24			ν_3
12	8	4	12	7	5	1256,9806	1,050(04)E-23	3,318E-24	9,872E-24	1,9	ν_3
13	8	6	13	7	7	1257,0179		3,532E-24			ν_3
13	8	5	13	7	6	1257,0179	1,122(05)E-23	6,963E-24	1,050E-23	2,0	ν_3
14	8	7	14	7	8	1257,0555		7,163E-24			ν_3
14	8	6	14	7	7	1257,0555	9,770(23)E-24	3,641E-24	1,080E-23	-3,0	ν_3
15	8	8	15	7	9	1257,0930		3,660E-24			ν_3
15	8	7	15	7	8	1257,0930	1,240(07)E-23	7,185E-24	1,084E-23	4,0	ν_3
16	8	9	16	7	10	1257,1292		7,057E-24			ν_3
16	8	8	16	7	9	1257,1292	1,046(06)E-23	3,603E-24	1,066E-23	-0,6	ν_3
18	8	11	18	7	12	1257,1968		6,464E-24			ν_3
18	8	10	18	7	11	1257,1968	9,230(63)E-24	3,316E-24	9,780E-24	-1,7	ν_3
19	8	11	19	7	12	1257,2264		6,051E-24			ν_3
19	8	12	19	7	13	1257,2264		3,112E-24			ν_3
20	8	13	20	7	14	1257,2520		5,584E-24			ν_3
20	8	12	20	7	13	1257,2520	8,352(75)E-24	2,879E-24	8,463E-24	-0,4	ν_3
8	6	3	7	5	2	1258,6388		6,872E-24			ν_3
8	6	2	7	5	3	1258,6388	1,393(05)E-23	5,760E-24	1,263E-23	2,9	ν_3
10	6	5	9	5	4	1261,7578		5,797E-24			ν_3
10	6	4	9	5	5	1261,7578	1,276(05)E-23	5,405E-24	1,120E-23	3,9	ν_3
10	9	2	10	8	3	1262,1261		2,467E-24			ν_3
10	9	1	10	8	2	1262,1261	4,770(09)E-24	2,642E-24	5,109E-24	-2,1	ν_3
12	9	4	12	8	5	1262,2038		3,890E-24			ν_3
12	9	3	12	8	4	1262,2038	7,954(56)E-24	4,155E-24	8,045E-24	-0,3	ν_3
7	7	1	6	6	0	1262,2808		7,886E-24			ν_3
7	7	0	6	6	1	1262,2808	1,851(03)E-23	1,161E-23	1,950E-23	-1,6	ν_3
15	9	7	15	8	8	1262,3336		4,950E-24			ν_3
15	9	6	15	8	7	1262,3336	9,528(39)E-24	4,651E-24	9,601E-24	-0,2	ν_3

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние			Нижние			$\nu_{эксп}$ [а]	S_ν^N(эксп) [б]	S_ν^N(теор) [в]	S_ν^N(теор) [г]	δ_ν^{S} [д]	Полоса
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	см$^{-1}$	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	в %	
16	9	8	16	8	9	1262,3789		4,639E-24			ν_3
16	9	7	16	8	8	1262,3789	9,815(68)E-24	4,932E-24	9,571E-24	0,8	ν_3
17	9	9	17	8	10	1262,4244		4,812E-24			ν_3
17	9	8	17	8	9	1262,4244	9,035(57)E-24	4,530E-24	9,342E-24	-1,0	ν_3
18	9	10	18	8	11	1262,4697		4,343E-24			ν_3
18	9	9	18	8	10	1262,4697	8,033(45)E-24	4,611E-24	8,954E-24	-3,3	ν_3
19	9	11	19	8	12	1262,5143		4,349E-24			ν_3
19	9	10	19	8	11	1262,5143	8,430(42)E-24	4,100E-24	8,448E-24	-0,1	ν_3
21	9	13	21	8	14	1262,5990		3,708E-24			ν_3
21	9	12	21	8	13	1262,5990	7,086(60)E-24	3,500E-24	7,209E-24	-0,5	ν_3
23	9	15	23	8	16	1262,6735		3,007E-24			ν_3
23	9	14	23	8	15	1262,6735	5,333(38)E-24	2,843E-24	5,850E-24	-2,8	ν_3
24	9	16	24	8	17	1262,7049		2,520E-24			ν_3
24	9	15	24	8	16	1262,7049	4,961(52)E-24	2,663E-24	5,184E-24	-1,3	ν_3
8	7	2	7	6	1	1263,8365		1,128E-23			ν_3
8	7	1	7	6	2	1263,8365	1,646(09)E-23	7,283E-24	1,856E-23	-3,6	ν_3
10	7	4	9	6	3	1266,9582		1,055E-23			ν_3
10	7	3	9	6	4	1266,9582	1,627(03)E-23	6,168E-24	1,672E-23	-0,8	ν_3
14	10	5	14	9	6	1267,5173		5,912E-24			ν_3
14	10	4	14	9	5	1267,5173	8,321(44)E-24	2,677E-24	8,589E-24	-1,0	ν_3
16	10	7	16	9	8	1267,6165		6,271E-24			ν_3
16	10	6	16	9	7	1267,6165	8,728(46)E-24	2,871E-24	9,142E-24	-1,4	ν_3
17	10	8	17	9	9	1267,6683		2,852E-24			ν_3
17	10	7	17	9	8	1267,6683	1,010(02)E-23	6,188E-24	9,040E-24	3,3	ν_3
18	10	9	18	9	10	1267,7210		5,974E-24			ν_3
18	10	8	18	9	9	1267,7210	7,843(08)E-24	2,776E-24	8,751E-24	-3,3	ν_3
19	10	10	19	9	11	1267,7753		2,655E-24			ν_3
19	10	9	19	9	10	1267,7753	0,917(26)E-24	5,662E-24	8,317E-24	2,9	ν_3
20	10	11	20	9	12	1267,8276		5,277E-24			ν_3
20	10	10	20	9	11	1267,8276	7,065(49)E-24	2,501E-24	7,778E-24	-2,9	ν_3
21	10	12	21	9	13	1267,8810		2,323E-24			ν_3
21	10	11	21	9	12	1267,8810	6,445(63)E-24	4,845E-24	7,168E-24	-3,2	ν_3
25	10	16	25	9	17	1268,0762		1,535E-24			ν_3
25	10	15	25	9	16	1268,0762	5,154(55)E-24	3,013E-24	4,548E-24	3,7	ν_3
11	7	5	10	6	4	1268,5235		5,637E-24			ν_3
11	7	4	10	6	5	1268,5235	1,587(05)E-23	1,012E-23	1,576E-23	0,2	ν_3
8	8	1	7	7	0	1269,0399		1,369E-23			ν_3
8	8	0	7	7	1	1269,0399	2,260(07)E-23	1,027E-23	2,397E-23	-1,8	ν_3
12	7	6	11	6	5	1270,0910		9,650E-24			ν_3
12	7	5	11	6	6	1270,0910	1,486(05)E-23	5,120E-24	1,477E-23	0,2	ν_3
9	8	2	8	7	1	1270,5992		9,929E-24			ν_3
9	8	1	8	7	2	1270,5992	2,244(03)E-23	1,261E-23	2,254E-23	-0,1	ν_3
13	7	7	12	6	6	1271,6606		4,619E-24			ν_3
13	7	6	12	6	7	1271,6606	1,169(07)E-23	9,130E-24	1,375E-23	-4,9	ν_3
10	8	3	9	7	2	1272,1622		1,158E-23			ν_3
10	8	2	9	7	3	1272,1622	2,004(09)E-23	9,565E-24	2,114E-23	-1,6	ν_3
14	11	4	14	10	5	1272,7432		2,791E-24			ν_3
14	11	3	14	10	4	1272,7432	7,488(21)E-24	3,405E-24	6,195E-24	5,7	ν_3
17	11	7	17	10	8	1272,9010		3,882E-24			ν_3
17	11	6	17	10	7	1272,9010	6,972(12)E-24	3,220E-24	7,101E-24	-0,6	ν_3
18	11	8	18	10	9	1272,9544		3,161E-24			ν_3
18	11	7	18	10	8	1272,9544	8,383(37)E-24	3,795E-24	6,956E-24	5,6	ν_3
19	11	9	19	10	10	1272,9989		3,569E-24			ν_3
19	11	8	19	10	9	1272,9989	7,430(17)E-24	2,976E-24	6,545E-24	3,8	ν_3
21	11	11	21	10	12	1273,1755		3,061E-24			ν_3
21	11	10	21	10	11	1273,1755	5,903(45)E-24	2,637E-24	5,698E-24	1,1	ν_3
14	7	8	13	6	7	1273,2309		8,570E-24			ν_3
14	7	7	13	6	8	1273,2309	1,061(25)E-23	4,138E-24	1,271E-23	-5,4	ν_3
15	7	9	14	6	8	1274,8026		3,678E-24			ν_3
15	7	8	14	6	9	1274,8026	1,136(07)E-23	7,977E-24	1,165E-23	-0,8	ν_3
12	8	5	11	7	4	1275,2980		9,641E-24			ν_3
12	8	4	11	7	5	1275,2980	1,706(04)E-23	8,743E-24	1,838E-23	-2,2	ν_3
9	9	1	8	8	0	1275,8078		1,115E-23			ν_3
9	9	0	8	8	1	1275,8078	2,922(07)E-23	1,638E-23	2,753E-23	1,8	ν_3
16	7	10	15	6	9	1276,3732		7,358E-24			ν_3
16	7	9	15	6	10	1276,3732	1,013(15)E-23	3,244E-24	1,060E-23	-1,4	ν_3
13	8	6	12	7	5	1276,8703		8,279E-24			ν_3
13	8	5	12	7	6	1276,8703	1,761(09)E-23	8,724E-24	1,700E-23	1,1	ν_3
10	9	2	9	8	1	1277,3704		1,575E-23			ν_3
10	9	1	9	8	2	1277,3704	2,562(07)E-23	1,022E-23	2,597E-23	-0,4	ν_3
18	12	7	18	11	8	1278,1982		4,485E-24			ν_3

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
18	12	6	18	11	7	1278,1982	6,019(60)E-24	1,753E-24	6,238E-24	-1,1	ν_3
25	12	14	25	11	15	1278,6760		1,056E-24			ν_3
25	12	13	25	11	14	1278,6760	3,685(52)E-24	2,558E-24	3,614E-24	0,6	ν_3
11	9	3	10	8	2	1278,9369		9,340E-24			ν_3
11	9	2	10	8	3	1278,9369	2,273(76)E-23	1,508E-23	2,442E-23	-2,2	ν_3
12	9	4	11	8	3	1280,5071		1,437E-23			ν_3
12	9	3	11	8	4	1280,5071	2,263(06)E-23	8,500E-24	2,287E-23	-0,3	ν_3
16	8	9	15	7	8	1281,5998		6,217E-24			ν_3
16	8	8	15	7	9	1281,5998	1,303(07)E-23	6,717E-24	1,293E-23	0,2	ν_3
13	9	5	12	8	4	1282,0804		7,697E-24			ν_3
13	9	4	12	8	5	1282,0804	2,310(11)E-23	1,361E-23	2,131E-23	2,4	ν_3
10	10	1	9	9	0	1282,5819		1,653E-23			ν_3
10	10	0	9	9	1	1282,5819	2,676(06)E-23	1,239E-23	2,892E-23	-2,3	ν_3
17	8	10	16	7	9	1283,1792		6,164E-24			ν_3
17	8	9	16	7	10	1283,1792	1,038(22)E-23	5,475E-24	1,164E-23	-3,4	ν_3
11	10	2	10	9	1	1284,1484		1,186E-23			ν_3
11	10	1	10	9	2	1284,1484	2,617(06)E-23	1,508E-23	2,693E-23	-0,9	ν_3
18	8	11	17	7	10	1284,7590		4,788E-24			ν_3
18	8	10	17	7	11	1284,7590	1,172(09)E-23	5,608E-24	1,040E-23	3,6	ν_3
15	9	7	14	8	6	1285,2357		6,201E-24			ν_3
15	9	6	14	8	7	1285,2357	1,528(08)E-23	1,195E-23	1,815E-23	-5,2	ν_3
12	10	3	11	9	2	1285,7186		1,371E-23			ν_3
12	10	2	11	9	3	1285,7186	2,452(09)E-23	1,128E-23	2,499E-23	-0,6	ν_3
19	8	12	18	7	11	1286,3428		5,055E-24			ν_3
19	8	11	18	7	12	1286,3428	0,926(12)E-24	4,155E-24	9,210E-24	0,2	ν_3
16	9	8	15	8	7	1286,8172		1,108E-23			ν_3
16	9	7	15	8	8	1286,8172	1,506(11)E-23	5,514E-24	1,659E-23	-2,9	ν_3
20	8	12	19	7	13	1287,9175		4,518E-24			ν_3
20	8	13	19	7	12	1287,9175	0,973(24)E-24	3,580E-24	8,098E-24	5,5	ν_3
17	9	9	16	8	8	1288,4009		4,870E-24			ν_3
17	9	8	16	8	9	1288,4009	1,430(08)E-23	1,019E-23	1,506E-23	-1,6	ν_3
11	11	1	10	10	0	1289,3619		1,172E-23			ν_3
11	11	0	10	10	1	1289,3619	3,238(18)E-23	1,724E-23	2,895E-23	3,3	ν_3
15	10	6	14	9	5	1290,4494		9,373E-24			ν_3
15	10	5	14	9	6	1290,4494	2,185(09)E-23	1,001E-23	1,939E-23	3,6	ν_3
12	11	2	11	10	1	1290,9320		1,640E-23			ν_3
12	11	1	11	10	2	1290,9320	2,584(23)E-23	1,063E-23	2,703E-23	-1,3	ν_3
35	2	34	36	2	35	1291,4524		1,103E-22			ν_{12}
35	3	32	36	3	33	1291,4524		7,880E-23			ν_{12}
35	10	25	36	10	26	1291,4524		2,012E-23			ν_{12}
35	10	26	36	10	27	1291,4524	2,519(03)E-22	2,832E-23	2,375E-22	5,9	ν_{12}
19	9	11	18	8	10	1291,5728		3,722E-24			ν_3
19	9	10	18	8	11	1291,5728	1,204(34)E-23	8,404E-24	1,213E-23	-0,2	ν_3
35	0	35	36	0	36	1291,8593		9,207E-23			ν_{12}
35	1	35	36	1	36	1291,8593	2,205(18)E-22	1,289E-22	2,210E-22	-0,2	ν_3
16	10	7	15	9	6	1292,0321		8,919E-24			ν_3
16	10	6	15	9	7	1292,0321	1,628(09)E-23	8,685E-24	1,760E-23	-2,3	ν_3
13	11	3	12	10	2	1292,5053		9,606E-24			ν_3
13	11	2	12	10	3	1292,5053	2,988(07)E-23	1,551E-23	2,512E-23	5,2	ν_3
34	3	31	35	3	32	1292,7872		1,360E-22			ν_{12}
34	2	33	35	2	34	1292,7872	2,424(11)E-22	9,717E-23	2,332E-22	3,9	ν_{12}
34	0	34	35	0	35	1293,2234		1,597E-22			ν_{12}
34	1	34	35	1	35	1293,2234	2,678(09)E-22	1,141E-22	2,738E-22	-2,2	ν_{12}
33	4	29	34	4	30	1293,6013	1,022(07)E-22	1,045E-22	1,045E-22	-2,3	ν_{12}
33	3	31	34	3	32	1293,6086	1,413(11)E-22	1,463E-22	1,463E-22	-3,4	ν_{12}
33	3	30	34	3	31	1294,1214		1,202E-22			ν_{12}
33	2	32	34	2	33	1294,1214	2,794(11)E-22	1,682E-22	2,885E-22	-3,2	ν_{12}
32	3	29	33	3	30	1294,2107	1,589(09)E-22	1,621E-22	1,621E-22	-2,0	ν_3
33	0	33	34	0	34	1294,5868		1,388E-22			ν_{12}
33	1	33	34	1	34	1294,5868	3,505(11)E-22	1,943E-22	3,330E-22	5,1	ν_{12}
32	4	28	33	4	29	1294,9016	1,831(07)E-22	1,806E-22	1,806E-22	1,4	ν_{12}
18	10	9	17	9	8	1295,2056		6,952E-24			ν_3
18	10	8	17	9	9	1295,2056	1,567(09)E-23	7,280E-24	1,423E-23	2,9	ν_3
32	3	29	33	3	30	1295,4557		2,047E-22			ν_{12}
32	2	31	33	2	32	1295,4557		1,461E-22			ν_{12}
31	5	26	32	5	27	1295,4557	4,931(56)E-22	1,430E-22	4,937E-22	-0,1	ν_{12}
32	0	32	33	0	33	1295,9496		2,371E-22			ν_{12}
32	1	32	33	1	33	1295,9496	4,182(12)E-22	1,694E-22	4,065E-22	2,8	ν_{12}
12	12	1	11	11	0	1296,1460		1,535E-23			ν_3
12	12	0	11	11	1	1296,1460	3,157(07)E-23	1,153E-23	2,688E-23	4,8	ν_3
31	4	27	32	4	28	1296,1872	1,581(10)E-22	1,528E-22	1,528E-22	3,4	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
31	3	29	32	3	30	1296,2155	2,238(15)E-22	2,197E-22	2,197E-22	1,9	ν_{12}
30	5	25	31	5	26	1296,6910	2,372(16)E-22	2,443E-22	2,443E-22	-3,0	ν_{12}
31	3	28	32	3	29	1296,7893		1,781E-22			ν_{12}
31	2	30	32	2	31	1296,7893	4,484(08)E-22	2,493E-22	4,274E-22	4,8	ν_{12}
30	8	22	31	8	23	1297,2055	1,339(09)E-22	1,266E-22	1,266E-22	5,6	ν_{12}
31	0	31	32	0	32	1297,3116		2,031E-22			ν_{12}
31	1	31	32	1	32	1297,3116	4,895(12)E-22	2,843E-22	4,874E-22	0,4	ν_3
30	2	28	31	2	29	1297,5071	2,738(36)E-22	2,672E-22	2,672E-22	2,5	ν_{12}
29	6	23	30	6	24	1297,5071	1,399(36)E-22	1,479E-22	1,479E-22	-5,6	ν_{12}
30	3	28	31	3	29	1297,5185	1,981(35)E-22	1,908E-22	1,908E-22	3,7	ν_{12}
13	12	2	12	11	1	1297,7199		1,091E-23			ν_3
13	12	1	12	11	2	1297,7199	2,534(09)E-23	1,384E-23	2,476E-23	0,7	ν_3
28	5	23	29	5	24	1297,8234	3,245(10)E-22	3,286E-22	3,286E-22	-1,3	ν_{12}
29	7	22	30	7	23	1297,9426	1,302(10)E-22	1,344E-22	1,344E-22	-3,2	ν_3
30	9	21	31	9	22	1297,9521		1,039E-22			ν_{12}
30	9	22	31	9	23	1297,9537	1,739(45)E-22	7,447E-23	1,783E-22	-2,5	ν_{12}
29	7	23	30	7	24	1298,0711	1,779(11)E-22	1,884E-22	1,884E-22	-5,8	ν_{12}
30	10	20	31	10	21	1298,6289		8,067E-23			ν_{12}
30	10	21	31	10	22	1298,6289	1,309(16)E-22	5,735E-23	1,380E-22	-5,3	ν_{12}
30	0	30	31	0	31	1298,6728		3,418E-22			ν_{12}
30	1	30	31	1	31	1298,6728	5,801(11)E-22	2,441E-22	5,859E-22	-1,0	ν_{12}
29	8	21	30	8	22	1298,6946	1,149(15)E-22	1,104E-22	1,104E-22	4,0	ν_{12}
29	8	22	30	8	23	1298,7158	1,546(12)E-22	1,562E-22	1,562E-22	-1,0	ν_{12}
29	2	27	30	2	28	1298,7997	2,165(12)E-22	2,067E-22	2,067E-22	4,6	ν_{12}
29	3	27	30	3	28	1298,8213	3,289(12)E-22	3,201E-22	3,201E-22	2,7	ν_{12}
28	6	23	29	6	24	1298,9392	1,774(16)E-22	1,766E-22	1,766E-22	0,4	ν_{12}
27	2	25	28	2	26	1299,2465	3,090(26)E-22	3,019E-22	3,019E-22	2,3	ν_{12}
14	12	3	13	11	2	1299,2972		1,243E-23			ν_3
14	12	2	13	11	3	1299,2972	2,204(21)E-23	1,026E-23	2,269E-23	-0,9	ν_3
27	5	22	28	1	27	1299,3396		2,777E-22			ν_{12}
30	11	20	31	11	21	1299,3396		4,332E-23			ν_{12}
30	11	19	31	11	20	1299,3396	3,739(14)E-22	6,029E-23	3,813E-22	-2,0	ν_{12}
28	4	25	29	4	26	1299,3905	2,447(13)E-22	2,416E-22	2,416E-22	1,3	ν_{12}
29	9	20	30	9	21	1299,3953		8,938E-23			ν_{12}
29	9	21	30	9	22	1299,3953	2,253(16)E-22	1,247E-22	2,140E-22	5,1	ν_{12}
29	3	26	30	3	27	1299,4542		2,560E-22			ν_{12}
29	2	28	30	2	29	1299,4542	5,912(13)E-22	3,586E-22	6,146E-22	-3,9	ν_{12}
28	7	21	29	7	22	1299,4743	2,234(12)E-22	2,274E-22	2,274E-22	-1,8	ν_{12}
28	7	22	29	7	23	1299,5560	1,682(11)E-22	1,628E-22	1,628E-22	3,2	ν_{12}
28	5	24	29	5	25	1299,5819	1,681(14)E-22	1,630E-22	1,630E-22	3,1	ν_{12}
27	5	23	28	5	24	1299,7799	1,974(14)E-22	1,936E-22	1,936E-22	2,0	ν_{12}
27	6	21	28	6	22	1300,0006	2,081(10)E-22	2,117E-22	2,117E-22	-1,7	ν_{12}
29	0	29	30	0	30	1300,0318	2,821(47)E-22	2,885E-22	2,885E-22	-2,3	ν_{12}
29	1	29	30	1	30	1300,0318	4,193(47)E-22	4,006E-22	4,006E-22	4,6	ν_{12}
29	10	19	30	10	20	1300,0639		6,867E-23			ν_{12}
29	10	20	30	10	21	1300,0639	1,749(21)E-22	9,659E-23	1,653E-22	5,7	ν_{12}
28	2	26	29	2	27	1300,0915	3,729(41)E-22	3,512E-22	3,512E-22	6,0	ν_{12}
28	3	26	29	3	27	1300,1245	2,670(15)E-22	2,737E-22	2,737E-22	-2,5	ν_{12}
28	8	20	29	8	21	1300,1679	1,796(15)E-22	1,861E-22	1,861E-22	-3,6	ν_{12}
18	11	8	17	10	7	1300,4158		1,055E-23			ν_3
18	11	7	17	10	8	1300,4158	1,623(24)E-23	5,333E-24	1,588E-23	0,7	ν_3
27	6	22	28	6	23	1300,4715	3,064(11)E-22	3,119E-22	3,119E-22	-1,8	ν_{12}
26	4	22	27	4	23	1300,5670	5,190(12)E-22	5,362E-22	5,362E-22	-3,3	ν_{12}
