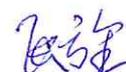


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
"Национальный исследовательский Томский политехнический университет"

На правах рукописи



Чжан Фанцэ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ  
ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА: СЕРОВОДОРОД, ЭТИЛЕН И ИХ  
ИЗОТОПОЛОГИ

01.04.05 — Оптика

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
Доктор физико-математических наук, профессор  
Уленков Олег Николаевич

Томск – 2021

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Теоретические основы колебательно-вращательной спектроскопии</b>	15
1.1. Модель колебательно-вращательного гамильтониана многоатомной молекулы	15
1.2. Приближение Борна-Оппенгеймера . . . . .	19
1.3. Операторная теория возмущений . . . . .	21
1.4. Теория исследования спектров изотопических модификаций молекул . . . . .	26
1.5. Интенсивности спектральных линий и оператор эффективного дипольного момента . . . . .	28
<b>Глава 2. Исследование спектров высокого разрешения молекулы <math>C_2D_4</math></b> . . . . .	33
2.1. Основные свойства молекулы типа асимметричного волчка $C_2D_4$ . . . . .	33
2.2. Экспериментальные условия при регистрации спектров молекулы $C_2D_4$ . . . . .	36
2.3. Улучшение параметров основного состояния молекулы $C_2D_4$ . . . . .	41
2.4. Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы $C_2D_4$ в диапазоне $600-1150\text{ см}^{-1}$ . . . . .	45
<b>Глава 3. Исследование спектров высокого разрешения молекул <math>H_2^M S</math> (<math>M = 32, 33</math> и <math>34</math>)</b> . . . . .	57
3.1. Основные свойства молекулы типа асимметричного волчка, $H_2S$ . . . . .	57
3.2. Детали эксперимента при регистрации инфракрасных спектров молекул $H_2^M S$ ( $M = 32, 33$ и $34$ ) . . . . .	58
3.3. Исследование второй гексады молекулы $H_2^M S$ ( $M = 32, 33$ и $34$ ) . . . . .	59
3.3.1. Изотополог $H_2^{32}S$ . . . . .	63
3.3.2. Изотополог $H_2^{34}S$ . . . . .	65
3.3.3. Изотополог $H_2^{33}S$ . . . . .	66
3.4. Анализ колебательно-вращательного спектра полосы $4\nu_2$ молекулы $H_2^M S$ ( $M = 32, 34$ ) . . . . .	83
3.4.1. Изотополог $H_2^{32}S$ . . . . .	83
3.4.2. Изотополог $H_2^{34}S$ . . . . .	85
3.5. Исследование абсолютных интенсивностей и определение параметров эффективных дипольных моментов полосы $4\nu_2$ молекулы $H_2^{32}S$ . . . . .	107

3.6. Результаты сравнения с данными HITRAN и вариационными расчетами . . .	111
3.7. Исследование абсолютных интенсивностей и определение параметров эффективного дипольного момента полосы $5\nu_2$ молекулы $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . . . . .	115
<b>Заключение</b> . . . . .	124
<b>Список использованной литературы</b> . . . . .	126

## Введение

Спектроскопия, которая развивается с непрерывным технологическим прогрессом в науке, является традиционным, но перспективным научным направлением. Она играет очень важную роль в понимании человечеством микромира. Спектроскопия является широко используемым экспериментальным методом исследования малых частиц, таких как ядра, атомы и молекулы. Она основана на взаимодействии фотона и частицы, которая имеет квантованные внутренние энергии.

Начало изучения спектроскопии восходит к 17 веку, когда Ньютон разделил белый свет на семь цветов от красного до фиолетового с помощью призмы. В 1850-х годах Кирхгоф и Бунзен определили качественный химический состав сложных смесей по виду их спектров. Затем учёные начали изучать количественную связь между линиями излучения атомов и получили некоторые эмпирические формулы. До тех пор, пока Бор не ввел понятие кванта в спектроскопию, спектроскопия развивалась как эмпирическая наука. Спектр связан со структурой микроскопических частиц (молекул, атомов, ядер) вещества, поэтому спектроскопия занимается изучением взаимодействия вещества и электромагнитного излучения. Создание квантовой механики в начале 20-го века дало спектроскопии прочную теоретическую основу и позволило ей процветать. Спектроскопия стала мощным инструментом изучения структуры вещества. Изучение спектров началось с двухатомных молекул. Люди проводили систематические исследования двухатомных молекул, и в результате, на основе обширных и правильных экспериментов, была создана полная и надежная теория. Затем, в 1930-х годах, развилась многоатомная молекулярная спектроскопия. В 1940-х годах Герцберг систематически изложил теорию молекулярных спектров и молекулярной структуры в своих книгах [1], которые до сих пор являются важными источниками изучения молекулярной спектроскопии.