29	11	18	30	11	19	1300,7694		5,174E-23			ν_{12}
29	11	19	30	11	20	1300,7694	1,218(25)E-22	7,202E-23	1,238E-22	-1,6	ν_{12}
28	3	25	29	3	26	1300,7844		4,236E-22			ν_{12}
28	2	27	29	2	28	1300,7844	7,223(19)E-22	3,026E-22	7,261E-22	-0,5	ν_{12}
28	9	19	29	9	20	1300,8378		1,482E-22			ν_{12}
28	9	20	29	9	21	1300,8378	2,557(18)E-22	1,062E-22	2,544E-22	0,5	ν_{12}
26	5	21	27	5	22	1300,9066	4,246(12)E-22	4,498E-22	4,498E-22	-5,8	ν_{12}
27	7	20	28	7	21	1300,9798	1,952(09)E-22	1,937E-22	1,937E-22	0,8	ν_{12}
27	7	21	28	7	22	1301,0320	2,813(08)E-22	2,701E-22	2,701E-22	4,1	ν_{12}
27	2	25	28	2	26	1301,3799	3,110(12)E-22	3,019E-22	3,019E-22	3,0	ν_{12}
28	0	28	29	0	29	1301,3931		4,780E-22			ν_{12}
28	1	28	29	1	29	1301,3931	8,002(12)E-22	3,415E-22	8,194E-22	-2,4	ν_{12}
27	3	25	28	3	26	1301,4281	4,572(14)E-22	4,523E-22	4,523E-22	1,1	ν_{12}
28	10	18	29	10	19	1301,5003		1,145E-22			ν_{12}
28	10	19	29	10	20	1301,5003	1,988(10)E-22	8,144E-23	1,960E-22	1,4	ν_{12}
22	10	13	21	9	12	1301,5747		3,925E-24			ν_3
22	10	12	21	9	13	1301,5747	8,986(11)E-24	4,615E-24	8,540E-24	1,5	ν_3
27	8	19	28	8	20	1301,6340	1,642(20)E-22	1,570E-22	1,570E-22	4,5	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние			Нижние			$\nu_{эксп}$ а)	S_ν^N(эксп) б)	S_ν^N(теор) в)	S_ν^N(теор) г)	δ_ν^S д)	Полоса
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	см$^{-1}$	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	в %	
27	8	20	28	8	21	1301,6406	2,261(16)E-22	2,207E-22	2,207E-22	2,4	ν_{12}
26	6	20	27	6	21	1301,6577	3,931(13)E-22	3,735E-22	3,735E-22	5,1	ν_{12}
25	4	21	26	4	22	1301,9318	4,194(24)E-22	4,225E-22	4,225E-22	-0,7	ν_{12}
26	6	21	27	6	22	1301,9680	2,664(11)E-22	2,653E-22	2,653E-22	0,4	ν_{12}
27	9	18	28	9	19	1302,2824		1,250E-22			ν_{12}
27	9	19	28	9	20	1302,2824	3,084(24)E-22	1,744E-22	2,995E-22	3,0	ν_{12}
26	7	19	27	7	20	1302,4712	2,993(14)E-22	3,174E-22	3,174E-22	-5,9	ν_{12}
26	7	20	27	7	21	1302,5045	2,376(14)E-22	2,271E-22	2,271E-22	4,5	ν_{12}
26	2	24	27	2	25	1302,6637	5,190(11)E-22	5,034E-22	5,034E-22	3,0	ν_{12}
26	3	24	27	3	25	1302,7326	3,906(16)E-22	3,804E-22	3,804E-22	2,6	ν_{12}
27	0	27	28	0	28	1302,7524		3,976E-22			ν_{12}
27	1	27	28	1	28	1302,7524	9,384(13)E-22	5,567E-22	9,544E-22	-1,7	ν_{12}
28	12	16	29	12	17	1302,9450		6,229E-23			ν_{12}
28	12	17	29	12	18	1302,9450	5,174(56)E-22	4,416E-23	5,166E-22	0,1	ν_{12}
25	5	21	26	5	22	1302,9450		4,102E-22			ν_{12}
25	6	19	26	6	20	1303,2352	3,208(65)E-22	3,142E-22	3,142E-22	2,1	ν_{12}
25	4	22	26	4	23	1303,2352	5,206(65)E-22	5,054E-22	5,054E-22	3,0	ν_{12}
24	4	20	25	4	21	1303,3416	6,784(10)E-22	6,882E-22	6,882E-22	-1,4	ν_{12}
25	6	20	26	6	21	1303,3670	3,326(11)E-22	3,319E-22	3,319E-22	0,2	ν_{12}
27	11	16	28	11	17	1303,6352		7,167E-23			ν_{12}
27	11	17	28	11	18	1303,6352	1,698(21)E-22	9,978E-23	1,714E-22	-1,0	ν_{12}
26	9	17	27	9	18	1303,7286		2,033E-22			ν_{12}
26	9	18	27	9	19	1303,7286	3,755(17)E-22	1,457E-22	3,490E-22	3,7	ν_{12}
25	2	23	26	4	22	1303,9416	4,631(48)E-22	4,463E-22	4,463E-22	3,7	ν_{12}
25	7	18	26	7	19	1303,9547	2,588(12)E-22	2,638E-22	2,638E-22	-1,9	ν_{12}
25	7	19	26	7	20	1303,9754	3,868(12)E-22	3,682E-22	3,682E-22	4,9	ν_{12}
25	3	23	26	3	24	1304,0388	5,914(10)E-22	6,187E-22	6,187E-22	-4,5	ν_{12}
26	0	26	27	0	27	1304,1105		6,485E-22			ν_{12}
26	1	26	27	1	27	1304,1105	1,127(20)E-21	4,632E-22	1,112E-21	1,3	ν_{12}
24	5	20	25	5	21	1304,4992	3,982(14)E-22	4,005E-22	4,005E-22	-0,6	ν_{12}
25	8	17	26	8	18	1304,5582		2,128E-22			ν_{12}
25	8	18	26	8	19	1304,5582	5,330(45)E-22	2,988E-22	5,117E-22	4,1	ν_{12}
24	4	21	25	4	22	1304,6153	3,682(17)E-22	3,879E-22	3,879E-22	-5,2	ν_{12}
25	3	22	26	3	23	1304,7683	4,788(18)E-22	4,833E-22	4,833E-22	-0,9	ν_{12}
24	6	18	25	6	19	1304,7750		5,099E-22			ν_{12}
25	2	24	26	2	25	1304,7750	1,154(02)E-21	6,763E-22	1,186E-21	-2,8	ν_{12}
23	4	19	24	4	20	1304,7971	5,515(11)E-22	5,635E-22	5,635E-22	-2,2	ν_{12}
24	6	19	25	6	20	1304,9066	3,631(20)E-22	3,604E-22	3,604E-22	0,8	ν_{12}
26	11	15	27	11	16	1305,0715		1,156E-22			ν_{12}
26	11	16	27	11	17	1305,0715	2,000(13)E-22	8,305E-23	1,987E-22	0,7	ν_{12}
25	9	16	26	9	17	1305,1765		1,681E-22			ν_{12}
25	9	17	26	9	18	1305,1765	4,026(18)E-22	2,346E-22	4,027E-22	0,0	ν_{12}
24	2	22	25	4	21	1305,2124	7,310(14)E-22	7,260E-22	7,260E-22	0,7	ν_{12}
23	1	22	24	1	23	1305,2410	5,867(08)E-22	5,879E-22	5,879E-22	-0,2	ν_{12}
23	5	18	24	5	19	1305,3154	4,402(19)E-22	4,534E-22	4,534E-22	-3,0	ν_{12}
24	3	22	25	3	23	1305,3473	4,885(17)E-22	5,115E-22	5,115E-22	-4,6	ν_{12}
24	7	17	25	7	18	1305,4334	4,196(13)E-22	4,232E-22	4,232E-22	-0,9	ν_{12}
24	7	18	25	7	19	1305,4460	3,166(19)E-22	3,028E-22	3,028E-22	4,5	ν_{12}
25	0	25	26	0	26	1305,4679		5,313E-22			ν_{12}
25	1	25	26	1	26	1305,4679	1,231(02)E-21	7,438E-22	1,275E-21	-3,5	ν_{12}
26	12	14	27	12	15	1305,8074		8,400E-23			ν_{12}
26	12	15	27	12	16	1305,8074	1,494(27)E-22	5,957E-23	1,436E-22	4,0	ν_{12}
25	10	15	26	10	16	1305,8221		1,279E-22			ν_{12}
25	10	16	26	10	17	1305,8221	3,114(13)E-22	1,798E-22	3,076E-22	1,2	ν_{12}
23	4	20	24	4	21	1305,9475	6,565(18)E-22	6,757E-22	6,757E-22	-2,9	ν_{12}
23	5	19	24	5	20	1305,9787	6,816(15)E-22	6,592E-22	6,592E-22	3,4	ν_{12}
24	8	16	25	8	17	1306,0188		3,423E-22			ν_{12}
24	8	17	25	8	18	1306,0188	5,863(19)E-22	2,439E-22	5,862E-22	0,0	ν_{12}
24	2	23	25	2	24	1306,1032	5,277(14)E-22	5,536E-22	5,536E-22	-4,8	ν_{12}
22	4	18	23	4	19	1306,2993		8,928E-22			ν_{12}
23	6	17	24	6	18	1306,2993	1,281(01)E-21	4,146E-22	1,307E-21	-2,0	ν_{12}
23	6	18	24	6	19	1306,3878	6,125(13)E-22	5,792E-22	5,792E-22	5,6	ν_{12}
23	2	21	24	2	22	1306,4754	5,912(13)E-22	5,955E-22	5,955E-22	-0,7	ν_{12}
25	11	14	26	11	15	1306,5107		9,522E-23			ν_{12}
25	11	15	26	11	16	1306,5107	2,305(14)E-22	1,326E-22	2,278E-22	1,2	ν_{12}
22	1	21	23	1	22	1306,5187	9,250(10)E-22	9,446E-22	9,446E-22	-2,1	ν_{12}
24	9	15	25	9	16	1306,6267		2,678E-22			ν_{12}
24	9	16	25	9	17	1306,6267	4,769(14)E-22	1,919E-22	4,598E-22	3,7	ν_{12}
23	3	21	24	3	22	1306,6591	8,250(12)E-22	8,175E-22	8,175E-22	0,9	ν_{12}
24	0	24	25	0	25	1306,8245		8,524E-22			ν_{12}
24	1	24	25	1	25	1306,8245	1,466(01)E-21	6,088E-22	1,461E-21	0,3	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние			Нижние			$\nu_{эксп}$ [а)]	S_ν^N(эксп) [б)]	S_ν^N(теор) [в)]	S_ν^N(теор) [г)]	δ_ν^{S} [д)]	Полоса
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	см$^{-1}$	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	в %	
23	7	16	24	7	17	1306,9094	3,283(18)E-22	3,444E-22	3,444E-22	-4,8	ν_{12}
23	7	17	24	7	18	1306,9169	4,637(14)E-22	4,809E-22	4,809E-22	-3,7	ν_{12}
22	5	17	23	5	18	1306,9858	7,934(18)E-22	7,602E-22	7,602E-22	4,3	ν_{12}
25	12	13	26	12	14	1307,2439		6,804E-23			ν_{12}
25	12	14	26	12	15	1307,2439	1,714(23)E-22	9,594E-23	1,640E-22	4,4	ν_{12}
24	10	14	25	10	15	1307,2674		2,046E-22			ν_{12}
24	10	15	25	10	16	1307,2674	3,531(19)E-22	1,456E-22	3,501E-22	0,8	ν_{12}
22	4	19	23	4	20	1307,3589	5,643(22)E-22	5,682E-22	5,682E-22	-0,7	ν_{12}
23	3	20	24	3	21	1307,4173	6,566(18)E-22	6,333E-22	6,333E-22	3,6	ν_{12}
23	2	22	24	2	23	1307,4316	8,685(12)E-22	8,856E-22	8,856E-22	-1,9	ν_{12}
22	5	18	23	5	19	1307,4490	5,222(13)E-22	5,405E-22	5,405E-22	-3,4	ν_{12}
23	8	15	24	8	16	1307,4802		2,765E-22			ν_{12}
23	8	16	24	8	17	1307,4802	6,530(11)E-22	3,881E-22	6,646E-22	-1,8	ν_{12}
22	2	20	23	2	21	1307,7306	9,732(17)E-22	9,537E-22	9,537E-22	2,0	ν_{12}
22	6	16	23	6	17	1307,8099	6,807(16)E-22	6,561E-22	6,561E-22	3,7	ν_{12}
21	3	18	22	3	19	1307,8336	7,610(14)E-22	8,033E-22	8,033E-22	-5,4	ν_{12}
21	4	17	22	4	18	1307,8552	6,824(14)E-22	7,042E-22	7,042E-22	-3,1	ν_{12}
22	6	17	23	6	18	1307,8680	4,838(16)E-22	4,664E-22	4,664E-22	3,7	ν_{12}
24	11	13	25	11	14	1307,9524		1,504E-22			ν_{12}
24	11	14	25	11	15	1307,9524	2,504(16)E-22	1,080E-22	2,583E-22	-3,1	ν_{12}
22	3	20	23	3	21	1307,9752	6,997(29)E-22	6,629E-22	6,629E-22	5,4	ν_{12}
23	9	14	24	9	15	1308,0791		2,168E-22			ν_{12}
23	9	15	24	9	16	1308,0791	4,996(19))-22	3,026E-22	5,194E-22	-3,9	ν_{12}
23	0	23	24	0	24	1308,1802		6,876E-22			ν_{12}
23	1	23	24	1	24	1308,1802	1,634(02)E-21	9,626E-22	1,650E-21	-1,0	ν_{12}
22	7	15	23	7	16	1308,3842	5,377(75)E-22	5,411E-22	5,411E-22	-0,6	ν_{12}
22	7	16	23	7	17	1308,3886	3,745(75)E-22	3,872E-22	3,872E-22	-3,3	ν_{12}
21	5	16	22	5	17	1308,5898	6,088(11)E-22	6,154E-22	6,154E-22	-1,1	ν_{12}
23	10	13	24	10	14	1308,7152		1,638E-22			ν_{12}
23	10	14	24	10	15	1308,7152	3,724(15)E-22	2,302E-22	3,941E-22	-5,6	ν_{12}
22	1	21	23	1	22	1308,7385	9,713(17)E-22	9,446E-22	9,446E-22	2,8	ν_{12}
22	2	21	23	2	22	1308,7600	6,991(19)E-22	7,133E-22	7,133E-22	-2,0	ν_{12}
21	4	18	22	4	19	1308,7834	8,774(16)E-22	9,230E-22	9,230E-22	-5,1	ν_{12}
21	5	17	22	5	18	1308,9209	8,531(19)E-22	8,508E-22	8,508E-22	0,3	ν_{12}
22	8	14	23	8	15	1308,9425		4,352E-22			ν_{12}
22	8	15	23	8	16	1308,9425	7,281(11)E-22	3,101E-22	7,452E-22	-2,3	ν_{12}
21	2	19	22	2	20	1308,9795	7,630(12)E-22	7,706E-22	7,706E-22	-1,0	ν_{12}
20	3	17	21	3	18	1309,1896	1,212(02)E-21	1,206E-21	1,206E-21	0,5	ν_{12}
21	3	19	22	3	20	1309,2975	1,073(02)E-21	1,039E-21	1,039E-21	3,3	ν_{12}
21	6	15	22	6	16	1309,3123	5,454(16)E-22	5,219E-22	5,219E-22	4,4	ν_{12}
21	6	16	22	6	17	1309,3493	7,363(15)E-22	7,308E-22	7,308E-22	0,8	ν_{12}
23	11	12	24	11	13	1309,3968		1,210E-22			ν_{12}
23	11	13	24	11	14	1309,3968	3,013(96)E-22	1,685E-22	2,895E-22	4,0	ν_{12}
20	4	16	21	4	17	1309,5153	1,036(39)E-21	9,871E-22	9,871E-22	4,9	ν_{12}
22	0	22	23	0	23	1309,5347		1,085E-21			ν_{12}
22	1	22	23	1	23	1309,5347		7,747E-22			ν_{12}
22	9	14	23	9	15	1309,5347		2,422E-22			ν_{12}
22	9	13	23	9	14	1309,5347	2,471(03)E-21	3,381E-22	2,440E-21	1,3	ν_{12}
21	1	20	22	1	21	1310,0568	7,624(16)E-22	7,675E-22	7,675E-22	-0,7	ν_{12}
21	2	20	22	2	21	1310,0887	1,137(01)E-21	1,122E-21	1,122E-21	1,4	ν_{12}
23	12	11	24	12	12	1310,1255		8,564E-23			ν_{12}
23	12	12	24	12	13	1310,1255	2,170(23)E-22	1,207E-22	2,064E-22	5,0	ν_{12}
20	5	15	21	5	16	1310,1653		9,544E-22			ν_{12}
22	10	12	23	10	13	1310,1653		2,561E-22			ν_{12}
22	10	13	23	10	14	1310,1653	1,408(01)E-21	1,823E-22	1,393E-21	1,1	ν_{12}
20	4	17	21	4	18	1310,2165	7,444(14)E-22	7,464E-22	7,464E-22	-0,3	ν_{12}
20	2	18	21	2	19	1310,2259	1,179(01)E-21	1,214E-21	1,214E-21	-2,9	ν_{12}
20	5	16	21	5	17	1310,3972	7,133(15)E-22	6,766E-22	6,766E-22	5,3	ν_{12}
21	8	13	22	8	14	1310,4063		3,439E-22			ν_{12}
21	8	14	22	8	15	1310,4063	7,991(19)E-22	4,825E-22	8,264E-22	-3,4	ν_{12}
19	3	16	20	3	17	1310,5881	9,329(10)E-22	9,565E-22	9,565E-22	-2,5	ν_{12}
20	3	18	21	3	19	1310,6283	8,020(47)E-22	8,246E-22	8,246E-22	-2,8	ν_{12}
19	4	15	20	4	16	1310,6448	6,623(48)E-22	6,721E-22	6,721E-22	-1,5	ν_{12}
20	6	14	21	6	15	1310,8093	8,568(19)E-22	8,080E-22	8,080E-22	5,9	ν_{12}
20	6	15	21	6	16	1310,8320	5,621(09)E-22	5,755E-22	5,755E-22	-2,4	ν_{12}
22	11	11	23	11	12	1310,8444		1,865E-22			ν_{12}
22	11	12	23	11	13	1310,8444	3,062(10)E-22	1,339E-22	3,204E-22	-4,5	ν_{12}
21	0	21	22	0	22	1310,8892		8,610E-22			ν_{12}
21	1	21	22	1	22	1310,8892	2,107(04)E-21	1,205E-21	2,066E-21	1,9	ν_{12}
21	9	12	22	9	13	1310,9910		2,674E-22			ν_{12}
21	9	13	22	9	14	1310,9910	6,622(11)E-22	3,734E-22	6,408E-22	3,3	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а)] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) [б)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [в)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [г)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S [д)] в %	Полоса
20	7	13	21	7	14	1311,3340		6,625E-22			ν_{12}
20	7	14	21	7	15	1311,3340	1,170(01)E-21	4,741E-22	1,137E-21	2,9	ν_{12}
20	1	19	21	1	20	1311,3715	1,202(01)E-21	1,248E-21	1,248E-21	-3,8	ν_{12}
20	2	19	21	2	20	1311,4181	8,667(13)E-22	8,882E-22	8,882E-22	-2,4	ν_{12}
19	2	17	20	2	18	1311,4761	9,920(12)E-22	9,652E-22	9,652E-22	2,7	ν_{12}
21	10	11	22	10	12	1311,6189		2,003E-22			ν_{12}
21	10	12	22	10	13	1311,6189	5,030(33)E-22	2,813E-22	4,816E-22	4,4	ν_{12}
19	4	16	20	4	17	1311,6580	1,168(02)E-21	1,165E-21	1,165E-21	0,2	ν_{12}
19	5	14	20	5	15	1311,7206	7,775(21)E-22	7,477E-22	7,477E-22	3,9	ν_{12}
20	8	12	21	8	13	1311,8719		5,288E-22			ν_{12}
20	8	13	21	8	14	1311,8719	9,288(14)E-22	3,770E-22	9,058E-22	2,5	ν_{12}
19	5	15	20	5	16	1311,8789	9,927(13)E-22	1,038E-21	1,038E-21	-4,5	ν_{12}
19	3	17	20	3	18	1311,9710	1,321(02)E-21	1,265E-21	1,265E-21	4,3	ν_{12}
18	3	15	19	3	16	1312,0294	1,427(02)E-21	1,466E-21	1,466E-21	-2,7	ν_{12}
21	11	10	22	11	11	1312,2947		1,462E-22			ν_{12}
21	11	11	22	11	12	1312,2947	3,629(38)E-22	2,037E-22	3,499E-22	3,6	ν_{12}
19	6	13	20	6	14	1312,3026	6,227(18)E-22	6,290E-22	6,290E-22	-1,0	ν_{12}
19	6	14	20	6	15	1312,3163	8,810(13)E-22	8,814E-22	8,814E-22	0,0	ν_{12}
18	4	14	19	4	15	1312,4125	1,301(20)E-21	1,277E-21	1,277E-21	1,9	ν_{12}
20	9	11	21	9	12	1312,4506		4,073E-22			ν_{12}
20	9	12	21	9	13	1312,4506	7,155(16)E-22	2,916E-22	6,989E-22	2,4	ν_{12}
19	1	18	20	1	19	1312,6817	9,850(18)E-22	9,852E-22	9,852E-22	0,0	ν_{12}
18	2	16	19	2	17	1312,7390	1,447(01)E-21	1,493E-21	1,493E-21	-3,1	ν_{12}
19	2	18	20	2	19	1312,7489	1,306(01)E-21	1,371E-21	1,371E-21	-4,9	ν_{12}
19	7	12	20	7	13	1312,8093		5,156E-22			ν_{12}
19	7	13	20	7	14	1312,8093	1,245(02)E-21	7,206E-22	1,236E-21	0,7	ν_{12}
20	10	10	21	10	11	1313,0749		3,050E-22			ν_{12}
20	10	11	21	10	12	1313,0749	5,345(15)E-22	2,172E-22	5,222E-22	2,3	ν_{12}
18	4	15	19	4	16	1313,1089	9,089(16)E-22	9,112E-22	9,112E-22	-0,3	ν_{12}
18	5	13	19	5	14	1313,2609	1,109(01)E-21	1,131E-21	1,131E-21	-2,0	ν_{12}
18	3	16	19	3	17	1313,3300	9,875(14)E-22	9,851E-22	9,851E-22	0,2	ν_{12}