Данная диссертация посвящена изучению газообразных многоатомных молекул. Молекулярный спектр содержит большой объём информации, включая положение (центральную частоту), интенсивность и форму линии спектра. Эта информация связана с уровнем энергии, дипольным моментом перехода изучаемой молекулы, температурой и давлением образца. Изучение многоатомных молекул веществ, находящихся в газообразной фазе, позволяет не только получить информацию о внутренних свойствах молекул, но и разработать различные инструменты контроля. Регистрация спектра практически не повреждает образец, поэтому метод исследования свойств вещества с помощью спектроскопии имеет много преимуществ: он селективен, высокочувствителен и бесконтактен. При более глубоких исследованиях молекулярной структуры необходимы более точные экспериментальные данные,

а также более чувствительные методы спектрального обнаружения. Всё это требует усовершенствования техники спектроскопии для более высокой точности измерения, следовательно изучение молекулярной спектроскопии высокого разрешения является актуальной задачей.

Хорошо известно, что кванты определённой частоты имеют определённые энергии. Если энергия кванта поглощается при прохождении через исследуемое вещество, это означает, что его энергия передаётся веществу. Переход происходит между двумя состояниями с разными энергиями, при этом частица поглощает или испускает квант излучения. Измерив энергию этого кванта, можно получить информацию о внутренней структуре и силовых полях частицы. В зависимости от причин возникновения этого физического явления, например, в результате ядерного, атомного или молекулярного процесса, энергия кванта будет различна. Область науки, которая изучает такого рода процессы, происходящие в молекулах, на основе исследования их экспериментальных спектров называется спектроскопией.

Возможные переходы между уровнями энергии для молекулы, которые происходят: (А) чистые вращательные переходы, когда поглощение излучения приводит к более высокому уровню вращательной энергии в пределах одного колебательного состояния; (Б) вращательно-колебательные переходы, которые приводят к изменению колебательных энергетических уровней; (С) вращательно-колебательные-электронные переходы, то есть, изменение электронной энергии молекул.

Уровни энергии можно оценивать в следующем порядке: (А) < (Б) < (С). Та часть спектроскопии, которая занимается исследованием колебательно-вращательных переходов, расположенных в инфракрасной области, называется инфракрасной (ИК) спектроскопией. ИК-спектроскопия может использоваться для определения функциональных групп в образцах, поскольку разные функциональные группы поглощают ИК-излучение с разной частотой. Кроме того, каждая молекула имеет характерный спектр. Молекулы можно идентифицировать путём сравнения пиков поглощения с информацией в спектральных базах данных, поэтому ИК-спектроскопия широко используется для идентификации и анализа структуры различных веществ (включая органические и неорганические соединения). Можно сказать, что ИК-спектроскопия является одним из наиболее распространённых и широко используемых спектроскопических методов.

Колебательно-вращательная спектроскопия высокого разрешения является одним из основных методов изучения молекулярной структуры и молекулярной динамики. Среди различных методов спектроскопии высокого разрешения Фурье-спектроскопия обладает такими характеристиками, как высокое разрешение, низкий уровень шума и т.д., поэтому она является широко распространённым методом спектрального исследования в инфракрасном

диапазоне. Фурье-спектрометр разработан на основе интерферометра Майкельсона, который изучает спектр путём измерения интерферограммы пучка и выполнения на нём преобразования Фурье. Фурье-спектрометр имеет большой диапазон измерения и высокую скорость регистрации, и поэтому в настоящее время является высоко коммерциализированным научно-исследовательским инструментом. Спектры, используемые в диссертационном исследовании, были зарегистрированы с помощью Фурье-спектрометров Bruker IFS-120HR и Bruker IFS-125HR.