19	8	11	20	8	12	1313,3393		4,081E-22			ν_{12}
19	8	12	20	8	13	1313,3393	9,754(14)E-22	5,725E-22	9,806E-22	-0,5	ν_{12}
18	5	14	19	5	15	1313,3654	7,938(27)E-22	8,055E-22	8,055E-22	-1,5	ν_{12}
17	3	14	18	3	15	1313,5133	1,177(16)E-21	1,131E-21	1,131E-21	4,1	ν_{12}
20	11	9	21	11	10	1313,7481		2,193E-22			ν_{12}
20	11	10	21	11	11	1313,7481	3,596(35)E-22	1,573E-22	3,766E-22	-4,6	ν_{12}
18	6	13	19	6	14	1313,8017	6,704(27)E-22	6,784E-22	6,784E-22	-1,2	ν_{12}
19	9	10	20	9	11	1313,9128		3,138E-22			ν_{12}
19	9	11	20	9	12	1313,9128	7,891(16)E-22	4,384E-22	7,522E-22	4,8	ν_{12}
18	1	17	19	1	18	1313,9865	1,488(34)E-21	1,506E-21	1,506E-21	-1,2	ν_{12}
17	2	15	18	2	16	1314,0241	1,210(30)E-21	1,164E-21	1,164E-21	3,9	ν_{12}
17	4	13	18	4	14	1314,0520	1,020(31)E-21	9,998E-22	9,998E-22	2,0	ν_{12}
18	2	17	19	2	18	1314,0822	1,035(34)E-21	1,066E-21	1,066E-21	-2,9	ν_{12}
18	7	11	19	7	12	1314,2857		7,743E-22			ν_{12}
18	7	12	19	7	13	1314,2857	1,230(46)E-21	5,539E-22	1,328E-21	-7,6	ν_{12}
20	12	8	21	12	9	1314,4704		1,534E-22			ν_{12}
20	12	9	21	12	10	1314,4704	2,524(21)E-22	1,089E-22	2,624E-22	-3,9	ν_{12}
19	10	9	20	10	10	1314,5337		2,321E-22			ν_{12}
19	10	10	20	10	11	1314,5337	5,459(18)E-22	3,259E-22	5,580E-22	-2,2	ν_{12}
17	4	14	18	4	15	1314,5698	1,334(03)E-21	1,380E-21	1,380E-21	-3,4	ν_{12}
17	3	15	18	3	16	1314,7079	1,468(02)E-21	1,488E-21	1,488E-21	-1,3	ν_{12}
17	5	12	18	5	13	1314,7894	8,265(35)E-22	8,637E-22	8,637E-22	-4,4	ν_{12}
18	8	10	19	8	11	1314,8088		6,116E-22			ν_{12}
18	8	11	19	8	12	1314,8088	1,030(34)E-21	4,361E-22	1,048E-21	-1,7	ν_{12}
17	5	13	18	5	14	1314,8561	1,202(02)E-21	1,207E-21	1,207E-21	-0,4	ν_{12}
16	3	13	17	3	14	1315,0418	1,640(02)E-21	1,675E-21	1,675E-21	-2,1	ν_{12}
19	11	8	20	11	9	1315,2046		1,666E-22			ν_{12}
19	11	9	20	11	10	1315,2046	4,172(41)E-22	2,323E-22	3,988E-22	4,5	ν_{12}
20	13	7	21	13	8	1315,2412		1,020E-22			ν_{12}
20	13	8	21	13	9	1315,2412	0,186(18)E-22	7,350E-23	1,755E-22	5,9	ν_{12}
17	6	11	18	6	12	1315,2852		7,235E-22			ν_{12}
17	6	12	18	6	13	1315,2852	1,839(13)E-21	1,014E-21	1,737E-21	5,7	ν_{12}
16	2	14	17	2	15	1315,3397	1,753(36)E-21	1,761E-21	1,761E-21	-0,5	ν_{12}
18	9	9	19	9	10	1315,3776		4,651E-22			ν_{12}
18	9	10	19	9	11	1315,3776	7,742(30)E-22	3,329E-22	7,980E-22	-3,0	ν_{12}
17	2	16	18	2	17	1315,4182	1,545(03)E-21	1,614E-21	1,614E-21	-4,4	ν_{12}
16	4	12	17	4	13	1315,6635	1,502(02)E-21	1,492E-21	1,492E-21	0,6	ν_{12}
17	7	10	18	7	11	1315,7637		5,872E-22			ν_{12}
17	7	11	18	7	12	1315,7637	1,414(02)E-21	8,210E-22	1,408E-21	0,4	ν_{12}
19	12	7	20	12	8	1315,9249		1,141E-22			ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние			Нижние			$\nu_{\text{эксп}}$ [а)]	S_ν^N(эксп)[б)]	S_ν^N(теор)[в)]	S_ν^N(теор)[г)]	δ_ν^{S}[д)]	Полоса
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	см$^{-1}$	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	в %	
19	12	8	20	12	9	1315,9249	2,632(08)E-22	1,606E-22	2,747E-22	-4,3	ν_{12}
18	10	8	19	10	9	1315,9953		3,426E-22			ν_{12}
18	10	9	19	10	10	1315,9953	5,771(09)E-22	2,441E-22	5,867E-22	-1,6	ν_{12}
16	4	13	17	4	14	1316,0408	1,042(02)E-21	1,050E-21	1,050E-21	-0,8	ν_{12}
20	14	6	21	14	7	1316,0583		6,620E-23			ν_{12}
20	14	7	21	14	8	1316,0583	1,070(18)E-22	4,667E-23	1,129E-22	-5,3	ν_{12}
16	3	14	17	3	15	1316,1051	1,161(02)E-21	1,141E-21	1,141E-21	1,8	ν_{12}
17	8	9	18	8	10	1316,2804		4,593E-22			ν_{12}
17	8	10	18	8	11	1316,2804	1,095(02)E-21	6,440E-22	1,103E-21	-0,8	ν_{12}
17	0	17	18	0	18	1316,2932	1,255(02)E-21	1,216E-21	1,216E-21	3,2	ν_{12}
16	5	11	17	5	12	1316,3089	1,263(02)E-21	1,279E-21	1,279E-21	-1,3	ν_{12}
16	5	12	17	5	13	1316,3500	9,113(38)E-22	9,131E-22	9,131E-22	-0,2	ν_{12}
16	1	15	17	1	16	1316,5775	1,756(02)E-21	1,752E-21	1,752E-21	0,2	ν_{12}
15	3	12	16	3	13	1316,6316	1,201(02)E-21	1,207E-21	1,207E-21	-0,5	ν_{12}
18	11	7	19	11	8	1316,6637		2,415E-22			ν_{12}
18	11	8	19	11	9	1316,6637	4,062(24)E-22	1,731E-22	4,147E-22	-2,1	ν_{12}
15	2	13	16	2	14	1316,6918	1,408(04)E-21	1,341E-21	1,341E-21	4,9	ν_{12}
16	2	15	17	2	16	1316,7586	1,215(02)E-21	1,230E-21	1,230E-21	-1,2	ν_{12}
16	6	10	17	6	11	1316,7735	1,032(18)E-21	1,067E-21	1,067E-21	-3,3	ν_{12}
16	6	11	17	6	12	1316,7759	7,741(02)E-22	7,611E-22	7,611E-22	1,7	ν_{12}
17	9	8	18	9	9	1316,8449		3,475E-22			ν_{12}
17	9	9	18	9	10	1316,8449	8,389(17)E-22	4,857E-22	8,332E-22	0,7	ν_{12}
16	7	9	17	7	10	1317,2431		8,583E-22			ν_{12}
16	7	10	17	7	11	1317,2431	1,442(01)E-21	6,138E-22	1,472E-21	-2,1	ν_{12}
15	4	11	16	4	12	1317,2561	1,156(02)E-21	1,116E-21	1,116E-21	3,5	ν_{12}
18	12	6	19	12	7	1317,3826		1,645E-22			ν_{12}
18	12	7	19	12	8	1317,3826	2,887(19)E-22	1,169E-22	2,814E-22	2,5	ν_{12}
17	10	7	18	10	8	1317,4598		2,521E-22			ν_{12}
17	10	8	18	10	9	1317,4598	6,097(18)E-22	3,537E-22	6,058E-22	0,6	ν_{12}
15	3	13	16	3	14	1317,5206		1,692E-21			ν_{12}
15	4	12	16	4	13	1317,5206	3,173(03)E-21	1,547E-21	3,239E-21	-2,1	ν_{12}
16	0	16	17	0	17	1317,6408	1,770(02)E-21	1,815E-21	1,815E-21	-2,5	ν_{12}
16	1	16	17	1	17	1317,6503	1,272(02)E-21	1,296E-21	1,296E-21	-1,9	ν_{12}
16	8	8	17	8	9	1317,7543		6,675E-22			ν_{12}
16	8	9	17	8	10	1317,7543	1,171(02)E-21	4,762E-22	1,144E-21	2,4	ν_{12}
15	5	10	16	5	11	1317,8220	9,710(69)E-22	9,544E-22	9,544E-22	1,7	ν_{12}
14	3	11	15	3	12	1317,8279	1,087(05)E-21	1,062E-21	1,062E-21	2,3	ν_{12}
15	5	11	16	5	12	1317,8463	1,304(02)E-21	1,333E-21	1,333E-21	-2,2	ν_{12}
15	1	14	16	1	15	1317,8648	1,328(03)E-21	1,332E-21	1,332E-21	-0,4	ν_{12}
14	2	12	15	2	13	1318,0828	1,963(02)E-21	1,977E-21	1,977E-21	-0,7	ν_{12}
15	2	14	16	2	15	1318,1045	1,836(01)E-21	1,821E-21	1,821E-21	0,8	ν_{12}
17	11	6	18	11	7	1318,1262		1,762E-22			ν_{12}
17	11	7	18	11	8	1318,1262	4,221(12)E-22	2,458E-22	4,220E-22	0,0	ν_{12}
18	13	5	19	13	6	1318,1507		1,057E-22			ν_{12}
18	13	6	19	13	7	1318,1507	1,771(14)E-22	7,615E-23	1,819E-22	-2,7	ν_{12}
15	6	9	16	6	10	1318,2641		7,897E-22			ν_{12}
15	6	10	16	6	11	1318,2641	1,960(02)E-21	1,107E-21	1,896E-21	3,3	ν_{12}
16	9	7	17	9	8	1318,3149		4,981E-22			ν_{12}
16	9	8	17	9	9	1318,3149	8,258(16)E-22	3,563E-22	8,544E-22	-3,4	ν_{12}
15	7	8	16	7	9	1318,7243		6,316E-22			ν_{12}
15	7	9	16	7	10	1318,7243	1,611(01)E-21	8,833E-22	1,515E-21	6,2	ν_{12}
14	4	10	15	4	11	1318,8309	1,691(03)E-21	1,617E-21	1,617E-21	4,5	ν_{12}
16	10	6	17	10	7	1318,9273		3,575E-22			ν_{12}
16	10	7	17	10	8	1318,9273	6,252(16)E-22	2,548E-22	6,123E-22	2,1	ν_{12}
14	3	12	15	3	13	1318,9512	1,248(02)E-21	1,267E-21	1,267E-21	-1,5	ν_{12}
15	0	15	16	0	16	1318,9867	1,356(02)E-21	1,365E-21	1,365E-21	-0,7	ν_{12}
15	1	15	16	1	16	1319,0012	1,900(02)E-21	1,909E-21	1,909E-21	-0,5	ν_{12}
14	4	11	15	4	12	1319,0097	1,117(02)E-21	1,145E-21	1,145E-21	-2,5	ν_{12}
14	1	13	15	1	14	1319,1502	1,974(01)E-21	1,962E-21	1,962E-21	0,6	ν_{12}
15	8	7	16	8	8	1319,2304		4,849E-22			ν_{12}
15	8	8	16	8	9	1319,2304	1,157(01)E-21	6,795E-22	1,164E-21	-0,7	ν_{12}
14	5	9	15	5	10	1319,3306	1,342(01)E-21	1,373E-21	1,373E-21	-2,3	ν_{12}
14	5	10	15	5	11	1319,3445	1,014(01)E-21	9,812E-22	9,812E-22	3,3	ν_{12}
14	2	13	15	2	14	1319,4572	1,365(04)E-21	1,355E-21	1,355E-21	0,7	ν_{12}
13	2	11	14	2	12	1319,5133	1,452(03)E-21	1,464E-21	1,464E-21	-0,8	ν_{12}
16	11	5	17	11	6	1319,5917		2,438E-22			ν_{12}
16	11	6	17	11	7	1319,5917	4,414(20)E-22	1,746E-22	4,184E-22	5,3	ν_{12}
17	13	4	18	13	5	1319,6103		7,395E-23			ν_{12}
17	13	5	18	13	6	1319,6103	1,806(19)E-22	1,027E-22	1,767E-22	2,2	ν_{12}
13	3	10	14	3	11	1319,6492	1,300(01)E-21	1,299E-21	1,299E-21	0,1	ν_{12}
14	6	8	15	6	9	1319,7541		1,130E-21			ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а)] см$^{-1}$	S^N_ν(эксп)[б)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S^N_ν(теор)[в)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S^N_ν(теор)[г)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ^{S}_ν[д)] в %	Полоса
14	6	9	15	6	10	1319,7541	1,913(01)E-21	8,065E-22	1,937E-21	-1,2	ν_{12}
15	9	6	16	9	7	1319,7876		3,576E-22			ν_{12}
15	9	7	16	9	8	1319,7876	8,545(14)E-22	5,000E-22	8,577E-22	-0,4	ν_{12}
14	7	7	15	7	8	1320,2073		8,929E-22			ν_{12}
14	7	8	15	7	9	1320,2073	1,566(01)E-21	6,384E-22	1,531E-21	2,3	ν_{12}
16	12	4	17	12	5	1320,3075		1,584E-22			ν_{12}
16	12	5	17	12	6	1320,3075	2,580(26)E-22	1,126E-22	2,710E-22	-4,9	ν_{12}
14	0	14	15	0	15	1320,3303	2,030(03)E-21	1,997E-21	1,997E-21	1,7	ν_{12}
14	1	14	15	1	15	1320,3523	1,366(03)E-21	1,424E-21	1,424E-21	-4,1	ν_{12}
13	4	9	14	4	10	1320,3899	1,211(05)E-21	1,176E-21	1,176E-21	3,0	ν_{12}
15	10	5	16	10	6	1320,3968		2,510E-22			ν_{12}
13	3	11	14	3	12	1320,3968		1,831E-21			ν_{12}
15	10	6	16	10	7	1320,3968	2,370(05)E-21	3,520E-22	2,434E-21	-2,6	ν_{12}
17	14	3	18	14	4	1320,4248		4,311E-23			ν_{12}
17	14	4	18	14	5	1320,4248	1,087(19)E-22	6,108E-23	1,042E-22	4,2	ν_{12}
13	1	12	14	1	13	1320,4397	1,510(20)E-21	1,461E-21	1,461E-21	3,3	ν_{12}
13	4	10	14	4	11	1320,5051	1,702(01)E-21	1,639E-21	1,639E-21	3,8	ν_{12}
14	8	6	15	8	7	1320,7090		6,774E-22			ν_{12}
14	8	7	15	8	8	1320,7090	1,197(01)E-21	4,834E-22	1,161E-21	3,1	ν_{12}
13	2	12	14	2	13	1320,8187	1,894(03)E-21	1,952E-21	1,952E-21	-3,0	ν_{12}
13	5	8	14	5	9	1320,8363	9,841(14)E-22	9,946E-22	9,946E-22	-1,1	ν_{12}
13	5	9	14	5	10	1320,8437	1,448(01)E-21	1,391E-21	1,391E-21	4,0	ν_{12}
12	2	10	13	2	11	1320,9817	2,162(02)E-21	2,095E-21	2,095E-21	3,2	ν_{12}
15	11	4	16	11	5	1321,0603		1,674E-22			ν_{12}
15	11	5	16	11	6	1321,0603	3,982(17)E-22	2,338E-22	4,012E-22	-0,7	ν_{12}
16	13	3	17	13	4	1321,0733		9,531E-23			ν_{12}
16	13	4	17	13	5	1321,0733	1,574(09)E-22	6,857E-23	1,639E-22	-4,0	ν_{12}
13	6	7	14	6	8	1321,2454		8,093E-22			ν_{12}
13	6	8	14	6	9	1321,2454	1,904(02)E-21	1,134E-21	1,943E-21	-2,0	ν_{12}
14	9	5	15	9	6	1321,2631		4,893E-22			ν_{12}
14	9	6	15	9	7	1321,2631	8,085(21)E-22	3,499E-22	8,392E-22	-3,7	ν_{12}
12	3	9	13	3	10	1321,2929	1,835(03)E-21	1,893E-21	1,893E-21	-3,1	ν_{12}
13	0	13	14	0	14	1321,6711	1,529(04)E-21	1,471E-21	1,471E-21	3,9	ν_{12}
13	7	6	14	7	7	1321,6923		6,320E-22			ν_{12}
13	7	7	14	7	8	1321,6923	1,549(03)E-21	8,842E-22	1,516E-21	2,1	ν_{12}
13	1	13	14	1	14	1321,7038	1,987(02)E-21	2,054E-21	2,054E-21	-3,3	ν_{12}
12	1	11	13	1	12	1321,7419	2,080(01)E-21	2,104E-21	2,104E-21	-1,1	ν_{12}
15	12	3	16	12	4	1321,7749		1,038E-22			ν_{12}
15	12	4	16	12	5	1321,7749	2,538(86)E-22	1,459E-22	2,498E-22	1,6	ν_{12}
12	3	10	13	3	11	1321,8552	1,269(03)E-21	1,331E-21	1,331E-21	-4,8	ν_{12}
14	10	4	15	10	5	1321,8709		3,353E-22			ν_{12}
14	10	5	15	10	6	1321,8709	5,796(38)E-22	2,392E-22	5,745E-22	0,9	ν_{12}
12	4	8	13	4	9	1321,9350	1,630(03)E-21	1,654E-21	1,654E-21	-1,4	ν_{12}
12	4	9	13	4	10	1322,0058	1,182(01)E-21	1,177E-21	1,177E-21	0,5	ν_{12}
13	8	5	14	8	6	1322,1906		4,699E-22			ν_{12}
12	2	11	13	2	12	1322,1906		1,411E-21			ν_{12}
13	8	6	14	8	7	1322,1906	2,482(04)E-21	6,583E-22	2,539E-21	-2,3	ν_{12}
12	5	7	13	5	8	1322,3403	1,354(04)E-21	1,385E-21	1,385E-21	-2,3	ν_{12}
12	5	8	13	5	9	1322,3441	9,513(53)E-22	9,899E-22	9,899E-22	-4,0	ν_{12}
11	2	9	12	2	10	1322,4859	1,519(02)E-21	1,502E-21	1,502E-21	1,1	ν_{12}
14	11	3	15	11	4	1322,5321		2,142E-22			ν_{12}
14	11	4	15	11	5	1322,5321	3,848(21)E-22	1,533E-22	3,675E-22	4,6	ν_{12}
15	13	2	16	13	3	1322,5394		5,930E-23			ν_{12}
15	13	3	16	13	4	1322,5394	1,393(18)E-22	8,248E-23	1,418E-22	-1,8	ν_{12}
13	9	5	14	9	6	1322,7381		4,633E-22			ν_{12}
13	9	4	14	9	5	1322,7381	7,947(95)E-22	3,312E-22	7,945E-22	0,0	ν_{12}
12	6	7	13	6	8	1322,7381		7,956E-22			ν_{12}
12	6	6	13	6	7	1322,7381	1,854(95)E-21	1,114E-21	1,910E-21	-3,0	ν_{12}
11	3	8	12	3	9	1322,9153	1,326(03)E-21	1,352E-21	1,352E-21	-1,9	ν_{12}
12	0	12	13	0	13	1323,0085	2,077(02)E-21	2,103E-21	2,103E-21	-1,2	ν_{12}
12	1	12	13	1	13	1323,0566	1,493(01)E-21	1,496E-21	1,496E-21	-0,2	ν_{12}
11	1	10	12	1	11	1323,0661	1,616(01)E-21	1,526E-21	1,526E-21	5,7	ν_{12}
12	7	5	13	7	6	1323,1792		8,537E-22			ν_{12}
12	7	6	13	7	7	1323,1792	1,439(01)E-21	6,101E-22	1,464E-21	-1,7	ν_{12}
14	12	2	15	12	3	1323,2453		1,255E-22			ν_{12}
14	12	3	15	12	4	1323,2453	2,064(34)E-22	8,931E-23	2,148E-22	-4,0	ν_{12}
11	3	9	12	3	10	1323,3262	1,845(01)E-21	1,861E-21	1,861E-21	-0,9	ν_{12}
13	10	3	14	10	4	1323,3473		2,178E-22			ν_{12}
13	10	4	14	10	5	1323,3473	5,468(20)E-22	3,053E-22	5,231E-22	4,4	ν_{12}
11	4	7	12	4	8	1323,4692	1,152(40)E-21	1,165E-21	1,165E-21	-1,2	ν_{12}
11	4	8	12	4	9	1323,5105	1,619(01)E-21	1,629E-21	1,629E-21	-0,6	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^{S} д) в %	Полоса
11	2	10	12	2	11	1323,5780	1,897(03)E-21	1,973E-21	1,973E-21	-4,0	ν_{12}
12	8	4	13	8	5	1323,6734		6,193E-22			ν_{12}
12	8	5	13	8	6	1323,6734	1,121(02)E-21	4,422E-22	1,062E-21	5,4	ν_{12}
11	5	6	12	5	7	1323,8445		9,659E-22			ν_{12}
11	5	7	12	5	8	1323,8445	2,423(04)E-21	1,352E-21	2,317E-21	4,5	ν_{12}
13	11	3	14	11	4	1324,0074		1,832E-22			ν_{12}
13	11	2	14	11	3	1324,0074		1,311E-22			ν_{12}
14	13	2	15	13	3	1324,0074		4,538E-23			ν_{12}
14	13	1	15	13	2	1324,0074	4,252(31)E-22	6,315E-23	4,227E-22	0,6	ν_{12}
10	2	8	11	2	9	1324,0241	1,995(02)E-21	2,071E-21	2,071E-21	-3,8	ν_{12}
12	9	3	13	9	4	1324,2225		4,194E-22			ν_{12}
12	9	4	13	9	5	1324,2225	7,433(28)E-22	2,997E-22	7,191E-22	3,3	ν_{12}
11	6	5	12	6	6	1324,2316		7,629E-22			ν_{12}
11	6	6	12	6	7	1324,2316	1,799(03)E-21	1,069E-21	1,831E-21	-1,8	ν_{12}
11	0	11	12	0	12	1324,3419	1,474(02)E-21	1,513E-21	1,513E-21	-2,6	ν_{12}
11	1	11	12	1	12	1324,4110	2,044(02)E-21	2,105E-21	2,105E-21	-2,9	ν_{12}
10	1	9	11	1	10	1324,4204	2,047(02)E-21	2,136E-21	2,136E-21	-4,3	ν_{12}
10	3	7	11	3	8	1324,5229	1,861(01)E-21	1,850E-21	1,850E-21	0,6	ν_{12}
11	7	4	12	7	5	1324,6683		5,703E-22			ν_{12}
11	7	5	12	7	6	1324,6683	1,387(02)E-21	7,982E-22	1,369E-21	1,4	ν_{12}
10	3	8	11	3	9	1324,8083	1,276(03)E-21	1,306E-21	1,306E-21	-2,3	ν_{12}
12	10	2	13	10	3	1324,8266		2,595E-22			ν_{12}
12	10	3	13	10	4	1324,8266	4,423(39)E-22	1,852E-22	4,447E-22	-0,5	ν_{12}
10	2	9	11	2	10	1324,9819	1,352(03)E-21	1,389E-21	1,389E-21	-2,7	ν_{12}
10	4	6	11	4	7	1324,9952	1,529(02)E-21	1,579E-21	1,579E-21	-3,2	ν_{12}
10	4	7	11	4	8	1325,0180	1,150(03)E-21	1,126E-21	1,126E-21	2,1	ν_{12}
11	8	3	12	8	4	1325,1594		3,979E-22			ν_{12}
11	8	4	12	8	5	1325,1594	9,473(20)E-22	5,572E-22	9,552E-22	-0,8	ν_{12}
10	5	5	11	5	6	1325,3466		1,287E-21			ν_{12}
10	5	6	11	5	7	1325,3466	2,229(03)E-21	9,195E-22	2,206E-21	1,0	ν_{12}
9	2	7	10	2	8	1325,5952	1,432(01)E-21	1,419E-21	1,419E-21	1,0	ν_{12}
10	0	10	11	0	11	1325,6711	2,088(03)E-21	2,108E-21	2,108E-21	-0,9	ν_{12}
11	9	2	12	9	3	1325,7064		2,534E-22			ν_{12}
11	9	3	12	9	4	1325,7064	5,746(17)E-22	3,547E-22	6,081E-22	-5,7	ν_{12}
10	6	4	11	6	5	1325,7270		9,926E-22			ν_{12}
10	6	5	11	6	6	1325,7270	1,682(02)E-21	7,088E-22	1,701E-21	-1,1	ν_{12}
10	1	10	11	1	11	1325,7678	1,477(01)E-21	1,491E-21	1,491E-21	-1,0	ν_{12}
9	1	8	10	1	9	1325,8098	1,473(02)E-21	1,500E-21	1,500E-21	-1,8	ν_{12}
9	3	6	10	3	7	1326,1134	1,280(01)E-21	1,266E-21	1,266E-21	1,1	ν_{12}
10	7	3	11	7	4	1326,1596		7,142E-22			ν_{12}
10	7	4	11	7	5	1326,1596	1,203(01)E-21	5,102E-22	1,224E-21	-1,7	ν_{12}
9	3	7	10	3	8	1326,3002	1,734(01)E-21	1,757E-21	1,757E-21	-1,3	ν_{12}
11	10	1	12	10	2	1326,3091		1,395E-22			ν_{12}
11	10	2	12	10	3	1326,3091	3,259(16)E-22	1,954E-22	3,349E-22	-2,7	ν_{12}
9	2	8	10	2	9	1326,4040	1,867(02)E-21	1,895E-21	1,895E-21	-1,5	ν_{12}
9	4	5	10	4	6	1326,5156		1,065E-21			ν_{12}
8	3	6	9	2	7	1326,5156	1,230(03)E-21	1,526E-22	1,217E-21	1,0	ν_{12}
9	4	6	10	4	7	1326,5271	1,462(02)E-21	1,490E-21	1,490E-21	-1,9	ν_{12}
10	8	2	11	8	3	1326,6480		4,687E-22			ν_{12}
10	8	3	11	8	4	1326,6480	7,893(16)E-22	3,348E-22	8,034E-22	-1,8	ν_{12}
9	5	4	10	5	5	1326,8497		8,486E-22			ν_{12}
9	5	5	10	5	6	1326,8497	1,981(03)E-21	1,188E-21	2,036E-21	-2,7	ν_{12}
9	0	9	10	0	10	1326,9969	1,470(02)E-21	1,475E-21	1,475E-21	-0,4	ν_{12}
9	1	9	10	1	10	1327,1260	1,991(02)E-21	2,028E-21	2,028E-21	-1,9	ν_{12}
10	9	1	11	9	2	1327,1932		2,659E-22			ν_{12}
10	9	2	11	9	3	1327,1932	4,354(43)E-22	1,899E-22	4,558E-22	-4,6	ν_{12}
8	2	6	9	2	7	1327,2083	1,733(04)E-21	1,767E-21	1,767E-21	-1,9	ν_{12}
9	6	3	10	6	4	1327,2240		6,306E-22			ν_{12}
9	6	4	10	6	5	1327,2240	1,459(03)E-21	8,829E-22	1,514E-21	-3,7	ν_{12}
8	1	7	9	1	8	1327,2354	1,957(04)E-21	2,024E-21	2,024E-21	-3,4	ν_{12}
9	7	2	10	7	3	1327,6531		4,270E-22			ν_{12}
9	7	3	10	7	4	1327,6531	9,977(13)E-22	5,978E-22	1,025E-21	-2,7	ν_{12}
8	3	5	9	3	6	1327,6859	1,654(05)E-21	1,657E-21	1,657E-21	-0,2	ν_{12}
8	3	6	9	3	7	1327,8002	1,144(04)E-21	1,178E-21	1,178E-21	-3,0	ν_{12}
8	2	7	9	2	8	1327,8430	1,295(01)E-21	1,297E-21	1,297E-21	-0,2	ν_{12}
8	4	4	9	4	5	1328,0319	1,314(09)E-21	1,366E-21	1,366E-21	-3,9	ν_{12}
8	4	5	9	4	6	1328,0373	9,235(73)E-22	9,753E-22	9,753E-22	-5,5	ν_{12}
9	8	1	10	8	2	1328,1394		2,499E-22			ν_{12}
9	8	2	10	8	3	1328,1394	6,065(26)E-22	3,497E-22	5,996E-22	1,1	ν_{12}
8	0	8	9	0	9	1328,3216	2,043(04)E-21	1,993E-21	1,993E-21	2,5	ν_{12}
8	5	3	9	5	4	1328,3534		1,051E-21			ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) [б] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [в] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [г] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^{S} [д] в %	Полоса
8	5	4	9	5	5	1328,3534	1,792(02)E-21	7,505E-22	1,801E-21	-0,5	ν_{12}
8	2	6	9	1	9	1328,4659	1,285(02)E-21	1,273E-21	1,273E-21	0,9	ν_{12}
7	2	5	8	2	6	1328,6596	9,151(16)E-22	9,358E-22	9,358E-22	-2,2	ν_{12}
9	9	0	10	9	1	1328,6830		1,066E-22			ν_{12}
9	9	1	10	9	2	1328,6830	2,476(40)E-22	1,493E-22	2,559E-22	-3,3	ν_{12}
7	1	6	8	1	7	1328,6956	1,372(04)E-21	1,363E-21	1,363E-21	0,6	ν_{12}
8	6	2	9	6	3	1328,7229		7,354E-22			ν_{12}
8	6	3	9	6	4	1328,7229	1,301(03)E-21	5,253E-22	1,261E-21	3,1	ν_{12}
8	7	1	9	7	2	1329,1491		4,445E-22			ν_{12}
8	7	2	9	7	3	1329,1491	7,592(11)E-22	3,174E-22	7,618E-22	-0,4	ν_{12}
7	3	4	8	3	5	1329,2419	1,066(01)E-21	1,075E-21	1,075E-21	-0,9	ν_{12}
7	2	6	8	2	7	1329,2964	1,679(03)E-21	1,703E-21	1,703E-21	-1,4	ν_{12}
7	3	5	8	3	6	1329,3066	1,473(02)E-21	1,500E-21	1,500E-21	-1,8	ν_{12}
7	4	3	8	4	4	1329,5473		8,575E-22			ν_{12}
7	4	4	8	4	5	1329,5473	2,226(04)E-21	1,200E-21	2,058E-21	7,8	ν_{12}
5	1	4	4	1	3	1329,5922	9,115(17)E-22	8,592E-22	8,592E-22	5,9	ν_{12}
8	8	0	9	8	1	1329,6335		1,956E-22			ν_{12}
8	8	1	9	8	2	1329,6335	3,401(28)E-22	1,398E-22	3,355E-22	1,4	ν_{12}
7	0	7	8	0	8	1329,6505	1,377(02)E-21	1,347E-21	1,347E-21	2,2	ν_{12}
7	5	2	8	5	3	1329,8582		6,222E-22			ν_{12}
7	5	3	8	5	4	1329,8582	1,483(01)E-21	8,711E-22	1,493E-21	-0,7	ν_{12}
7	1	7	8	1	8	1329,9039	1,799(02)E-21	1,776E-21	1,776E-21	1,3	ν_{12}
6	1	5	7	1	6	1330,1868	1,731(02)E-21	1,752E-21	1,752E-21	-1,2	ν_{12}
7	6	1	8	6	2	1330,2237		3,892E-22			ν_{12}
7	6	2	8	6	3	1330,2237	9,335(13)E-22	5,448E-22	9,340E-22	-0,1	ν_{12}
6	2	4	7	2	5	1330,3432	1,531(02)E-21	1,544E-21	1,544E-21	-0,9	ν_{12}
7	7	0	8	7	1	1330,6476		1,771E-22			ν_{12}
7	7	1	8	7	2	1330,6476	4,281(10)E-22	2,481E-22	4,252E-22	0,7	ν_{12}
6	2	5	7	2	6	1330,7621	1,046(03)E-21	1,104E-21	1,104E-21	-5,4	ν_{12}
6	3	3	7	3	4	1330,7844	1,283(02)E-21	1,313E-21	1,313E-21	-2,2	ν_{12}
6	3	4	7	3	5	1330,8176	9,495(96)E-22	9,362E-22	9,362E-22	1,4	ν_{12}
6	0	6	7	0	7	1330,9916	1,734(02)E-21	1,746E-21	1,746E-21	-0,7	ν_{12}
6	4	2	7	4	3	1331,0591		9,907E-22			ν_{12}
6	4	3	7	4	4	1331,0591	1,707(03)E-21	7,076E-22	1,698E-21	0,5	ν_{12}
6	1	6	7	1	7	1331,2737	1,187(02)E-21	1,200E-21	1,200E-21	-1,1	ν_{12}
6	5	1	7	5	2	1331,3643		6,436E-22			ν_{12}
6	5	2	7	5	3	1331,3643	1,117(02)E-21	4,597E-22	1,103E-21	1,2	ν_{12}
5	1	4	6	1	5	1331,7050	1,125(02)E-21	1,113E-21	1,113E-21	1,1	ν_{12}
6	6	0	7	6	1	1331,7267		3,037E-22			ν_{12}
6	6	1	7	6	2	1331,7267	5,012(13)E-22	2,170E-22	5,207E-22	-3,8	ν_{12}
5	2	3	6	2	4	1331,9632	9,657(11)E-22	9,703E-22	9,703E-22	-0,5	ν_{12}
5	2	4	6	2	5	1332,2391	1,338(02)E-21	1,345E-21	1,345E-21	-0,6	ν_{12}
5	3	2	6	3	3	1332,3167	7,279(32)E-22	7,694E-22	7,694E-22	-5,5	ν_{12}
5	3	3	6	3	4	1332,3318	1,055(03)E-21	1,076E-21	1,076E-21	-2,0	ν_{12}
5	0	5	6	0	6	1332,3542	1,087(03)E-21	1,123E-21	1,123E-21	-3,3	ν_{12}
5	4	1	6	4	2	1332,5714		5,217E-22			ν_{12}
5	4	2	6	4	3	1332,5714	1,294(02)E-21	7,304E-22	1,252E-21	3,3	ν_{12}
5	1	5	6	1	6	1332,6623	1,506(01)E-21	1,502E-21	1,502E-21	0,2	ν_{12}
5	5	0	6	5	1	1332,8719		2,563E-22			ν_{12}
5	5	1	6	5	2	1332,8719	6,255(12)E-22	3,589E-22	6,152E-22	1,7	ν_{12}
4	1	3	5	1	4	1333,2460	1,321(01)E-21	1,328E-21	1,328E-21	-0,5	ν_{12}
4	2	2	5	2	3	1333,5614	1,124(02)E-21	1,109E-21	1,109E-21	1,3	ν_{12}
4	2	3	5	2	4	1333,7263	7,792(12)E-22	7,865E-22	7,865E-22	-0,9	ν_{12}
4	0	4	5	0	5	1333,7467	1,362(01)E-21	1,365E-21	1,365E-21	-0,2	ν_{12}
4	3	1	5	3	2	1333,8421	8,334(33)E-22	7,926E-22	7,926E-22	5,0	ν_{12}
4	3	2	5	3	3	1333,8478	5,477(30)E-22	5,659E-22	5,659E-22	-3,3	ν_{12}
4	1	4	5	1	5	1334,0619	9,056(13)E-22	9,187E-22	9,187E-22	-1,4	ν_{12}
4	4	0	5	4	1	1334,0843		4,082E-22			ν_{12}
4	4	1	5	4	2	1334,0843	7,386(14)E-22	2,916E-22	6,999E-22	5,4	ν_{12}
3	1	2	4	1	3	1334,8063	7,567(18)E-22	7,613E-22	7,613E-22	-0,6	ν_{12}
3	2	1	4	2	2	1335,1378	6,188(20)E-22	5,812E-22	5,812E-22	6,3	ν_{12}
3	0	3	4	0	4	1335,1730	7,959(11)E-22	8,062E-22	8,062E-22	-1,3	ν_{12}
3	2	2	4	2	3	1335,2230	8,101(14)E-22	8,105E-22	8,105E-22	0,0	ν_{12}
3	3	0	4	3	1	1335,3643		3,180E-22			ν_{12}
3	3	1	4	3	2	1335,3643	7,835(25)E-22	4,452E-22	7,633E-22	2,6	ν_{12}
3	1	3	4	1	4	1335,4714	1,052(01)E-21	1,037E-21	1,037E-21	1,5	ν_{12}
2	1	1	3	1	2	1336,3826	7,481(24)E-22	7,721E-22	7,721E-22	-3,1	ν_{12}
2	0	2	3	0	3	1336,6324	8,703(12)E-22	8,673E-22	8,673E-22	0,3	ν_{12}
2	2	0	3	2	1	1336,6933	4,623(12)E-22	4,608E-22	4,608E-22	0,3	ν_{12}
2	2	1	3	2	2	1336,7282	3,492(30)E-22	3,286E-22	3,286E-22	6,1	ν_{12}
2	1	2	3	1	3	1336,8897	5,380(13)E-22	5,396E-22	5,396E-22	-0,3	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) [б] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [в] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [г] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S [д] в %	Полоса
1	1	0	2	1	1	1337,9725	3,308(14)E-22	3,134E-22	3,134E-22	5,4	ν_{12}
1	0	1	2	0	2	1338,1202	4,239(12)E-22	4,193E-22	4,193E-22	1,1	ν_{12}
1	1	1	2	1	2	1338,3156	4,279(11)E-22	4,320E-22	4,320E-22	-0,9	ν_{12}
9	2	8	9	2	7	1338,9890	1,703(23)E-22	1,622E-22	1,622E-22	4,9	ν_{12}
0	0	0	1	0	1	1339,6290	2,970(10)E-22	2,954E-22	2,954E-22	0,5	ν_{12}
12	3	10	12	3	9	1340,5235		1,473E-22			ν_{12}
18	4	15	18	4	14	1340,5235	2,382(12)E-22	8,019E-23	2,275E-22	4,6	ν_{12}
6	2	5	6	2	4	1340,7545	2,199(15)E-22	2,079E-22	2,079E-22	5,6	ν_{12}
5	2	4	5	2	3	1341,0263	3,486(12)E-22	3,645E-22	3,645E-22	-4,5	ν_{12}
4	2	3	4	2	2	1341,1828	3,219(20)E-22	3,335E-22	3,335E-22	-3,5	ν_{12}
10	3	8	10	3	7	1341,2024	2,024(13)E-22	2,122E-22	2,122E-22	-4,7	ν_{12}
3	2	2	3	2	1	1341,2580	6,445(15)E-22	6,258E-22	6,258E-22	3,0	ν_{12}
2	2	1	2	2	0	1341,2840	6,377(16)E-22	6,536E-22	6,536E-22	-2,5	ν_{12}
2	2	0	2	2	1	1341,3020	9,158(19)E-22	9,142E-22	9,142E-22	0,2	ν_{12}
3	2	1	3	2	2	1341,3478	4,706(13)E-22	4,448E-22	4,448E-22	5,6	ν_{12}
4	2	2	4	2	3	1341,4510	4,575(41)E-22	4,607E-22	4,607E-22	-0,7	ν_{12}
3	3	0	3	3	1	1341,4675		9,472E-22			ν_{12}
3	3	1	3	3	0	1341,4675	2,345(02)E-21	1,326E-21	2,273E-21	3,1	ν_{12}
4	3	2	4	3	1	1341,4804	7,565(10)E-22	7,101E-22	7,101E-22	6,3	ν_{12}
4	3	1	4	3	2	1341,4844	9,593(39)E-22	9,936E-22	9,936E-22	-3,5	ν_{12}
5	3	3	5	3	2	1341,4928		7,804E-22			ν_{12}
7	3	5	7	3	4	1341,4928	1,300(02)E-21	5,163E-22	1,297E-21	0,3	ν_{12}
6	3	4	6	3	3	1341,5003	4,539(18)E-22	4,502E-22	4,502E-22	0,8	ν_{12}
6	3	3	6	3	4	1341,5484	6,584(32)E-22	6,281E-22	6,281E-22	4,7	ν_{12}
7	3	4	7	3	5	1341,6117	3,808(30)E-22	3,670E-22	3,670E-22	3,7	ν_{12}
5	2	3	5	2	4	1341,6404	2,401(10)E-22	2,514E-22	2,514E-22	-4,6	ν_{12}
15	4	12	15	4	11	1341,6516	1,960(12)E-22	2,034E-22	2,034E-22	-3,7	ν_{12}
4	4	0	4	4	1	1341,7108		1,621E-21			ν_{12}
4	4	1	4	4	0	1341,7108	2,813(06)E-21	1,158E-21	2,779E-21	1,2	ν_{12}
5	4	1	5	4	2	1341,7294		9,106E-22			ν_{12}
5	4	2	5	4	1	1341,7294	2,152(03)E-21	1,275E-21	2,186E-21	-1,6	ν_{12}
6	4	2	6	4	3	1341,7521		1,032E-21			ν_{12}
6	4	3	6	4	2	1341,7521	1,752(02)E-21	7,365E-22	1,768E-21	-0,9	ν_{12}
7	4	4	7	4	3	1341,7776	8,590(82)E-22	8,493E-22	8,493E-22	1,1	ν_{12}
7	4	3	7	4	4	1341,7801	5,735(94)E-22	6,059E-22	6,059E-22	-5,5	ν_{12}
14	4	11	14	4	10	1341,7914	1,816(32)E-22	1,738E-22	1,738E-22	4,4	ν_{12}
8	4	5	8	4	4	1341,8063	5,311(23)E-22	5,038E-22	5,038E-22	5,3	ν_{12}
8	4	4	8	4	5	1341,8137	6,915(21)E-22	7,063E-22	7,063E-22	-2,1	ν_{12}
9	4	6	9	4	5	1341,8357	6,142(20)E-22	5,914E-22	5,914E-22	3,8	ν_{12}
9	4	5	9	4	6	1341,8551	4,642(19)E-22	4,211E-22	4,211E-22	4,9	ν_{12}
10	4	7	10	4	6	1341,8626		3,537E-22			ν_{12}
13	4	10	13	4	9	1341,8626	6,475(19)E-22	2,933E-22	6,469E-22	0,1	ν_{12}
9	3	6	9	3	7	1341,8765	2,551(28)E-22	2,480E-22	2,480E-22	2,8	ν_{12}
11	4	8	11	4	7	1341,8836	4,278(24)E-22	4,172E-22	4,172E-22	2,5	ν_{12}
10	4	6	10	4	7	1341,9083	4,912(14)E-22	4,954E-22	4,954E-22	-0,9	ν_{12}
6	2	4	6	2	5	1341,9461	2,567(11)E-22	2,690E-22	2,690E-22	-4,7	ν_{12}
11	4	7	11	4	8	1341,9787	2,904(98)E-22	2,955E-22	2,955E-22	-1,8	ν_{12}
5	5	0	5	5	1	1342,0214		1,273E-21			ν_{12}
5	5	1	5	5	0	1342,0214	2,943(02)E-21	1,782E-21	3,054E-21	-3,7	ν_{12}
6	5	1	6	5	2	1342,0438		1,442E-21			ν_{12}
6	5	2	6	5	1	1342,0438	2,395(02)E-21	1,030E-21	2,472E-21	-3,2	ν_{12}
7	5	2	7	5	3	1342,0703		8,492E-22			ν_{12}
7	5	3	7	5	2	1342,0703	2,055(03)E-21	1,188E-21	2,037E-21	0,9	ν_{12}
8	5	3	8	5	4	1342,1008		9,893E-22			ν_{12}
8	5	4	8	5	3	1342,1008	1,711(02)E-21	7,077E-22	1,697E-21	0,8	ν_{12}
10	3	7	10	3	8	1342,1249	2,954(27)E-22	2,825E-22	2,825E-22	4,5	ν_{12}
9	5	4	9	5	5	1342,1355		5,938E-22			ν_{12}
9	5	5	9	5	4	1342,1355	1,478(03)E-21	8,296E-22	1,423E-21	3,7	ν_{12}
10	5	5	10	5	6	1342,1745		6,982E-22			ν_{12}
10	5	6	10	5	5	1342,1745	1,254(12)E-21	5,001E-22	1,198E-21	4,6	ν_{12}
12	5	8	12	5	7	1342,2626		3,557E-22			ν_{12}
3	1	2	3	1	3	1342,2626	4,648(30)E-22	1,105E-22	4,663E-22	-0,3	ν_{12}
12	5	7	12	5	8	1342,2692	5,130(30)E-22	4,959E-22	4,959E-22	3,4	ν_{12}
13	5	9	13	5	8	1342,3106	4,055(91)E-22	4,174E-22	4,174E-22	-2,9	ν_{12}
13	5	8	13	5	9	1342,3267		2,993E-22			ν_{12}
20	5	16	20	5	15	1342,3267	3,975(13)E-22	8,007E-23	3,794E-22	4,7	ν_{12}
14	5	10	14	5	9	1342,3598	2,422(37)E-22	2,516E-22	2,516E-22	-3,8	ν_{12}
14	5	9	14	5	10	1342,3927	3,490(60)E-22	3,496E-22	3,496E-22	-0,2	ν_{12}
6	6	0	6	6	1	1342,3990		1,811E-21			ν_{12}
6	6	1	6	6	0	1342,3990	3,091(07)E-21	1,294E-21	3,105E-21	-0,4	ν_{12}
14	4	10	14	4	11	1342,4045		2,373E-22			ν_{12}

Таблица A.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
15	5	11	15	5	10	1342,4066	5,258(62)E-22	2,928E-22	5,301E-22	-0,8	ν_{12}
7	6	1	7	6	2	1342,4252		1,066E-21			ν_{12}
7	6	2	7	6	1	1342,4252	2,639(09)E-21	1,493E-21	2,559E-21	3,1	ν_{12}
16	5	12	16	5	11	1342,4462	1,673(45)E-22	1,754E-22	1,754E-22	-4,7	ν_{12}
8	6	2	8	6	3	1342,4553		1,245E-21			ν_{12}
8	6	3	8	6	2	1342,4553	2,157(04)E-21	8,884E-22	2,134E-21	1,1	ν_{12}
15	5	10	15	5	11	1342,4710		2,098E-22			ν_{12}
17	5	13	17	5	12	1342,4710		2,019E-22			ν_{12}
18	5	14	18	5	13	1342,4710	5,125(36)E-22	1,199E-22	5,316E-22	-3,7	ν_{12}