В данной диссертации на основе высокоточных экспериментальных спектральных данных определяются переходы между колебательно-вращательными состояниями различных многоатомных молекул. Вращательные и колебательные движения молекул, а также их энергии, не являются независимыми друг от друга. Кроме того, согласно классической механике, отдельные межмолекулярные движения могут быть связаны друг с другом. Связь приводит к передаче энергии между состояниями и, как следствие, к перераспределению интенсивностей линий в спектре. Описать эту связь позволяет анализ резонансных взаимодействий различных колебательных состояний, который является одним из основных пунктов данной диссертации.

#### **Объект исследования.**

Диссертационная работа посвящена теоретическому и экспериментальному анализу спектров высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка: полностью дейтерированной модификации молекулы этилена  $C_2D_4$  и различных изотопозамещённых модификаций молекулы сероводорода  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ).

Этилен, простейший олефин, является одним из наиболее производимых химических продуктов в мире. С точки зрения синтетических материалов, этилен широко используют в производстве синтетических волокон, синтетического каучука (этилен-пропилен-каучук) и синтетических пластмасс (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и т.д.). В органическом синтезе этилен широко используется в синтезе многих основных сырьевых материалов для органического синтеза, таких как этанол, этиленгликоль, ацетальдегид, уксусная кислота, пропионовый альдегид, пропионовая кислота и т.д. Таким образом, этиленовая промышленность является основной отраслью нефтехимической промышленности. В области экологии и сельского хозяйства этилен является признанным гормоном растений, который можно использовать как средство для созревания фруктов и овощей. Он также имеет исключительную важность в пищевой и органической химии [2], [3]. Этилен существует не только на Земле, но и в космосе. Молекула  $C_2H_4$  была обнаружена в околозвездном газе, окружающем сверхгигантскую звезду IRC +10216 [4] (отметим, что две линии колебательно-вращательной

полосы  $\nu_7$  около  $949 \text{ см}^{-1}$  были зарегистрированы в поглощении и информация о температуре и плотности рассчитывалась по интенсивностям этих линий).

Сероводород – это газообразное соединение, присутствующее в земной атмосфере [5]. Вместе с различными сероорганическими газами  $\text{H}_2\text{S}$  играет ключевую роль в формировании климата Земли [6]. Естественным источником газа являются вулканы и геотермальные источники, водно-болотные угодья и солончаки, где он производится бактериями во время анаэробного разложения органических соединений серы [5, 7]. Помимо природных источников, атмосферный  $\text{H}_2\text{S}$  возникает в результате животноводства и промышленных процессов, таких как сжигание биомассы и ископаемого топлива [5]. Сероводород в атмосфере оказывает большое влияние на физиологические функции растений [8]. Высокие концентрации сероводорода могут отрицательно сказаться на росте растений, но сероводород, поглощаемый листьями, способствует серному питанию растений [9]. Сероводород присутствует в сверхгигантской звезде IRC +10216 [10], а также наблюдался над облаками в атмосфере Урана [11], так что его роль в исследовании внеземных галактик весьма существенна.

Именно потому, что этилен и сероводород занимают важное место в различных областях науки и приложениях, необходимо изучать указанные молекулы разными способами. В рамках данной диссертации они изучаются методом молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Причина выбора изотопозамещённых модификаций молекул (в том числе полностью дейтерированной молекулы этилена –  $\text{C}_2\text{D}_4$ ,  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ ) заключается в том, что исследование изотопологов позволяет увеличить количество информации из эксперимента о спектроскопических параметрах и, следовательно, параметрах гамильтониана и получить зависимость между молекулярными и спектроскопическими постоянными основной и изотопозамещённой модификаций молекулы.

Все вышесказанное определяет **актуальность выполненных исследований**.

**Степень изученности проблемы.**

Исследование колебательно-вращательных спектров высокого разрешения молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$  выполнялось ранее в работах [12–20]. Впервые полностью дейтерированная модификация молекулы этилена рассматривалась в работе [12]. В этом исследовании были определены молекулярные константы и спектроскопические параметры основного колебательного состояния из анализа полосы  $\nu_{11}$ . Дункан и Райт [13] улучшили параметры основного состояния молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$  путём комбинированного анализа данных инфракрасного спектра [12] и спектров комбинационного рассеяния [14]. Были исследованы спектры комбинационного рассеяния фундаментальных полос  $\nu_1$  и  $\nu_5$  молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$  с учётом резонанса Кориолиса с-типа между двумя исследуемыми полосами [15]. В работе [16] были изучены спектры пяти