9	6	3	9	6	4	1342,4894		7,457E-22			ν_{12}
9	6	4	9	6	3	1342,4894	1,856(44)E-21	1,046E-21	1,791E-21	3,6	ν_{12}
10	6	4	10	6	5	1342,5277		8,818E-22			ν_{12}
10	6	5	10	6	4	1342,5277	1,477(03)E-21	6,284E-22	1,510E-21	-2,2	ν_{12}
11	6	6	11	6	5	1342,5699		7,451E-22			ν_{12}
11	6	5	11	6	6	1342,5699		5,306E-22			ν_{12}
16	5	11	16	5	12	1342,5699	1,516(03)E-21	2,422E-22	1,518E-21	-0,1	ν_{12}
12	6	6	12	6	7	1342,6169		6,297E-22			ν_{12}
12	6	7	12	6	6	1342,6169	1,109(02)E-21	4,481E-22	1,078E-21	2,9	ν_{12}
13	6	7	13	6	8	1342,6680		3,780E-22			ν_{12}
13	6	8	13	6	7	1342,6680	8,874(13)E-22	5,317E-22	9,097E-22	-2,5	ν_{12}
1	0	1	0	0	0	1342,6766		2,085E-22			ν_{12}
15	4	11	15	4	12	1342,6766	3,465(15)E-22	1,370E-22	3,455E-22	0,3	ν_{12}
15	6	10	15	6	9	1342,7828		3,764E-22			ν_{12}
15	6	9	15	6	10	1342,7851		2,671E-22			ν_{12}
27	6	22	27	6	21	1342,7894	7,031(14)E-22	2,970E-23	6,731E-22	4,4	ν_{12}
7	7	0	7	7	1	1342,8423		1,234E-21			ν_{12}
7	7	1	7	7	0	1342,8423	2,887(19)E-21	1,728E-21	2,962E-21	-2,6	ν_{12}
16	6	10	16	6	11	1342,8464	0,319(19)E-22	3,150E-22	3,150E-22	1,3	ν_{12}
16	6	11	16	6	10	1342,8517	2,276(75)E-22	2,234E-22	2,234E-22	1,9	ν_{12}
8	7	1	8	7	2	1342,8722		1,440E-21			ν_{12}
8	7	2	8	7	1	1342,8722	2,511(04)E-21	1,029E-21	2,470E-21	1,6	ν_{12}
9	7	2	9	7	3	1342,9060		8,649E-22			ν_{12}
9	7	3	9	7	2	1342,9060	2,185(04)E-21	1,209E-21	2,074E-21	5,2	ν_{12}
17	6	11	17	6	12	1342,9241	1,909(39)E-22	1,859E-22	1,859E-22	2,7	ν_{12}
10	7	3	10	7	4	1342,9438		1,020E-21			ν_{12}
10	7	4	10	7	3	1342,9438	1,789(03)E-21	7,298E-22	1,749E-21	2,2	ν_{12}
4	1	3	4	1	4	1342,9854		1,124E-22			ν_{12}
18	6	13	18	6	12	1342,9854		1,541E-22			ν_{12}
11	7	4	11	7	5	1342,9854		6,171E-22			ν_{12}
11	7	5	11	7	4	1342,9854	1,779(03)E-21	8,615E-22	1,745E-21	1,9	ν_{12}
12	3	9	12	3	10	1342,9976	1,890(25)E-22	1,799E-22	1,799E-22	4,9	ν_{12}
18	6	12	18	6	13	1343,0043	2,235(47)E-22	2,176E-22	2,176E-22	2,7	ν_{12}
12	7	5	12	7	6	1343,0316		7,282E-22			ν_{12}
12	7	6	12	7	5	1343,0316	1,261(03)E-21	5,220E-22	1,250E-21	0,8	ν_{12}
13	7	6	13	7	7	1343,0818		4,413E-22			ν_{12}
13	7	7	13	7	6	1343,0818	1,030(02)E-21	6,151E-22	1,056E-21	-2,5	ν_{12}
19	6	13	19	6	14	1343,0935	1,305(26)E-22	1,267E-22	1,267E-22	2,9	ν_{12}
14	7	7	14	7	8	1343,1362		5,186E-22			ν_{12}
14	7	8	14	7	7	1343,1362	9,019(18)E-22	3,724E-22	8,910E-22	1,2	ν_{12}
15	7	8	15	7	9	1343,1949		3,135E-22			ν_{12}
15	7	9	15	7	8	1343,1949		4,361E-22			ν_{12}
20	6	14	20	6	15	1343,1949	8,662(10)E-22	1,469E-22	8,965E-22	-3,4	ν_{12}
16	7	9	16	7	10	1343,2582		3,655E-22			ν_{12}
16	7	10	16	7	9	1343,2582	6,373(20)E-22	2,630E-22	6,285E-22	1,4	ν_{12}
17	7	10	17	7	11	1343,3257		2,198E-22			ν_{12}
17	7	11	17	7	10	1343,3257	5,005(28)E-22	3,052E-22	5,250E-22	-4,8	ν_{12}
8	8	0	8	8	1	1343,3500		1,561E-21			ν_{12}
8	8	1	8	8	0	1343,3500	2,587(03)E-21	1,115E-21	2,675E-21	-3,3	ν_{12}
9	8	1	9	8	2	1343,3836		9,361E-22			ν_{12}
9	8	2	9	8	1	1343,3836	2,195(02)E-21	1,311E-21	2,248E-21	-2,4	ν_{12}
18	7	11	18	7	12	1343,3980		2,537E-22			ν_{12}
18	7	12	18	7	11	1343,3980	4,163(13)E-22	1,829E-22	4,366E-22	-4,8	ν_{12}
10	8	2	10	8	3	1343,4212		1,107E-21			ν_{12}
10	8	3	10	8	2	1343,4212	1,900(20)E-21	7,895E-22	1,896E-21	0,2	ν_{12}
11	8	3	11	8	4	1343,4626		6,673E-22			ν_{12}
11	8	4	11	8	3	1343,4626	1,587(02)E-21	9,363E-22	1,604E-21	-1,1	ν_{12}
19	7	12	19	7	13	1343,4745		1,515E-22			ν_{12}
19	7	13	19	7	12	1343,4745	3,789(22)E-22	2,099E-22	3,614E-22	4,7	ν_{12}
12	8	4	12	8	5	1343,5080		7,925E-22			ν_{12}
12	8	5	12	8	4	1343,5080	1,365(02)E-21	5,643E-22	1,357E-21	0,6	ν_{12}
13	8	5	13	8	6	1343,5575		4,769E-22			ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
13	8	6	13	8	5	1343,5575		6,704E-22			ν_{12}
20	7	13	20	7	14	1343,5575		1,727E-22			ν_{12}
20	7	14	20	7	13	1343,5575	1,394(02)E-21	1,248E-22	1,445E-21	-3,6	ν_{12}
17	4	13	17	4	14	1343,5703	0,827(18)E-23	8,588E-23	8,588E-23	-3,8	ν_{12}
14	8	6	14	8	7	1343,6111		5,662E-22			ν_{12}
14	8	7	14	8	6	1343,6111	9,200(25)E-22	4,024E-22	9,686E-22	-5,1	ν_{12}
15	8	7	15	8	8	1343,6688		3,387E-22			ν_{12}
15	8	8	15	8	7	1343,6688	7,993(11)E-22	4,770E-22	8,157E-22	-2,0	ν_{12}
16	8	8	16	8	9	1343,7306		4,007E-22			ν_{12}
16	8	9	16	8	8	1343,7306	7,085(27)E-22	2,842E-22	6,849E-22	3,4	ν_{12}
22	7	15	22	7	16	1343,7399	1,106(20)E-22	1,149E-22	1,149E-22	-3,8	ν_{12}
18	8	10	18	8	11	1343,8675		2,796E-22			ν_{12}
18	8	11	18	8	10	1343,8675	4,879(11)E-22	1,978E-22	4,774E-22	2,2	ν_{12}
5	1	4	5	1	5	1343,8784	0,640(14)E-23	6,086E-23	6,086E-23	4,9	ν_{12}
9	9	0	9	9	1	1343,9208		9,586E-22			ν_{12}
9	9	1	9	9	0	1343,9208	2,233(02)E-21	1,342E-21	2,301E-21	-3,0	ν_{12}
19	8	11	19	8	12	1343,9424		1,640E-22			ν_{12}
19	8	12	19	8	11	1343,9424	3,917(22)E-22	2,320E-22	3,960E-22	-1,1	ν_{12}
24	7	17	24	7	18	1343,9424	0,756(22)E-23	7,448E-23	7,448E-23	1,5	ν_{12}
10	9	1	10	9	2	1343,9581		1,132E-21			ν_{12}
10	9	2	10	9	1	1343,9581	1,908(02)E-21	8,092E-22	1,941E-21	-1,7	ν_{12}
11	9	2	11	9	3	1343,9992		6,847E-22			ν_{12}
11	9	3	11	9	2	1343,9992	1,673(02)E-21	9,569E-22	1,642E-21	1,9	ν_{12}
20	8	12	20	8	13	1344,0216		1,916E-22			ν_{12}
20	8	13	20	8	12	1344,0216	3,413(22)E-22	1,352E-22	3,268E-22	4,3	ν_{12}
12	9	3	12	9	4	1344,0443		8,095E-22			ν_{12}
12	9	4	12	9	3	1344,0443	1,463(03)E-21	5,797E-22	1,389E-21	5,2	ν_{12}
2	1	2	1	1	1	1344,0570	3,205(30)E-22	3,065E-22	3,065E-22	4,5	ν_{12}
13	9	4	13	9	5	1344,0933		4,905E-22			ν_{12}
13	9	5	13	9	4	1344,0933	1,160(02)E-21	6,843E-22	1,175E-21	-1,3	ν_{12}
21	8	14	21	8	13	1344,1054		1,574E-22			ν_{12}
21	8	13	21	8	14	1344,1054		1,110E-22			ν_{12}
25	6	19	25	6	20	1344,1054	2,917(21)E-22	3,295E-23	3,013E-22	-3,2	ν_{12}
14	9	5	14	9	6	1344,1462		5,776E-22			ν_{12}
14	9	6	14	9	5	1344,1462	1,050(02)E-21	4,145E-22	9,921E-22	5,7	ν_{12}
22	8	14	22	8	15	1344,1958		1,286E-22			ν_{12}
22	8	15	22	8	14	1344,1958		9,054E-23			ν_{12}
28	7	22	28	7	21	1344,1958		2,093E-23			ν_{12}
2	0	2	1	0	1	1344,1958	8,503(41)E-22	5,737E-22	8,137E-22	4,4	ν_{12}
15	9	6	15	9	7	1344,2032		3,494E-22			ν_{12}
15	9	7	15	9	6	1344,2032	8,054(21)E-22	4,864E-22	8,358E-22	-3,7	ν_{12}
16	9	7	16	9	8	1344,2643		4,084E-22			ν_{12}
16	9	8	16	9	7	1344,2643	7,263(17)E-22	2,937E-22	7,021E-22	3,4	ν_{12}
17	9	8	17	9	9	1344,3296		2,460E-22			ν_{12}
17	9	9	17	9	8	1344,3296	5,892(51)E-22	3,417E-22	5,877E-22	0,2	ν_{12}
18	9	9	18	9	10	1344,3990		2,848E-22			ν_{12}
18	9	10	18	9	9	1344,3990	4,769(22)E-22	2,053E-22	4,901E-22	-2,7	ν_{12}
2	1	1	1	1	0	1344,4197	4,262(19)E-22	4,210E-22	4,210E-22	1,2	ν_{12}
19	9	10	19	9	11	1344,4727		1,705E-22			ν_{12}
19	9	11	19	9	10	1344,4727	4,186(16)E-22	2,363E-22	4,069E-22	2,8	ν_{12}
25	8	18	25	8	17	1344,4809	0,710(46)E-23	6,763E-23	6,763E-23	4,8	ν_{12}
25	8	17	25	8	18	1344,4845	0,470(45)E-23	4,739E-23	4,739E-23	-0,8	ν_{12}
20	9	12	20	9	11	1344,5526		1,410E-22			ν_{12}
20	9	11	20	9	12	1344,5526		1,952E-22			ν_{12}
10	10	0	10	10	1	1344,5526		1,103E-21			ν_{12}
10	10	1	10	10	0	1344,5526	2,159(03)E-21	7,878E-22	2,227E-21	-3,1	ν_{12}
11	10	1	11	10	2	1344,5937		6,660E-22			ν_{12}
11	10	2	11	10	1	1344,5937	1,634(03)E-21	9,332E-22	1,599E-21	2,1	ν_{12}
12	10	2	12	10	3	1344,6385		7,903E-22			ν_{12}
12	10	3	12	10	2	1344,6385	1,377(04)E-21	5,635E-22	1,354E-21	1,7	ν_{12}
13	10	3	13	10	4	1344,6872		4,765E-22			ν_{12}
13	10	4	13	10	3	1344,6872	1,160(03)E-21	6,689E-22	1,145E-21	1,3	ν_{12}
14	10	4	14	10	5	1344,7396		5,653E-22			ν_{12}
14	10	5	14	10	4	1344,7396	9,840(14)E-22	4,023E-22	9,676E-22	1,7	ν_{12}
15	10	5	15	10	6	1344,7960		3,389E-22			ν_{12}
15	10	6	15	10	5	1344,7960	8,394(27)E-22	4,767E-22	8,156E-22	2,9	ν_{12}
16	10	6	16	10	7	1344,8565		4,009E-22			ν_{12}
16	10	7	16	10	6	1344,8565	6,571(27)E-22	2,846E-22	6,855E-22	-4,2	ν_{12}
24	9	15	24	9	16	1344,9061		8,620E-23			ν_{12}
24	9	16	24	9	15	1344,9061	1,565(24)E-22	6,263E-23	1,488E-22	5,0	ν_{12}
17	10	7	17	10	8	1344,9209		2,383E-22			ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп)б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
17	10	8	17	10	7	1344,9209	5,659(18)E-22	3,359E-22	5,742E-22	-1,5	ν_{12}
18	10	8	18	10	9	1344,9894		2,805E-22			ν_{12}
18	10	9	18	10	8	1344,9894	4,604(13)E-22	1,987E-22	4,791E-22	-4,0	ν_{12}
19	10	9	19	10	10	1345,0619		1,650E-22			ν_{12}
19	10	10	19	10	9	1345,0619	3,763(15)E-22	2,332E-22	3,981E-22	-5,6	ν_{12}
20	10	10	20	10	11	1345,1386		1,930E-22			ν_{12}
20	10	11	20	10	10	1345,1386	3,315(16)E-22	1,364E-22	3,293E-22	0,7	ν_{12}
11	11	0	11	11	1	1345,2444		6,202E-22			ν_{12}
11	11	1	11	11	0	1345,2444	1,471(01)E-21	8,684E-22	1,489E-21	-1,2	ν_{12}
12	11	1	12	11	2	1345,2888		7,348E-22			ν_{12}
12	11	2	12	11	1	1345,2888	1,225(02)E-21	5,253E-22	1,260E-21	-2,8	ν_{12}
22	10	12	22	10	13	1345,3044		1,302E-22			ν_{12}
22	10	13	22	10	12	1345,3044	2,126(22)E-22	9,179E-23	2,220E-22	-4,4	ν_{12}
13	11	2	13	11	3	1345,3371		4,446E-22			ν_{12}
13	11	3	13	11	2	1345,3371	1,104(04)E-21	6,214E-22	1,066E-21	3,5	ν_{12}
14	11	3	14	11	4	1345,3893		5,248E-22			ν_{12}
14	11	4	14	11	3	1345,3893	9,408(21)E-22	3,759E-22	9,006E-22	4,4	ν_{12}
15	11	4	15	11	5	1345,4453		3,170E-22			ν_{12}
15	11	5	15	11	4	1345,4453	7,856(36)E-22	4,421E-22	7,592E-22	3,4	ν_{12}
3	1	3	2	1	2	1345,4907	7,727(93)E-22	7,482E-22	7,482E-22	3,2	ν_{12}
16	11	5	16	11	6	1345,5051		3,715E-22			ν_{12}
16	11	6	16	11	5	1345,5051	6,139(14)E-22	2,666E-22	6,381E-22	-3,9	ν_{12}
17	11	6	17	11	7	1345,5689		2,235E-22			ν_{12}
17	11	7	17	11	6	1345,5689		3,111E-22			ν_{12}
30	9	22	30	9	21	1345,5689	5,675(26)E-22	1,545E-23	5,500E-22	3,1	ν_{12}
18	11	7	18	11	8	1345,6365		2,595E-22			ν_{12}
18	11	8	18	11	7	1345,6365	4,259(11)E-22	1,867E-22	4,461E-22	-4,6	ν_{12}
3	0	3	2	0	2	1345,7014	6,387(19)E-22	5,998E-22	5,998E-22	6,3	ν_{12}
19	11	8	19	11	9	1345,7082		1,552E-22			ν_{12}
19	11	9	19	11	8	1345,7082	3,538(21)E-22	2,155E-22	3,708E-22	-4,7	ν_{12}
20	11	9	20	11	10	1345,7837		1,782E-22			ν_{12}
20	11	10	20	11	9	1345,7837	3,191(10)E-22	1,285E-22	3,068E-22	3,9	ν_{12}
3	2	2	2	2	1	1345,8661	4,562(63)E-22	4,434E-22	4,434E-22	2,8	ν_{12}
22	11	12	22	11	11	1345,9472		8,684E-23			ν_{12}
22	11	11	22	11	12	1345,9472		1,201E-22			ν_{12}
33	9	25	33	9	24	1345,9472	2,208(18)E-22	9,448E-24	2,164E-22	2,0	ν_{12}
12	12	0	12	12	1	1345,9932		6,563E-22			ν_{12}
12	12	1	12	12	0	1345,9932	1,116(02)E-21	4,689E-22	1,125E-21	-0,8	ν_{12}
23	11	12	23	11	13	1346,0349		7,084E-23			ν_{12}
23	11	13	23	11	12	1346,0349	1,723(20)E-22	9,788E-23	1,687E-22	2,1	ν_{12}
13	12	1	13	12	2	1346,0414		3,966E-22			ν_{12}
3	1	2	2	1	1	1346,0414		5,187E-22			ν_{12}
13	12	2	13	12	1	1346,0414	1,430(02)E-21	5,556E-22	1,471E-21	-2,8	ν_{12}
14	12	2	14	12	3	1346,0930		4,696E-22			ν_{12}
14	12	3	14	12	2	1346,0930	8,243(21)E-22	3,350E-22	8,046E-22	2,4	ν_{12}
15	12	3	15	12	4	1346,1485		2,823E-22			ν_{12}
15	12	4	15	12	3	1346,1485	6,490(14)E-22	3,961E-22	6,784E-22	-4,4	ν_{12}
16	12	4	16	12	5	1346,2079		3,332E-22			ν_{12}
16	12	5	16	12	4	1346,2079	5,687(16)E-22	2,372E-22	5,704E-22	-0,3	ν_{12}
17	12	5	17	12	6	1346,2710		1,987E-22			ν_{12}
17	12	6	17	12	5	1346,2710	4,918(14)E-22	2,794E-22	4,780E-22	2,8	ν_{12}
18	12	6	18	12	7	1346,3381		2,333E-22			ν_{12}
18	12	7	18	12	6	1346,3381	4,215(94)E-22	1,658E-22	3,991E-22	5,5	ν_{12}
19	12	7	19	12	8	1346,4090		1,378E-22			ν_{12}
19	12	8	19	12	7	1346,4090	3,512(15)E-22	1,941E-22	3,319E-22	5,7	ν_{12}
20	12	8	20	12	9	1346,4837		1,607E-22			ν_{12}
20	12	9	20	12	8	1346,4837	2,611(12)E-22	1,140E-22	2,747E-22	-5,1	ν_{12}
28	11	18	28	11	17	1346,5320		2,350E-23			ν_{12}
20	4	16	20	4	17	1346,5320		4,776E-23			ν_{12}
28	11	17	28	11	18	1346,5320	1,025(17)E-22	3,227E-23	1,035E-22	-1,0	ν_{12}
21	12	9	21	12	10	1346,5623		9,385E-23			ν_{12}
21	12	10	21	12	9	1346,5623	2,177(72)E-22	1,325E-22	2,263E-22	-3,9	ν_{12}
13	13	0	13	13	1	1346,7969		3,405E-22			ν_{12}
13	13	1	13	13	0	1346,7969	8,067(11)E-22	4,770E-22	8,175E-22	-1,3	ν_{12}
14	13	1	14	13	2	1346,8483		4,029E-22			ν_{12}
14	13	2	14	13	1	1346,8483	6,911(13)E-22	2,878E-22	6,908E-22	0,1	ν_{12}
15	13	2	15	13	3	1346,9035		2,428E-22			ν_{12}
15	13	3	15	13	2	1346,9035	6,063(13)E-22	3,396E-22	5,824E-22	4,0	ν_{12}
4	1	4	3	1	3	1346,9197	7,512(30)E-22	7,319E-22	7,319E-22	2,6	ν_{12}
16	13	3	16	13	4	1346,9625		2,854E-22			ν_{12}
16	13	4	16	13	3	1346,9625	4,725(99)E-22	2,042E-22	4,897E-22	-3,6	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) [б] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [в] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [г] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^{S} [д] в %	Полоса
17	13	4	17	13	5	1347,0252		1,712E-22			ν_{12}
17	13	5	17	13	4	1347,0252	3,881(96)E-22	2,391E-22	4,103E-22	-5,6	ν_{12}
18	13	5	18	13	6	1347,0916		1,996E-22			ν_{12}
18	13	6	18	13	5	1347,0916	3,267(11)E-22	1,430E-22	3,426E-22	-4,8	ν_{12}
19	13	6	19	13	7	1347,1619		1,190E-22			ν_{12}
19	13	7	19	13	6	1347,1619	2,924(11)E-22	1,659E-22	2,849E-22	2,6	ν_{12}
4	0	4	3	0	3	1347,1826	1,096(01)E-21	1,085E-21	1,085E-21	0,9	ν_{12}
20	13	7	20	13	8	1347,2357		1,373E-22			ν_{12}
20	13	8	20	13	7	1347,2357	2,308(14)E-22	9,853E-23	2,358E-22	-2,2	ν_{12}
21	13	8	21	13	9	1347,3136		8,122E-23			ν_{12}
21	13	9	21	13	8	1347,3136	1,840(12)E-22	1,131E-22	1,943E-22	-5,5	ν_{12}
4	2	3	3	2	2	1347,3934		5,515E-22			ν_{12}
22	13	10	22	13	9	1347,3934		6,662E-23			ν_{12}
22	13	9	22	13	10	1347,3934	7,290(16)E-22	9,272E-23	7,109E-22	2,5	ν_{12}
4	2	2	3	2	1	1347,4855	7,620(87)E-22	7,677E-22	7,677E-22	-0,7	ν_{12}
4	3	1	3	3	0	1347,5861		4,238E-22			ν_{12}
4	3	2	3	3	1	1347,5861	7,598(17)E-22	3,026E-22	7,264E-22	4,5	ν_{12}
14	14	0	14	14	1	1347,6529		3,331E-22			ν_{12}
14	14	1	14	14	0	1347,6529	5,739(16)E-22	2,382E-22	5,713E-22	0,4	ν_{12}
4	1	3	3	1	2	1347,6620	1,029(01)E-21	9,833E-22	9,833E-22	4,5	ν_{12}
15	14	1	15	14	2	1347,7076		2,008E-22			ν_{12}
15	14	2	15	14	1	1347,7076	4,562(16)E-22	2,810E-22	4,818E-22	-5,4	ν_{12}
16	14	2	16	14	3	1347,7661		2,363E-22			ν_{12}
16	14	3	16	14	2	1347,7661	4,220(16)E-22	1,688E-22	4,051E-22	4,1	ν_{12}
17	14	3	17	14	4	1347,8281		1,414E-22			ν_{12}
17	14	4	17	14	3	1347,8281	3,540(15)E-22	1,981E-22	3,395E-22	4,2	ν_{12}
18	14	4	18	14	5	1347,8941		1,654E-22			ν_{12}
18	14	5	18	14	4	1347,8941	2,769(25)E-22	1,181E-22	2,835E-22	-2,3	ν_{12}
28	13	15	28	13	16	1347,9609		2,515E-23			ν_{12}
28	13	16	28	13	15	1347,9609		1,810E-23			ν_{12}
19	14	5	19	14	6	1347,9635		9,818E-23			ν_{12}
19	14	6	19	14	5	1347,9635	2,790(30)E-22	1,376E-22	2,790E-22	0,0	ν_{12}
20	14	6	20	14	7	1348,0368		1,139E-22			ν_{12}
20	14	7	20	14	6	1348,0368	1,874(15)E-22	8,128E-23	1,952E-22	-4,1	ν_{12}
21	14	7	21	14	8	1348,1136		6,699E-23			ν_{12}
21	14	8	21	14	7	1348,1136	1,644(18)E-22	9,387E-23	1,609E-22	2,2	ν_{12}
22	14	8	22	14	9	1348,1941		7,698E-23			ν_{12}
22	14	9	22	14	8	1348,1941	1,377(15)E-22	5,494E-23	1,319E-22	4,3	ν_{12}
5	1	5	4	1	4	1348,3423	1,267(12)E-21	1,268E-21	1,268E-21	-0,1	ν_{12}
26	14	12	26	14	13	1348,5515		3,301E-23			ν_{12}
26	14	13	26	14	12	1348,5515	5,690(31)E-23	2,360E-23	5,661E-23	0,5	ν_{12}
15	15	0	15	15	1	1348,5581		1,600E-22			ν_{12}
15	15	1	15	15	0	1348,5581	3,759(38)E-22	2,244E-22	3,845E-22	-2,2	ν_{12}
16	15	1	16	15	2	1348,6160		1,887E-22			ν_{12}
16	15	2	16	15	1	1348,6160	3,141(11)E-22	1,345E-22	3,232E-22	-2,9	ν_{12}
5	0	5	4	0	4	1348,6326	9,202(11)E-22	9,342E-22	9,342E-22	-1,5	ν_{12}
17	15	2	17	15	3	1348,6776		1,127E-22			ν_{12}
17	15	3	17	15	2	1348,6776	2,737(37)E-22	1,581E-22	2,709E-22	1,0	ν_{12}
18	15	3	18	15	4	1348,7428		1,320E-22			ν_{12}
18	15	4	18	15	3	1348,7428	2,125(30)E-22	9,409E-23	2,261E-22	-6,2	ν_{12}
19	15	4	19	15	5	1348,8115		7,821E-23			ν_{12}
19	15	5	19	15	4	1348,8115	1,790(12)E-22	1,098E-22	1,880E-22	-4,9	ν_{12}
20	15	5	20	15	6	1348,8838		9,095E-23			ν_{12}
20	15	6	20	15	5	1348,8838	1,554(11)E-22	6,473E-23	1,557E-22	-0,2	ν_{12}
5	2	4	4	2	3	1348,9154	1,043(14)E-21	1,037E-21	1,037E-21	0,6	ν_{12}
5	2	3	4	2	2	1349,0967	7,258(15)E-22	7,313E-22	7,313E-22	-0,8	ν_{12}
5	3	3	4	3	2	1349,1357		7,445E-22			ν_{12}
5	3	3	4	3	2	1349,1357	7,519(25)E-22	7,445E-22	7,445E-22	1,0	ν_{12}
5	3	2	4	3	1	1349,1420		5,313E-22			ν_{12}
5	3	2	4	3	1	1349,1420	5,022(19)E-22	5,313E-22	5,313E-22	-5,6	ν_{12}
5	4	1	4	4	0	1349,3557		2,743E-22			ν_{12}
5	4	2	4	4	1	1349,3557	6,769(10)E-22	3,837E-22	6,580E-22	2,8	ν_{12}
16	16	0	16	16	1	1349,5091		1,450E-22			ν_{12}
16	16	1	16	16	0	1349,5091	2,362(13)E-22	1,038E-22	2,489E-22	-5,2	ν_{12}
17	16	1	17	16	2	1349,5700		8,703E-23			ν_{12}
17	16	2	17	16	1	1349,5700	2,055(15)E-22	1,214E-22	2,084E-22	-1,4	ν_{12}
18	16	2	18	16	3	1349,6344		1,012E-22			ν_{12}
18	16	3	18	16	2	1349,6344	1,718(14)E-22	7,268E-23	1,739E-22	-1,2	ν_{12}
19	16	3	19	16	4	1349,7023		6,046E-23			ν_{12}
19	16	4	19	16	3	1349,7023	1,508(18)E-22	8,406E-23	1,445E-22	4,2	ν_{12}
6	1	6	5	1	5	1349,7585	1,074(02)E-21	1,055E-21	1,055E-21	1,8	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а)] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп)[б)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)[в)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор)[г)] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^{S}[д)] в %	Полоса
20	16	4	20	16	5	1349,7735		6,948E-23			ν_{12}
20	16	5	20	16	4	1349,7735		5,008E-23			ν_{12}
37	14	23	37	14	24	1349,7735		1,415E-24			ν_{12}
37	14	24	37	14	23	1349,7735	1,293(43)E-22	1,951E-24	1,229E-22	5,1	ν_{12}
6	0	6	5	0	5	1350,0481	1,487(02)E-21	1,505E-21	1,505E-21	-1,2	ν_{12}
6	2	5	5	2	4	1350,4319	8,966(12)E-22	8,946E-22	8,946E-22	0,2	ν_{12}
17	17	0	17	17	1	1350,5020		6,446E-23			ν_{12}
17	17	1	17	17	0	1350,5020	1,619(20)E-22	9,058E-23	1,550E-22	4,3	ν_{12}
19	17	2	19	17	3	1350,6319		4,446E-23			ν_{12}
19	17	3	19	17	2	1350,6319	1,129(12)E-22	6,289E-23	1,073E-22	5,1	ν_{12}
6	3	4	5	3	3	1350,6930	7,019(85)E-22	7,125E-22	7,125E-22	-1,5	ν_{12}
6	3	3	5	3	2	1350,7099	9,851(09)E-22	9,970E-22	9,970E-22	-1,2	ν_{12}
6	2	4	5	2	3	1350,7333	1,190(02)E-21	1,207E-21	1,207E-21	-1,4	ν_{12}
6	1	5	5	1	4	1350,8825	1,373(03)E-21	1,387E-21	1,387E-21	-1,0	ν_{12}
6	4	2	5	4	1	1350,9100		6,776E-22			ν_{12}
6	4	3	5	4	2	1350,9100	1,127(03)E-21	4,844E-22	1,162E-21	-3,0	ν_{12}
7	1	7	6	1	6	1351,1757	1,588(02)E-21	1,609E-21	1,609E-21	-1,3	ν_{12}
6	5	1	5	5	0	1351,1933		3,335E-22			ν_{12}
6	5	2	5	5	1	1351,1933	5,656(30)E-22	2,379E-22	5,715E-22	-1,0	ν_{12}
7	0	7	6	0	6	1351,4312	1,244(01)E-21	1,197E-21	1,197E-21	3,8	ν_{12}
18	18	0	18	18	1	1351,5315		5,390E-23			ν_{12}
18	18	1	18	18	0	1351,5315	0,930(11)E-23	3,870E-23	9,259E-23	0,4	ν_{12}
7	2	6	6	2	5	1351,9406	1,428(02)E-21	1,423E-21	1,423E-21	0,4	ν_{12}
7	3	5	6	3	4	1352,2562	1,177(02)E-21	1,199E-21	1,199E-21	-1,8	ν_{12}
7	3	4	6	3	3	1352,2943	8,528(22)E-22	8,539E-22	8,539E-22	-0,1	ν_{12}
7	2	5	6	2	4	1352,3397	7,637(25)E-22	7,438E-22	7,438E-22	2,6	ν_{12}
7	4	4	6	4	3	1352,4722		9,068E-22			ν_{12}
7	4	3	6	4	2	1352,4722		6,483E-22			ν_{12}
7	1	6	6	1	5	1352,4722	2,626(03)E-21	1,098E-21	2,653E-21	-1,0	ν_{12}
8	2	6	7	1	7	1352,5076	1,131(02)E-21	1,182E-21	1,182E-21	-4,4	ν_{12}
7	5	3	6	5	2	1352,7498		5,905E-22			ν_{12}
7	5	2	6	5	1	1352,7498	1,045(03)E-21	4,212E-22	1,012E-21	3,3	ν_{12}
8	0	8	7	0	7	1352,7886	1,828(02)E-21	1,820E-21	1,820E-21	0,4	ν_{12}
7	6	1	6	6	0	1353,0975		1,993E-22			ν_{12}
7	6	2	6	6	1	1353,0975	4,811(14)E-22	2,784E-22	4,776E-22	0,7	ν_{12}
8	2	7	7	2	6	1353,4403	1,111(01)E-21	1,109E-21	1,109E-21	0,2	ν_{12}
8	3	6	7	3	5	1353,8240	9,623(99)E-22	9,664E-22	9,664E-22	-0,4	ν_{12}
8	3	5	7	3	4	1353,8995	1,352(03)E-21	1,348E-21	1,348E-21	0,3	ν_{12}
9	1	9	8	1	8	1353,9216	1,938(03)E-21	1,928E-21	1,928E-21	0,5	ν_{12}
8	4	5	7	4	4	1354,0424		7,748E-22			ν_{12}
8	4	4	7	4	3	1354,0424		1,084E-21			ν_{12}
8	1	7	7	1	6	1354,0424	3,433(08)E-21	1,653E-21	3,511E-21	-2,2	ν_{12}
9	0	9	8	0	8	1354,1298	1,467(03)E-21	1,382E-21	1,382E-21	6,0	ν_{12}
8	2	6	7	2	5	1354,1916	1,385(01)E-21	1,412E-21	1,412E-21	-1,9	ν_{12}
8	5	3	7	5	2	1354,3129		7,888E-22			ν_{12}
8	5	4	7	5	3	1354,3129	1,342(02)E-21	5,626E-22	1,351E-21	-0,7	ν_{12}
8	6	2	7	6	1	1354,6568		4,929E-22			ν_{12}
8	6	3	7	6	2	1354,6568	8,146(20)E-22	3,529E-22	8,458E-22	-3,8	ν_{12}
9	2	8	8	2	7	1354,9312	1,649(02)E-21	1,647E-21	1,647E-21	0,1	ν_{12}
8	7	1	7	7	0	1355,0669		2,251E-22			ν_{12}
8	7	2	7	7	1	1355,0669	3,849(25)E-22	1,603E-22	3,855E-22	-0,1	ν_{12}
10	1	10	9	1	9	1355,3034	1,427(01)E-21	1,446E-21	1,446E-21	-1,4	ν_{12}
9	3	7	8	3	6	1355,3946		1,467E-21			ν_{12}
9	3	7	8	3	6	1355,3946	1,519(01)E-21	1,467E-21	1,467E-21	3,5	ν_{12}
10	0	10	9	0	9	1355,4627	1,989(02)E-21	2,022E-21	2,022E-21	-1,6	ν_{12}
9	3	6	8	3	5	1355,5304	1,066(02)E-21	1,039E-21	1,039E-21	2,6	ν_{12}
9	1	8	8	1	7	1355,5848	1,216(01)E-21	1,240E-21	1,240E-21	-2,0	ν_{12}
9	4	6	8	4	5	1355,6176	1,156(04)E-21	1,215E-21	1,215E-21	-5,0	ν_{12}
9	4	5	8	4	4	1355,6241	9,223(44)E-22	8,687E-22	8,687E-22	6,0	ν_{12}
9	2	7	8	2	6	1355,8735	1,100(01)E-21	1,134E-21	1,134E-21	-3,0	ν_{12}
9	5	4	8	5	3	1355,8828		6,694E-22			ν_{12}
9	5	5	8	5	4	1355,8828	1,589(01)E-21	9,386E-22	1,608E-21	-1,2	ν_{12}
9	6	3	8	6	2	1356,2219		4,702E-22			ν_{12}
9	6	4	8	6	3	1356,2219	1,113(02)E-21	6,567E-22	1,127E-21	-1,2	ν_{12}
10	2	9	9	2	8	1356,4140	1,301(02)E-21	1,226E-21	1,226E-21	6,0	ν_{12}
9	7	2	8	7	1	1356,6291		2,835E-22			ν_{12}
9	7	3	8	7	2	1356,6291	6,678(11)E-22	3,983E-22	6,818E-22	-2,1	ν_{12}
11	1	11	10	1	10	1356,6749	2,091(03)E-21	2,081E-21	2,081E-21	0,5	ν_{12}
11	0	11	10	0	10	1356,7934	1,463(02)E-21	1,483E-21	1,483E-21	-1,3	ν_{12}
10	3	8	9	3	7	1356,9654	1,043(04)E-21	1,101E-21	1,101E-21	-5,4	ν_{12}
10	1	9	9	1	8	1357,0930	1,830(02)E-21	1,789E-21	1,789E-21	2,3	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
9	8	1	8	8	0	1357,1002		1,254E-22			ν_{12}
9	8	2	8	8	1	1357,1002	3,141(24)E-22	1,747E-22	3,002E-22	4,5	ν_{12}
10	3	7	9	3	6	1357,1911	1,599(02)E-21	1,522E-21	1,522E-21	4,9	ν_{12}
10	4	7	9	4	6	1357,2029	9,728(15)E-22	9,344E-22	9,344E-22	4,0	ν_{12}
10	4	6	9	4	5	1357,2169	1,359(02)E-21	1,306E-21	1,306E-21	4,0	ν_{12}
10	5	5	9	5	4	1357,4603		1,047E-21			ν_{12}
10	5	6	9	5	5	1357,4603	1,798(02)E-21	7,465E-22	1,793E-21	0,3	ν_{12}
10	2	8	9	2	7	1357,5703	1,646(01)E-21	1,651E-21	1,651E-21	-0,3	ν_{12}
10	6	4	9	6	3	1357,7932		7,779E-22			ν_{12}
10	6	5	9	6	4	1357,7932	1,340(01)E-21	5,570E-22	1,335E-21	0,3	ν_{12}
11	2	10	10	2	9	1357,8894	1,795(01)E-21	1,763E-21	1,763E-21	1,8	ν_{12}
12	1	12	11	1	11	1358,0390	1,542(03)E-21	1,506E-21	1,506E-21	2,4	ν_{12}
12	0	12	11	0	11	1358,1248	2,088(02)E-21	2,103E-21	2,103E-21	-0,7	ν_{12}
10	7	3	9	7	2	1358,1967		5,289E-22			ν_{12}
10	7	4	9	7	3	1358,1967	9,470(19)E-22	3,764E-22	9,053E-22	4,5	ν_{12}
11	3	9	10	3	8	1358,5339	1,603(04)E-21	1,583E-21	1,583E-21	1,3	ν_{12}
11	1	10	10	1	9	1358,5624	1,336(05)E-21	1,296E-21	1,296E-21	3,1	ν_{12}
10	8	2	9	8	1	1358,6654		3,083E-22			ν_{12}
10	8	3	9	8	2	1358,6654	5,387(11)E-22	2,213E-22	5,296E-22	1,7	ν_{12}
11	4	8	10	4	7	1358,7962	1,357(02)E-21	1,362E-21	1,362E-21	-0,4	ν_{12}
11	4	7	10	4	6	1358,8240	9,602(19)E-22	9,725E-22	9,725E-22	-1,3	ν_{12}
11	3	8	10	3	7	1358,8834	1,120(03)E-21	1,106E-21	1,106E-21	1,3	ν_{12}
11	5	6	10	5	5	1359,0454		7,973E-22			ν_{12}
11	5	7	10	5	6	1359,0454	1,974(02)E-21	1,118E-21	1,915E-21	3,0	ν_{12}
10	9	1	9	9	0	1359,1959		1,324E-22			ν_{12}
10	9	2	9	9	1	1359,1959	2,357(01)E-22	9,392E-23	2,263E-22	4,1	ν_{12}
11	2	9	10	2	8	1359,2588	1,201(03)E-21	1,194E-21	1,194E-21	0,6	ν_{12}
12	2	11	11	2	10	1359,3561	1,216(02)E-21	1,278E-21	1,278E-21	-5,0	ν_{12}
11	6	5	10	6	4	1359,3708		6,177E-22			ν_{12}
11	6	6	10	6	5	1359,3708	1,506(02)E-21	8,626E-22	1,480E-21	1,7	ν_{12}
13	0	13	12	0	12	1359,4580	1,464(02)E-21	1,500E-21	1,500E-21	-2,4	ν_{12}
11	7	4	10	7	3	1359,7699		4,439E-22			ν_{12}
11	7	5	10	7	4	1359,7699	1,021(01)E-21	6,236E-22	1,067E-21	-4,4	ν_{12}
12	1	11	11	1	10	1359,9918	1,794(02)E-21	1,815E-21	1,815E-21	-1,2	ν_{12}
12	3	10	11	3	9	1360,0973		1,137E-21			ν_{12}
12	3	10	11	3	9	1360,0973	1,161(01)E-21	1,137E-21	1,137E-21	2,1	ν_{12}
11	8	3	10	8	2	1360,2357		2,928E-22			ν_{12}
11	8	4	10	8	3	1360,2357	7,130(11)E-22	4,078E-22	7,005E-22	1,8	ν_{12}
12	4	9	11	4	8	1360,3965	9,949(12)E-22	9,906E-22	9,906E-22	0,4	ν_{12}
12	4	8	11	4	7	1360,4480	1,329(03)E-21	1,381E-21	1,381E-21	-3,9	ν_{12}
12	3	9	11	3	8	1360,6032	1,520(02)E-21	1,535E-21	1,535E-21	-1,0	ν_{12}
12	5	7	11	5	6	1360,6395		1,157E-21			ν_{12}
12	5	8	11	5	7	1360,6395	1,941(05)E-21	8,253E-22	1,982E-21	-2,1	ν_{12}
14	1	14	13	1	13	1360,7506	1,473(01)E-21	1,482E-21	1,482E-21	-0,6	ν_{12}
11	9	2	10	9	1	1360,7641		1,652E-22			ν_{12}
11	9	3	10	9	2	1360,7641	4,028(15)E-22	2,329E-22	3,980E-22	1,2	ν_{12}
14	0	14	13	0	13	1360,7929	2,017(03)E-21	2,072E-21	2,072E-21	-2,7	ν_{12}
13	2	12	12	2	11	1360,8117	1,762(03)E-21	1,788E-21	1,788E-21	-1,4	ν_{12}
12	2	10	11	2	9	1360,9290	1,665(02)E-21	1,660E-21	1,660E-21	0,3	ν_{12}
12	6	6	11	6	5	1360,9555		9,157E-22			ν_{12}
12	6	7	11	6	6	1360,9555	1,492(03)E-21	6,558E-22	1,571E-21	-5,2	ν_{12}
12	7	5	11	7	4	1361,3492		6,878E-22			ν_{12}
12	7	6	11	7	5	1361,3492	1,238(04)E-21	4,894E-22	1,177E-21	5,0	ν_{12}
13	1	12	12	1	11	1361,3842	1,274(02)E-21	1,282E-21	1,282E-21	-0,6	ν_{12}
13	3	11	12	3	10	1361,6529	1,559(01)E-21	1,573E-21	1,573E-21	-0,9	ν_{12}
13	3	11	12	3	10	1361,6529	1,559(01)E-21	1,573E-21	1,573E-21	-0,9	ν_{12}
12	8	4	11	8	3	1361,8111		4,784E-22			ν_{12}
12	8	5	11	8	4	1361,8111	8,383(15)E-22	3,435E-22	8,219E-22	2,0	ν_{12}
13	4	10	12	4	9	1362,0026	1,319(03)E-21	1,380E-21	1,380E-21	-4,6	ν_{12}
13	4	9	12	4	8	1362,0925	9,999(25)E-22	9,819E-22	9,819E-22	1,8	ν_{12}
15	1	15	14	1	14	1362,1000	1,939(02)E-21	2,020E-21	2,020E-21	-4,1	ν_{12}
15	0	15	14	0	14	1362,1290	1,428(01)E-21	1,442E-21	1,442E-21	-1,0	ν_{12}
13	5	8	12	5	7	1362,2444	8,051(80)E-22	8,329E-22	8,329E-22	-3,4	ν_{12}
14	2	13	13	2	12	1362,2544	1,279(02)E-21	1,258E-21	1,258E-21	1,7	ν_{12}
13	3	10	12	3	9	1362,3296	1,069(01)E-21	1,038E-21	1,038E-21	2,9	ν_{12}
12	9	3	11	9	2	1362,3371		3,067E-22			ν_{12}
12	9	4	11	9	3	1362,3371	5,049(15)E-22	2,175E-22	5,242E-22	-3,7	ν_{12}
13	6	7	12	6	6	1362,5471		6,742E-22			ν_{12}
13	6	8	12	6	7	1362,5471	1,646(02)E-21	9,414E-22	1,616E-21	1,8	ν_{12}
13	2	11	12	2	10	1362,5737	1,205(02)E-21	1,160E-21	1,160E-21	3,8	ν_{12}
14	1	13	13	1	12	1362,7471	1,740(02)E-21	1,755E-21	1,755E-21	-0,8	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние			Нижние			$\nu_{эксп}$ а)	S_ν^N(эксп) б)	S_ν^N(теор) в)	S_ν^N(теор) г)	δ_ν^S д)	Полоса
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$см^{-1}$	$см^{-1}/(молек.см^{-2})$	$см^{-1}/(молек.см^{-2})$	$см^{-1}/(молек.см^{-2})$	в %	
12	10	2	11	10	1	1362,9233		1,675E-22			ν_{12}
12	10	3	11	10	2	1362,9233	3,037(14)E-22	1,208E-22	2,884E-22	5,2	ν_{12}
13	7	6	12	7	5	1362,9342		5,164E-22			ν_{12}
13	7	7	12	7	6	1362,9342	1,259(01)E-21	7,257E-22	1,242E-21	1,4	ν_{12}
14	3	12	13	3	11	1363,1983	1,130(02)E-21	1,092E-21	1,092E-21	3,4	ν_{12}
13	8	5	12	8	4	1363,3921		3,767E-22			ν_{12}
13	8	6	12	8	5	1363,3921	8,782(13)E-22	5,246E-22	9,013E-22	-2,6	ν_{12}
16	1	16	15	1	15	1363,4463	1,437(02)E-21	1,392E-21	1,392E-21	3,2	ν_{12}
16	0	16	15	0	15	1363,4659	1,991(02)E-21	1,948E-21	1,948E-21	2,2	ν_{12}
14	4	11	13	4	10	1363,6129	9,268(17)E-22	9,659E-22	9,659E-22	-4,1	ν_{12}
15	2	14	14	2	13	1363,6838	1,639(03)E-21	1,710E-21	1,710E-21	-4,2	ν_{12}
14	4	10	13	4	9	1363,7616	1,332(01)E-21	1,339E-21	1,339E-21	-0,5	ν_{12}
14	5	9	13	5	8	1363,8595	1,136(02)E-21	1,155E-21	1,155E-21	-1,6	ν_{12}
14	3	11	13	3	10	1363,8859	8,510(22)E-22	8,381E-22	8,381E-22	1,5	ν_{12}
13	9	4	12	9	3	1363,9151		2,538E-22			ν_{12}
13	9	5	12	9	4	1363,9151	6,356(11)E-22	3,580E-22	6,119E-22	3,8	ν_{12}
15	1	14	14	1	13	1364,0904	1,187(02)E-21	1,214E-21	1,214E-21	-2,2	ν_{12}
14	6	8	13	6	7	1364,1464		9,438E-22			ν_{12}
14	6	9	13	6	8	1364,1464	1,592(01)E-21	6,760E-22	1,620E-21	-1,7	ν_{12}
14	2	12	13	2	11	1364,1865	1,583(01)E-21	1,566E-21	1,566E-21	1,1	ν_{12}
13	10	3	12	10	2	1364,4990		1,584E-22			ν_{12}
13	10	4	12	10	3	1364,4990	3,585(24)E-22	2,195E-22	3,780E-22	-5,3	ν_{12}
14	7	7	13	7	6	1364,5256		7,413E-22			ν_{12}
14	7	8	13	7	7	1364,5256	1,311(03)E-21	5,274E-22	1,269E-21	3,3	ν_{12}
15	3	13	14	3	12	1364,7320	1,430(04)E-21	1,467E-21	1,467E-21	-2,5	ν_{12}
17	1	17	16	1	16	1364,7899	1,796(02)E-21	1,857E-21	1,857E-21	-3,3	ν_{12}
17	0	17	16	0	16	1364,8030	1,312(02)E-21	1,326E-21	1,326E-21	-1,0	ν_{12}
14	8	6	13	8	5	1364,9786		5,500E-22			ν_{12}
14	8	7	13	8	6	1364,9786	9,299(20)E-22	3,951E-22	9,451E-22	-1,6	ν_{12}
16	2	15	15	2	14	1365,1004	1,181(02)E-21	1,171E-21	1,171E-21	0,9	ν_{12}
15	4	12	14	4	11	1365,2250	1,277(02)E-21	1,301E-21	1,301E-21	-1,9	ν_{12}
16	1	15	15	1	14	1365,4239	1,619(01)E-21	1,628E-21	1,628E-21	-0,6	ν_{12}
15	4	11	14	4	10	1365,4590	9,322(21)E-22	9,174E-22	9,174E-22	1,6	ν_{12}
15	5	11	14	5	10	1365,4686	1,110(03)E-21	1,122E-21	1,122E-21	-1,1	ν_{12}
15	5	10	14	5	9	1365,4866	7,763(12)E-22	7,990E-22	7,990E-22	-2,9	ν_{12}
14	9	5	13	9	4	1365,4981		3,904E-22			ν_{12}
14	9	6	13	9	5	1365,4981	6,892(15)E-22	2,767E-22	6,671E-22	3,3	ν_{12}
15	6	9	14	6	8	1365,7535		6,636E-22			ν_{12}
15	6	10	14	6	9	1365,7535	1,577(02)E-21	9,266E-22	1,590E-21	-0,8	ν_{12}
15	2	13	14	2	12	1365,7618	1,008(02)E-21	1,067E-21	1,067E-21	-5,7	ν_{12}
15	3	12	14	3	11	1366,0519	9,256(14)E-22	9,390E-22	9,390E-22	-1,4	ν_{12}
14	10	4	13	10	3	1366,0795		2,548E-22			ν_{12}
14	10	5	13	10	4	1366,0795	4,393(17)E-22	1,840E-22	4,388E-22	0,1	ν_{12}
15	7	8	14	7	7	1366,1237		5,251E-22			ν_{12}
15	7	9	14	7	8	1366,1237	1,210(03)E-21	7,382E-22	1,263E-21	-4,3	ν_{12}
18	1	18	17	1	17	1366,1310	1,274(03)E-21	1,254E-21	1,254E-21	1,6	ν_{12}
18	0	18	17	0	17	1366,1398	1,695(02)E-21	1,755E-21	1,755E-21	-3,5	ν_{12}
16	3	14	15	3	13	1366,2536	1,004(03)E-21	9,921E-22	9,921E-22	1,2	ν_{12}
17	2	16	16	2	15	1366,5056	1,570(01)E-21	1,555E-21	1,555E-21	1,0	ν_{12}
15	8	7	14	8	6	1366,5709		4,010E-22			ν_{12}
15	8	8	14	8	7	1366,5709	9,894(22)E-22	5,581E-22	9,591E-22	3,1	ν_{12}
14	11	3	13	11	2	1366,7194		1,551E-22			ν_{12}
14	11	4	13	11	3	1366,7194	2,694(18)E-22	1,092E-22	2,643E-22	1,9	ν_{12}
17	1	16	16	1	15	1366,7548	1,065(02)E-21	1,104E-21	1,104E-21	-3,6	ν_{12}
16	4	13	15	4	12	1366,8362	9,149(037E-22	8,832E-22	8,832E-22	3,5	ν_{12}
15	9	6	14	9	5	1367,0863		2,883E-22			ν_{12}
15	9	7	14	9	6	1367,0863	6,718(15)E-22	4,069E-22	6,952E-22	-3,4	ν_{12}
16	5	12	15	5	11	1367,0955	7,877(13)E-22	7,643E-22	7,643E-22	3,0	ν_{12}
16	5	11	15	5	10	1367,1278	1,064(02)E-21	1,070E-21	1,070E-21	-0,6	ν_{12}
16	4	12	15	4	11	1367,1874	1,226(03)E-21	1,208E-21	1,208E-21	1,5	ν_{12}
16	2	14	15	2	13	1367,2941	1,408(02)E-21	1,410E-21	1,410E-21	-0,2	ν_{12}
16	6	10	15	6	9	1367,3691		8,933E-22			ν_{12}
16	6	11	15	6	10	1367,3691	1,602(02)E-21	6,399E-22	1,533E-21	4,4	ν_{12}
19	1	19	18	1	18	1367,4702	1,615(06)E-21	1,639E-21	1,639E-21	-1,5	ν_{12}
19	0	19	18	0	18	1367,4760	1,123(06)E-21	1,171E-21	1,171E-21	-4,2	ν_{12}
15	10	5	14	10	4	1367,6648		1,994E-22			ν_{12}
15	10	6	14	10	5	1367,6648	4,640(15)E-22	2,761E-22	4,756E-22	-2,5	ν_{12}
16	7	9	15	7	8	1367,7286		7,197E-22			ν_{12}
16	7	10	15	7	9	1367,7286	1,229(02)E-21	5,120E-22	1,232E-21	-0,2	ν_{12}
17	3	15	16	3	14	1367,7638	1,294(02)E-21	1,304E-21	1,304E-21	-0,8	ν_{12}
16	3	13	15	3	12	1367,7886	1,290(02)E-21	1,286E-21	1,286E-21	0,3	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а] $см^{-1}$	S^N_ν(эксп) [б] $см^{-1}/(молек.см^{-2})$	S^N_ν(теор) [в] $см^{-1}/(молек.см^{-2})$	S^N_ν(теор) [г] $см^{-1}/(молек.см^{-2})$	δ^S_ν [д] в %	Полоса
18	2	17	17	2	16	1367,9008	1,025(02)E-21	1,041E-21	1,041E-21	-1,6	ν_{12}
18	1	17	17	1	16	1368,0876	1,440(01)E-21	1,451E-21	1,451E-21	-0,8	ν_{12}
16	8	8	15	8	7	1368,1691		5,520E-22			ν_{12}
16	8	9	15	8	8	1368,1691	8,855(61)E-22	3,966E-22	9,486E-22	-6,9	ν_{12}
15	11	4	14	11	3	1368,3024		1,261E-22			ν_{12}
15	11	5	14	11	4	1368,3024	3,210(12)E-22	1,791E-22	3,051E-22	5,1	ν_{12}
17	4	14	16	4	13	1368,4433	1,165(02)E-21	1,156E-21	1,156E-21	0,8	ν_{12}
16	9	7	15	9	6	1368,6799		4,103E-22			ν_{12}
16	9	8	15	9	7	1368,6799	7,170(13)E-22	2,907E-22	7,010E-22	2,3	ν_{12}
17	5	13	16	5	12	1368,7298	1,009(01)E-21	1,009E-21	1,009E-21	-0,1	ν_{12}
17	2	15	16	2	14	1368,7803	9,230(40)E-22	9,417E-22	9,417E-22	-2,0	ν_{12}
17	5	12	16	5	11	1368,7854	7,207(52)E-22	7,157E-22	7,157E-22	0,7	ν_{12}
16	10	6	15	10	5	1369,2550		2,859E-22			ν_{12}
16	10	7	15	10	6	1369,2550	5,109(18)E-22	2,066E-22	4,925E-22	3,7	ν_{12}
18	3	16	17	3	15	1369,2640	8,465(38)E-22	8,673E-22	8,673E-22	-2,4	ν_{12}
19	2	18	18	2	17	1369,2872	1,444(02)E-21	1,356E-21	1,356E-21	6,2	ν_{12}
17	7	10	16	7	9	1369,3406		4,902E-22			ν_{12}
17	7	11	16	7	10	1369,3406	1,144(01)E-21	6,891E-22	1,179E-21	-3,0	ν_{12}
19	1	18	18	1	17	1369,4244	9,657(02)E-22	9,650E-22	9,650E-22	0,1	ν_{12}
17	3	14	16	3	13	1369,5339	8,468(10)E-22	8,570E-22	8,570E-22	-1,2	ν_{12}
17	8	9	16	8	8	1369,7734		3,841E-22			ν_{12}
17	8	10	16	8	9	1369,7734	9,067(12)E-22	5,344E-22	9,185E-22	-1,3	ν_{12}
16	11	5	15	11	4	1369,8901		1,930E-22			ν_{12}
16	11	6	15	11	5	1369,8901	3,293(18)E-22	1,358E-22	3,287E-22	0,2	ν_{12}
18	4	15	17	4	14	1370,0424	7,965(17)E-22	7,638E-22	7,638E-22	4,2	ν_{12}
21	0	21	20	0	20	1370,1439		9,960E-22			ν_{12}
21	1	21	20	1	20	1370,1439	2,438(17)E-21	1,394E-21	2,390E-21	2,0	ν_{12}
18	2	16	17	2	15	1370,2201	1,213(03)E-21	1,223E-21	1,223E-21	-0,8	ν_{12}
17	9	8	16	9	7	1370,2791		2,855E-22			ν_{12}
17	9	9	16	9	8	1370,2791	7,136(10)E-22	4,032E-22	6,887E-22	3,5	ν_{12}
18	5	14	17	5	13	1370,3705	6,710(17)E-22	6,685E-22	6,685E-22	0,4	ν_{12}
18	5	13	17	5	12	1370,4622	9,344(11)E-22	9,326E-22	9,326E-22	0,2	ν_{12}
18	6	13	17	6	12	1370,6237	5,399(67)E-22	5,677E-22	5,677E-22	-5,0	ν_{12}
18	6	12	17	6	11	1370,6296	8,404(50)E-22	7,922E-22	7,922E-22	5,9	ν_{12}
20	2	19	19	2	18	1370,6664	9,092(18)E-22	8,913E-22	8,913E-22	2,0	ν_{12}
18	4	14	17	4	13	1370,7129	1,040(02)E-21	9,964E-22	9,964E-22	4,3	ν_{12}
19	3	17	18	3	16	1370,7545	1,181(01)E-21	1,124E-21	1,124E-21	4,9	ν_{12}
20	1	19	19	1	18	1370,7655	1,208(02)E-21	1,244E-21	1,244E-21	-2,9	ν_{12}
17	10	7	16	10	6	1370,8502		2,070E-22			ν_{12}
17	10	8	16	10	7	1370,8502	4,725(30)E-22	2,864E-22	4,933E-22	-4,3	ν_{12}
18	7	11	17	7	10	1370,9600		6,492E-22			ν_{12}
18	7	12	17	7	11	1370,9600	1,091(01)E-21	4,618E-22	1,111E-21	-1,9	ν_{12}
18	3	15	17	3	14	1371,2586	1,126(01)E-21	1,102E-21	1,102E-21	2,2	ν_{12}
18	8	10	17	8	9	1371,3840		5,081E-22			ν_{12}
18	8	11	17	8	10	1371,3840	8,715(12)E-22	3,652E-22	8,732E-22	-0,2	ν_{12}
22	1	22	21	1	21	1371,4778		9,085E-22			ν_{12}
22	0	22	21	0	21	1371,4778	2,277(05)E-21	1,272E-21	2,180E-21	4,4	ν_{12}
19	2	17	18	2	16	1371,6182	8,340(22)E-22	8,037E-22	8,037E-22	3,7	ν_{12}
19	4	16	18	4	15	1371,6300	1,015(03)E-21	9,732E-22	9,732E-22	4,2	ν_{12}
18	9	9	17	9	8	1371,8838		3,878E-22			ν_{12}
18	9	10	17	9	9	1371,8838	7,005(13)E-22	2,746E-22	6,623E-22	5,6	ν_{12}
19	5	15	18	5	14	1372,0157	8,464(12)E-22	8,597E-22	8,597E-22	-1,6	ν_{12}
21	2	20	20	2	19	1372,0399	1,123(01)E-21	1,140E-21	1,140E-21	-1,5	ν_{12}
21	1	20	20	1	19	1372,1103	8,614(15)E-22	8,123E-22	8,123E-22	5,9	ν_{12}
19	5	14	18	5	13	1372,1613	5,971(18)E-22	6,076E-22	6,076E-22	-1,7	ν_{12}
17	12	5	16	12	4	1372,1714		9,213E-23			ν_{12}
17	12	6	16	12	5	1372,1714	2,252(19)E-22	1,264E-22	2,185E-22	3,0	ν_{12}
20	3	18	19	3	17	1372,2336	7,996(16)E-22	7,374E-22	7,374E-22	4,0	ν_{12}
19	6	14	18	6	13	1372,2641	7,464(18)E-22	7,309E-22	7,309E-22	2,1	ν_{12}
19	6	13	18	6	12	1372,2752	5,428(20)E-22	5,233E-22	5,233E-22	3,7	ν_{12}
19	4	15	18	4	14	1372,3776	4,974(52)E-22	5,148E-22	5,148E-22	-3,4	ν_{12}
18	10	8	17	10	7	1372,4505		2,794E-22			ν_{12}
18	10	9	17	10	8	1372,4505	4,905(12)E-22	2,020E-22	4,814E-22	1,9	ν_{12}
19	7	12	18	7	11	1372,5870		4,288E-22			ν_{12}
19	7	13	18	7	12	1372,5870	1,035(02)E-21	6,028E-22	1,032E-21	0,4	ν_{12}
23	1	23	22	1	22	1372,8094		1,145E-21			ν_{12}
23	0	23	22	0	22	1372,8094	2,020(03)E-21	8,180E-22	1,963E-21	2,8	ν_{12}
19	3	16	18	3	15	1372,9511	7,504(21)E-22	7,139E-22	7,139E-22	5,0	ν_{12}
20	2	18	19	2	17	1372,9829	1,034(02)E-21	1,028E-21	1,028E-21	0,6	ν_{12}
19	8	11	18	8	10	1373,0010		3,416E-22			ν_{12}
19	8	12	18	8	11	1373,0010	8,204(18)E-22	4,753E-22	8,169E-22	0,4	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние			Нижние			$\nu_{эксп}$ [а)]	S_ν^N(эксп) [б)]	S_ν^N(теор) [в)]	S_ν^N(теор) [г)]	δ_ν^S [д)]	Полоса
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	см$^{-1}$	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	в %	
18	11	7	17	11	6	1373,0792		1,978E-22			ν_{12}
18	11	8	17	11	7	1373,0792	3,416(17)E-22	1,390E-22	3,367E-22	1,4	ν_{12}
20	4	17	19	4	16	1373,2017	6,322(18)E-22	6,245E-22	6,245E-22	1,2	ν_{12}
22	2	21	21	2	20	1373,4084	7,466(13)E-22	7,355E-22	7,355E-22	0,4	ν_{12}
22	1	21	21	1	20	1373,4578	1,087(01)E-21	1,028E-21	1,028E-21	5,5	ν_{12}
19	9	10	18	9	9	1373,4943		2,592E-22			ν_{12}
19	9	11	18	9	10	1373,4943	6,557(17)E-22	3,662E-22	6,254E-22	4,7	ν_{12}
20	5	16	19	5	15	1373,6630	5,343(14)E-22	5,550E-22	5,550E-22	-3,8	ν_{12}
21	3	19	20	3	18	1373,6994	9,192(13)E-22	9,392E-22	9,392E-22	-2,1	ν_{12}
20	5	15	19	5	14	1373,8858	7,556(14)E-22	7,676E-22	7,676E-22	-1,6	ν_{12}
20	6	15	19	6	14	1373,9130	4,904(18)E-22	4,768E-22	4,768E-22	2,8	ν_{12}
20	6	14	19	6	13	1373,9324	6,814(48)E-22	6,647E-22	6,647E-22	2,5	ν_{12}
19	10	9	18	10	8	1374,0561		1,930E-22			ν_{12}
19	10	10	18	10	9	1374,0561	4,593(10)E-22	2,668E-22	4,598E-22	-0,1	ν_{12}
24	1	24	23	1	23	1374,1401		7,339E-22			ν_{12}
24	0	24	23	0	23	1374,1401	1,736 E-21	1,027E-21	1,761E-21	-1,5	ν_{12}
20	7	13	19	7	12	1374,2219		5,521E-22			ν_{12}
20	7	14	19	7	13	1374,2219	9,521(16)E-22	3,927E-22	9,448E-22	0,8	ν_{12}
21	2	19	20	2	18	1374,3253	6,403(16)E-22	6,655E-22	6,655E-22	-3,9	ν_{12}
18	13	5	17	13	4	1374,5064		8,337E-23			ν_{12}
18	13	6	17	13	5	1374,5064	1,351(88)E-22	5,795E-23	1,413E-22	-4,5	ν_{12}
20	8	12	19	8	11	1374,6247		4,381E-22			ν_{12}
20	8	13	19	8	12	1374,6247	7,476(14)E-22	3,150E-22	7,531E-22	-0,7	ν_{12}
19	11	9	18	11	8	1374,6811		1,918E-22			ν_{12}
19	11	8	18	11	7	1374,6811	3,145(83)E-22	1,347E-22	3,264E-22	-3,7	ν_{12}
20	4	16	19	4	15	1374,6837	7,266(71)E-22	7,407E-22	7,407E-22	-1,9	ν_{12}
21	4	18	20	4	17	1374,7535	8,032(12)E-22	7,702E-22	7,702E-22	4,2	ν_{12}
23	2	22	22	2	21	1374,7729	9,647(13)E-22	9,248E-22	9,248E-22	4,2	ν_{12}
20	9	11	19	9	10	1375,1106		3,402E-22			ν_{12}
20	9	12	19	9	11	1375,1106	6,067(13)E-22	2,408E-22	5,810E-22	4,3	ν_{12}
22	3	20	21	3	19	1375,1508	6,024(17)E-22	6,043E-22	6,043E-22	-0,3	ν_{12}
21	5	17	20	5	16	1375,3088	7,021(13)E-22	6,961E-22	6,961E-22	0,9	ν_{12}
19	12	7	18	12	6	1375,3645		9,322E-23			ν_{12}
19	12	8	18	12	7	1375,3645	2,281(11)E-22	1,276E-22	2,208E-22	3,2	ν_{12}
25	1	25	24	1	24	1375,4689		9,094E-22			ν_{12}
25	0	25	24	0	24	1375,4689	1,520(02)E-21	6,496E-22	1,559E-21	-2,5	ν_{12}
21	6	16	20	6	15	1375,5698	5,866(11)E-22	5,985E-22	5,985E-22	-2,0	ν_{12}
21	6	15	20	6	14	1375,6029	4,122(10)E-22	4,280E-22	4,280E-22	-3,8	ν_{12}
21	5	16	20	5	15	1375,6366	4,697(11)E-22	4,850E-22	4,850E-22	-3,2	ν_{12}
22	2	20	21	2	19	1375,6564	8,509(10)E-22	8,384E-22	8,384E-22	1,5	ν_{12}
20	10	10	19	10	9	1375,6669		2,501E-22			ν_{12}
20	10	11	19	10	10	1375,6669	4,324(12)E-22	1,810E-22	4,311E-22	0,3	ν_{12}
21	7	14	20	7	13	1375,8646		3,551E-22			ν_{12}
21	7	15	20	7	14	1375,8646	8,549(19)E-22	4,993E-22	8,544E-22	0,1	ν_{12}
21	3	18	20	3	17	1376,2097	5,585(14)E-22	5,717E-22	5,717E-22	-2,3	ν_{12}
21	8	13	20	8	12	1376,2551		2,865E-22			ν_{12}
21	8	14	20	8	13	1376,2551	6,674(13)E-22	3,984E-22	6,849E-22	-2,6	ν_{12}
22	4	19	21	4	18	1376,2842	4,670(18)E-22	4,764E-22	4,764E-22	-2,0	ν_{12}
20	11	10	19	11	9	1376,2877		1,277E-22			ν_{12}
20	11	9	19	11	8	1376,2877	2,990(15)E-22	1,820E-22	3,097E-22	-3,5	ν_{12}
21	4	17	20	4	16	1376,4386	5,013(14)E-22	5,176E-22	5,176E-22	-3,2	ν_{12}
23	3	21	22	3	20	1376,5881	7,274(40)E-22	7,545E-22	7,545E-22	-3,7	ν_{12}
21	9	12	20	9	11	1376,7330		2,204E-22			ν_{12}
21	9	13	20	9	12	1376,7330	5,282(10)E-22	3,115E-22	5,319E-22	-0,7	ν_{12}
26	1	26	25	1	25	1376,7964		5,736E-22			ν_{12}
26	0	26	25	0	25	1376,7964	1,351(01)E-21	8,030E-22	1,377E-21	-1,8	ν_{12}
22	5	18	21	5	17	1376,9487	4,653(14)E-22	4,379E-22	4,379E-22	6,1	ν_{12}
20	12	8	19	12	7	1376,9678		1,228E-22			ν_{12}
20	12	9	19	12	8	1376,9678	2,100(11)E-22	8,979E-23	2,126E-22	-1,3	ν_{12}
23	2	21	22	2	20	1376,9848	5,514(14)E-22	5,341E-22	5,341E-22	3,2	ν_{12}
22	6	17	21	6	16	1377,2335	3,934(90)E-22	3,811E-22	3,811E-22	3,2	ν_{12}
21	10	11	20	10	10	1377,2833		1,670E-22			ν_{12}
21	10	12	20	10	11	1377,2833	4,165(56)E-22	2,307E-22	3,977E-22	4,6	ν_{12}
22	6	16	21	6	15	1377,2879	5,126(54)E-22	5,302E-22	5,302E-22	-3,4	ν_{12}
22	5	17	21	5	16	1377,4077	5,891(16)E-22	5,897E-22	5,897E-22	-0,1	ν_{12}
25	2	24	24	2	23	1377,4925	7,607(13)E-22	7,255E-22	7,255E-22	4,7	ν_{12}
25	3	22	24	3	21	1377,5088	5,190(19)E-22	5,179E-22	5,179E-22	0,2	ν_{12}
22	3	19	21	3	18	1377,7651	7,446(15)E-22	7,079E-22	7,079E-22	5,1	ν_{12}
23	4	20	22	4	19	1377,7963	5,506(99)E-22	5,659E-22	5,659E-22	-2,7	ν_{12}
22	8	14	21	8	13	1377,8925		3,577E-22			ν_{12}
22	8	15	21	8	14	1377,8925	6,053(82)E-22	2,572E-22	6,150E-22	-1,6	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ а) см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) б) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) в) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) г) см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S д) в %	Полоса
21	11	10	20	11	9	1377,8992		1,189E-22			ν_{12}
21	11	11	20	11	10	1377,8992	2,770(11)E-22	1,695E-22	2,884E-22	-4,0	ν_{12}
24	3	22	23	3	21	1378,0126	4,527(30)E-22	4,766E-22	4,766E-22	-5,1	ν_{12}
27	1	27	26	1	26	1378,1222		6,992E-22			ν_{12}
27	0	27	26	0	26	1378,1222	1,255(01)E-21	4,994E-22	1,199E-21	4,6	ν_{12}
22	4	18	21	4	17	1378,2551	6,519(19)E-22	6,430E-22	6,430E-22	1,4	ν_{12}
24	2	22	23	2	21	1378,3166	7,058(15)E-22	6,621E-22	6,621E-22	6,4	ν_{12}
22	9	13	21	9	12	1378,3617		2,814E-22			ν_{12}
22	9	14	21	9	13	1378,3617	4,700(14)E-22	1,990E-22	4,804E-22	-2,2	ν_{12}
23	5	19	22	5	18	1378,5750		5,331E-22			ν_{12}
21	12	9	20	12	8	1378,5750		8,462E-23			ν_{12}
21	12	10	20	12	9	1378,5750	7,028(11)E-22	1,157E-22	7,334E-22	-4,3	ν_{12}
26	2	25	25	2	24	1378,8484	4,459(16)E-22	4,525E-22	4,525E-22	-1,5	ν_{12}
26	3	23	25	3	22	1378,8595	6,252(14)E-22	6,333E-22	6,333E-22	-1,3	ν_{12}
23	6	18	22	6	17	1378,9024		4,669E-22			ν_{12}
22	10	12	21	10	11	1378,9050		2,097E-22			ν_{12}
22	10	13	21	10	12	1378,9050	8,570(78)E-22	1,518E-22	8,284E-22	3,4	ν_{12}
23	6	17	22	6	16	1378,9895	3,481(20)E-22	3,330E-22	3,330E-22	4,5	ν_{12}
23	5	18	22	5	17	1379,1594	3,493(19)E-22	3,423E-22	3,423E-22	2,0	ν_{12}
23	7	17	22	7	16	1379,1731	4,053(34)E-22	3,938E-22	3,938E-22	2,9	ν_{12}
23	7	16	22	7	15	1379,1792	2,957(49)E-22	2,801E-22	2,801E-22	5,4	ν_{12}
23	1	22	22	1	21	1379,2667	4,610(15)E-22	4,440E-22	4,440E-22	3,8	ν_{12}
24	4	21	23	4	20	1379,3561	3,377(20)E-22	3,276E-22	3,276E-22	3,0	ν_{12}
25	3	23	24	3	22	1379,4260	5,616(12)E-22	5,843E-22	5,843E-22	-4,0	ν_{12}
28	1	28	27	1	27	1379,4462		4,342E-22			ν_{12}
28	0	28	27	0	27	1379,4462	1,020(14)E-21	6,078E-22	1,042E-21	-2,1	ν_{12}
22	11	11	21	11	10	1379,5158		1,553E-22			ν_{12}
22	11	12	21	11	11	1379,5158	2,666(12)E-22	1,089E-22	2,642E-22	0,9	ν_{12}
23	8	15	22	8	14	1379,5368		2,282E-22			ν_{12}
23	8	16	22	8	15	1379,5368	5,183(17)E-22	3,173E-22	5,455E-22	-5,1	ν_{12}
25	2	23	24	2	22	1379,6540	4,197(95)E-22	4,148E-22	4,148E-22	1,2	ν_{12}
23	9	14	22	9	13	1379,9966		1,775E-22			ν_{12}
23	9	15	22	9	14	1379,9966	4,095(11)E-22	2,509E-22	4,284E-22	-4,5	ν_{12}
23	4	19	22	4	18	1380,0637	3,840(13)E-22	3,999E-22	3,999E-22	-4,0	ν_{12}
24	5	20	23	5	19	1380,1727	3,366(20)E-22	3,208E-22	3,208E-22	4,8	ν_{12}
27	2	26	26	2	25	1380,2021	5,783(11)E-22	5,511E-22	5,511E-22	4,8	ν_{12}
27	3	24	26	3	23	1380,2097	3,734(09)E-22	3,935E-22	3,935E-22	-5,2	ν_{12}
23	10	13	22	10	12	1380,5321		1,362E-22			ν_{12}
23	10	14	22	10	13	1380,5321	3,349(12)E-22	1,880E-22	3,242E-22	3,3	ν_{12}
24	6	19	23	6	18	1380,5719	2,770(11)E-22	2,896E-22	2,896E-22	-4,4	ν_{12}
24	5	19	23	5	18	1380,5823	2,141(11)E-22	2,244E-22	2,244E-22	-4,7	ν_{12}
24	6	18	23	6	17	1380,7085	4,196(31)E-22	4,018E-22	4,018E-22	4,3	ν_{12}
24	1	23	23	1	22	1380,7159	5,274(44)E-22	5,425E-22	5,425E-22	-2,8	ν_{12}
29	0	29	28	0	28	1380,7664	3,836(64)E-22	3,720E-22	3,720E-22	3,1	ν_{12}
29	1	29	28	1	28	1380,7690	5,185(58)E-22	5,162E-22	5,162E-22	0,4	ν_{12}
26	3	24	25	3	23	1380,8300	3,548(16)E-22	3,631E-22	3,631E-22	-2,3	ν_{12}
24	7	18	23	7	17	1380,8384		2,446E-22			ν_{12}
25	4	22	24	4	21	1380,8384	6,650(13)E-22	4,270E-22	6,716E-22	-1,0	ν_{12}
24	7	17	23	7	16	1380,8503	3,538(17)E-22	3,435E-22	3,435E-22	3,0	ν_{12}
26	4	22	25	4	21	1380,9984	5,131(13)E-22	5,058E-22	5,058E-22	1,4	ν_{12}
23	11	12	22	11	11	1381,1373		9,825E-23			ν_{12}
23	11	13	22	11	12	1381,1373	2,281(14)E-22	1,402E-22	2,385E-22	-4,4	ν_{12}
24	8	16	23	8	15	1381,1882		2,782E-22			ν_{12}
24	8	17	23	8	16	1381,1882	4,667(13)E-22	2,001E-22	4,783E-22	-2,5	ν_{12}
28	2	27	27	2	26	1381,5540	3,402(30)E-22	3,382E-22	3,382E-22	0,6	ν_{12}
28	3	25	27	3	24	1381,5592	4,543(30)E-22	4,734E-22	4,734E-22	-4,1	ν_{12}
24	9	15	23	9	14	1381,6379		2,211E-22			ν_{12}
24	9	16	23	9	15	1381,6379	3,605(21)E-22	1,564E-22	3,775E-22	-4,6	ν_{12}
25	5	21	24	5	20	1381,6735	3,513(13)E-22	3,285E-22	3,285E-22	6,7	ν_{12}
23	12	11	22	12	10	1381,8051		7,123E-23			ν_{12}
23	12	12	22	12	11	1381,8051	1,721(96)E-22	9,724E-23	1,685E-22	2,1	ν_{12}
24	4	20	23	4	19	1381,8436	4,692(14)E-22	4,813E-22	4,813E-22	-2,5	ν_{12}
30	1	30	29	1	29	1382,0900		3,187E-22			ν_{12}
30	0	30	29	0	29	1382,0900	7,409(11)E-22	4,461E-22	7,648E-22	-3,2	ν_{12}
25	1	24	24	1	23	1382,1184	3,286(13)E-22	3,358E-22	3,358E-22	-2,2	ν_{12}
24	10	14	23	10	13	1382,1650		1,665E-22			ν_{12}
24	10	15	23	10	14	1382,1650	2,949(12)E-22	1,206E-22	2,871E-22	2,7	ν_{12}
25	6	20	24	6	19	1382,1819	2,758(11)E-22	2,620E-22	2,620E-22	5,1	ν_{12}
27	3	25	26	3	24	1382,2261	4,393(34)E-22	4,378E-22	4,378E-22	0,3	ν_{12}
27	4	23	26	4	22	1382,3488	3,069(15)E-22	3,116E-22	3,116E-22	-1,5	ν_{12}
26	4	23	25	4	22	1382,3691	2,636(15)E-22	2,715E-22	2,715E-22	-2,9	ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$[а)] $см^{-1}$	S^N_ν(эксп)[б)] $см^{-1}$/(молек.$см^{-2}$)	S^N_ν(теор)[в)] $см^{-1}$/(молек.$см^{-2}$)	S^N_ν(теор)[г)] $см^{-1}$/(молек.$см^{-2}$)	δ^{S}_ν[д)] в %	Полоса
25	6	19	24	6	18	1382,4452	2,352(14)E-22	2,452E-22	2,452E-22	-4,2	ν_{12}
25	7	19	24	7	18	1382,5129	3,059(13)E-22	2,967E-22	2,967E-22	3,1	ν_{12}
24	11	13	23	11	12	1382,7641		1,249E-22			ν_{12}
24	11	14	23	11	13	1382,7641	2,057(14)E-22	8,747E-23	2,123E-22	-3,2	ν_{12}
25	8	17	24	8	16	1382,8462		1,734E-22			ν_{12}
25	8	18	24	8	17	1382,8462	4,375(20)E-22	2,412E-22	4,146E-22	5,4	ν_{12}
29	2	28	28	2	27	1382,9039	3,965(14)E-22	4,056E-22	4,056E-22	-2,3	ν_{12}
29	3	26	28	3	25	1382,9084	2,820(13)E-22	2,894E-22	2,894E-22	-2,6	ν_{12}
25	9	16	24	9	15	1383,2858		1,362E-22			ν_{12}
25	9	17	24	9	16	1383,2858	3,215(11)E-22	1,926E-22	3,289E-22	-2,3	ν_{12}
31	1	31	30	1	30	1383,4094		3,763E-22			ν_{12}
31	0	31	30	0	30	1383,4094	6,464(19)E-22	2,688E-22	6,451E-22	0,2	ν_{12}
24	12	12	23	12	11	1383,4269		8,712E-23			ν_{12}
24	12	13	23	12	12	1383,4269	1,573(20)E-22	6,387E-23	1,510E-22	4,1	ν_{12}
26	1	25	25	1	24	1383,4820	4,048(16)E-22	4,052E-22	4,052E-22	-0,1	ν_{12}
25	4	21	24	4	20	1383,5832	3,205(16)E-22	2,932E-22	2,932E-22	4,4	ν_{12}
28	3	26	27	3	25	1383,6160	2,773(21)E-22	2,678E-22	2,678E-22	3,5	ν_{12}
28	4	24	27	4	23	1383,7046	3,556(15)E-22	3,739E-22	3,739E-22	-5,0	ν_{12}
27	4	24	26	4	23	1383,8967	3,416(16)E-22	3,368E-22	3,368E-22	1,4	ν_{12}
26	6	20	25	6	19	1384,1911		2,844E-22			ν_{12}
26	7	20	25	7	19	1384,1911	4,797(48)E-22	1,803E-22	4,647E-22	3,2	ν_{12}
26	7	19	25	7	18	1384,2220	2,467(12)E-22	2,526E-22	2,526E-22	-2,4	ν_{12}
30	3	27	29	3	26	1384,2517		3,423E-22			ν_{12}
30	2	29	29	2	28	1384,2517	5,782(11)E-22	2,450E-22	5,874E-22	-1,6	ν_{12}
25	11	14	24	11	13	1384,3958		7,689E-23			ν_{12}
25	11	15	24	11	14	1384,3958	1,809(13)E-22	1,098E-22	1,867E-22	-3,2	ν_{12}
26	8	18	25	8	17	1384,5122		2,066E-22			ν_{12}
26	8	19	25	8	18	1384,5122	3,555(11)E-22	1,487E-22	3,553E-22	0,0	ν_{12}
27	5	23	26	5	22	1384,5323	1,603(13)E-22	1,546E-22	1,546E-22	3,6	ν_{12}
32	1	32	31	1	31	1384,7272		2,269E-22			ν_{12}
32	0	32	31	0	31	1384,7272	5,187(13)E-22	3,176E-22	5,445E-22	-4,9	ν_{12}
27	1	26	26	1	25	1384,8208	2,476(12)E-22	2,481E-22	2,481E-22	-0,2	ν_{12}
26	9	17	25	9	16	1384,9403		1,660E-22			ν_{12}
26	9	18	25	9	17	1384,9403	2,900(14)E-22	1,174E-22	2,833E-22	2,3	ν_{12}
29	3	27	28	3	26	1385,0008	3,320(14)E-22	3,179E-22	3,179E-22	4,3	ν_{12}
25	12	13	24	12	12	1385,0534		5,649E-23			ν_{12}
25	12	14	24	12	13	1385,0534	1,275(15)E-22	7,700E-23	1,335E-22	-4,6	ν_{12}
26	5	21	25	5	20	1385,1763	3,133(10)E-22	3,162E-22	3,162E-22	-0,9	ν_{12}
26	2	24	25	2	23	1385,2750	3,386(13)E-22	3,471E-22	3,471E-22	-2,5	ν_{12}
26	10	16	25	10	15	1385,4480		1,260E-22			ν_{12}
26	10	17	25	10	16	1385,4480	2,156(19)E-22	9,130E-23	2,173E-22	-0,8	ν_{12}
27	6	22	26	6	21	1385,5692	2,408(97)E-22	2,426E-22	2,426E-22	-0,8	ν_{12}
31	3	28	30	3	27	1385,5987		2,068E-22			ν_{12}
31	2	30	30	2	29	1385,5987	4,835(11)E-22	2,895E-22	4,963E-22	-2,6	ν_{12}
27	7	21	26	7	20	1385,8767	2,053(12)E-22	2,136E-22	2,136E-22	-4,0	ν_{12}
27	6	21	26	6	20	1385,9014	1,639(10)E-22	1,589E-22	1,589E-22	3,1	ν_{12}
26	11	15	25	11	14	1386,0327		9,542E-23			ν_{12}
26	11	16	25	11	15	1386,0327	1,694(14)E-22	6,678E-23	1,622E-22	4,3	ν_{12}
33	1	33	32	1	32	1386,0433		2,638E-22			ν_{12}
33	0	33	32	0	32	1386,0433	4,358(12)E-22	1,884E-22	4,522E-22	-3,7	ν_{12}
28	1	27	27	1	26	1386,1471	2,860(84)E-22	2,952E-22	2,952E-22	-3,2	ν_{12}
27	8	19	26	8	18	1386,1832		1,259E-22			ν_{12}
27	8	20	26	8	19	1386,1832	3,017(16)E-22	1,753E-22	3,012E-22	0,2	ν_{12}
30	3	28	29	3	27	1386,3811	1,817(11)E-22	1,916E-22	1,916E-22	-5,3	ν_{12}
30	4	26	29	4	25	1386,4286	2,658(11)E-22	2,672E-22	2,672E-22	-0,5	ν_{12}
29	4	26	28	4	25	1386,8897	2,434(13)E-22	2,504E-22	2,504E-22	-2,8	ν_{12}
27	2	25	26	2	24	1386,9119	2,012(12)E-22	2,084E-22	2,084E-22	-3,5	ν_{12}
32	3	29	31	3	28	1386,9440		2,410E-22			ν_{12}
32	2	31	31	2	30	1386,9440	4,355(16)E-22	1,721E-22	4,131E-22	5,3	ν_{12}
27	5	22	26	5	21	1387,0675	1,973(08)E-22	1,899E-22	1,899E-22	3,8	ν_{12}
27	10	17	26	10	16	1387,0981		7,812E-23			ν_{12}
27	10	18	26	10	17	1387,0981	1,947(20)E-22	1,078E-22	1,859E-22	4,6	ν_{12}
28	6	23	27	6	22	1387,1622	1,327(14)E-22	1,371E-22	1,371E-22	-3,2	ν_{12}
34	0	34	33	0	33	1387,3578		2,195E-22			ν_{12}
34	1	34	33	1	33	1387,3578	3,806(14)E-22	1,568E-22	3,763E-22	1,1	ν_{12}
29	5	24	28	5	23	1387,4710	1,716(13)E-22	1,786E-22	1,786E-22	-4,0	ν_{12}
28	7	21	27	7	20	1387,6312	1,723(15)E-22	1,765E-22	1,765E-22	-2,4	ν_{12}
31	3	29	30	3	28	1387,7580	2,233(70)E-22	2,239E-22	2,239E-22	-0,2	ν_{12}
28	8	20	27	8	19	1387,8599		1,464E-22			ν_{12}
28	8	21	27	8	20	1387,8599	2,644(11)E-22	1,057E-22	2,521E-22	4,8	ν_{12}
28	9	19	27	9	18	1388,2701		1,193E-22			ν_{12}

Таблица А.1 (продолжение)

Верхние J	K_a	K_c	Нижние J'	K'_a	K'_c	$\nu_{эксп}$ [а] см$^{-1}$	S_ν^N(эксп) [б] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [в] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	S_ν^N(теор) [г] см$^{-1}$/(молек.см$^{-2}$)	δ_ν^S [д] в %	Полоса
28	9	20	27	9	19	1388,2701	2,035(12)E-22	8,436E-23	2,037E-22	-0,1	ν_{12}
33	3	30	32	3	29	1388,2853		1,432E-22			ν_{12}
33	2	32	32	2	31	1388,2853	3,582(15)E-22	2,005E-22	3,437E-22	4,1	ν_{12}
35	1	35	34	1	34	1388,6706		1,796E-22			ν_{12}
35	0	35	34	0	34	1388,6706	3,125(23)E-22	1,283E-22	3,078E-22	1,5	ν_{12}
28	10	18	27	10	17	1388,7541		9,120E-23			ν_{12}
28	10	19	27	10	18	1388,7541	1,502(98)E-22	6,613E-23	1,573E-22	-4,6	ν_{12}
30	5	25	29	5	24	1388,7993	2,135(12)E-22	2,094E-22	2,094E-22	1,9	ν_{12}
28	5	23	27	5	22	1388,9613	2,178(12)E-22	2,202E-22	2,202E-22	-1,1	ν_{12}
32	3	30	31	3	29	1389,1321	1,328(11)E-22	1,329E-22	1,329E-22	-0,1	ν_{12}
32	4	28	31	4	27	1389,1497	1,775 E-22	1,860E-22	1,860E-22	-4,7	ν_{12}
34	3	31	33	3	30	1389,6273		1,644E-22			ν_{12}
34	2	33	33	2	32	1389,6273	2,956(12)E-22	1,174E-22	2,818E-22	4,8	ν_{12}
36	1	36	35	1	35	1389,9815		1,052E-22			ν_{12}
36	0	36	35	0	35	1389,9815	2,496(86)E-22	1,473E-22	2,525E-22	-1,2	ν_{12}
31	5	26	30	5	25	1390,1353	1,275(13)E-22	1,247E-22	1,247E-22	2,2	ν_{12}
29	10	19	28	10	18	1390,4156		5,540E-23			ν_{12}
29	10	20	28	10	19	1390,4156	1,395(19)E-22	7,639E-23	1,318E-22	5,7	ν_{12}
33	3	31	32	3	30	1390,5037	1,544(20)E-22	1,530E-22	1,530E-22	0,9	ν_{12}
35	2	34	34	2	33	1390,9670		1,348E-22			ν_{12}
35	3	32	34	3	31	1390,9670		9,631E-23			ν_{12}
32	6	26	31	5	27	1390,9670	2,526(12)E-22	9,689E-24	2,408E-22	4,8	ν_{12}
30	8	22	29	8	21	1391,2144	1,022(83)E-22	9,736E-23	9,736E-23	4,9	ν_{12}
30	8	23	29	8	22	1391,2202	6,876(87)E-23	7,160E-23	7,160E-23	-4,1	ν_{12}
37	1	37	36	1	36	1391,2909		1,187E-22			ν_{12}
37	0	37	36	0	36	1391,2909	2,023(12)E-22	8,481E-23	2,035E-22	-0,6	ν_{12}
34	3	32	33	3	31	1391,8734	8,801(90)E-23	8,951E-23	8,951E-23	-1,7	ν_{12}
34	4	30	33	4	29	1391,8808	1,269(11)E-22	1,253E-22	1,253E-22	1,2	ν_{12}
38	1	38	37	1	37	1392,5985		6,860E-23			ν_{12}
38	0	38	37	0	37	1392,5985	1,629(88)E-22	9,604E-23	1,646E-22	-1,1	ν_{12}
37	3	34	36	3	33	1393,6418		6,290E-23			ν_{12}
37	2	36	36	2	35	1393,6418	1,441(85)E-22	8,805E-23	1,509E-22	-4,6	ν_{12}
38	3	35	37	3	34	1394,9768		7,008E-23			ν_{12}
38	2	37	37	2	36	1394,9768	1,203(98)E-22	5,006E-23	1,201E-22	0,2	ν_{12}
40	0	40	39	0	39	1395,2088		6,085E-23			ν_{12}
40	1	40	39	1	39	1395,2088	1,029(88)E-22	4,346E-23	1,043E-22	-1,4	ν_{12}
41	0	41	40	0	40	1396,5114		3,403E-23			ν_{12}
41	1	41	40	1	40	1396,5114	8,476(65)E-23	4,765E-23	8,168E-23	3,7	ν_{12}

[а] Волновое число (в см$^{-1}$) воспроизведено из работы [50];

[б] Экспериментальное значение интенсивности линии (T=296,7 K);

[в] Теоретически рассчитанное значение интенсивности отдельного перехода (T=296,7 K);

[г] Теоретически рассчитанное значение интенсивности линии (T=296,7 K);

[д] Разности между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями интенсивностей линий.