полос молекулы  $C_2D_4$  (фундаментальные полосы:  $\nu_{11}$ ,  $\nu_9$  и комбинационные полосы  $\nu_1 + \nu_{11}$ ,  $\nu_5 + \nu_{11}$ ,  $\nu_7 + \nu_9$  в диапазоне выше  $2000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,02\text{ см}^{-1}$ . В работе [17] рассматривался инфракрасный спектр молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне ниже  $800\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,05\text{ см}^{-1}$ . Спустя несколько лет, в работе [18] исследовался инфракрасный спектр высокого разрешения молекулы этилена  $C_2D_4$  в диапазоне ниже  $1200\text{ см}^{-1}$ . Тан и др. [19] провели анализ инфракрасного спектра фундаментальной полосы  $\nu_{12}$  молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $1030\text{--}1130\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,004\text{ см}^{-1}$ . Спустя более чем 10 лет, Тан и соавторы [20] представили результаты дальнейших измерений и анализа полосы  $\nu_{12}$  молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $1017\text{--}1137\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,0063\text{ см}^{-1}$ .

Обширные спектроскопические исследования молекулы сероводорода проводились в течение многих лет в микроволновом, субмиллиметровом и инфракрасном диапазонах [21–27]. В последний раз вторая гексада (полосы  $2\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + 3\nu_2$ ,  $3\nu_2 + \nu_3$ ,  $5\nu_2$ ,  $\nu_2 + 2\nu_3$ ) молекулы  $H_2^{32}S$  рассматривалась в [21], где проводился анализ их энергетической структуры (ранее некоторые из этих полос обсуждались в [22–25]). Молекула  $H_2^{34}S$  обсуждалась только в [24]. Насколько нам известно, спектры молекулы  $H_2^{33}S$  ранее не исследовались. Ранее полоса  $4\nu_2$  молекулы  $H_2S$  обсуждалась в работе Быкова и др. [25], а информация о колебательно-вращательных энергетических уровнях колебательного состояния (040) представлена в [26, 27].

Исходя из вышеизложенного, **целью** диссертации является исследование спектров молекул типа асимметричного волчка на примере молекул  $C_2D_4$  и  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ).

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные **задачи**:

- усовершенствование подхода, позволяющего описывать сложную колебательно-вращательную структуру спектров исследуемых молекул, и на основе этого подхода усовершенствование алгоритма и компьютерной программы;
- формулировка экспериментальных условий для регистрации (впервые или с лучшими характеристиками, чем ранее) спектров высокого разрешения исследуемых молекул и интерпретация полученных спектров;
- уточнение вращательных постоянных и параметров центробежного искажения основного состояния молекулы  $C_2D_4$ ;
- решение обратной спектроскопической задачи для исследуемых полос молекул  $C_2D_4$  и  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ) с целью определения параметров эффективного гамильтониана;
- измерение экспериментальных интенсивностей спектральных линий поглощения полос  $4\nu_2$  и  $5\nu_2$  молекулы  $H_2^{32}S$  и на этой основе определение параметров эффективного

дипольного момента.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Описание колебательно-вращательной структуры полос взаимодействующих состояний ( $v_4 = 1$ ), ( $v_7 = 1$ ), ( $v_{10} = 1$ ) и ( $v_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$  с точностью близкой к экспериментальной возможно лишь при учёте между ними резонансных взаимодействий Кориолиса различных типов, а также уточнения параметров основного состояния.

2. Применительно к молекуле  $H_2^M S$  модифицированный алгоритм и созданная на его основе программа для анализа спектров молекулы симметрии типа  $C_{2v}$  позволяют корректно описывать колебательно-вращательную структуру полос с точностью, сопоставимой с погрешностью эксперимента.

3. Набор параметров эффективного дипольного момента, определённый на основе разработанного пакета программ, позволяет восстанавливать абсолютные значения интенсивностей линий высоко-возбуждённых полос  $4\nu_2$  и  $5\nu_2$  молекулы  $H_2^{32}S$  с точностью не хуже, чем 3-4 %.

**Степень достоверности** научных положений и результатов, полученных в работе, подтверждается:

- строгостью физико-математических моделей и методов;
- согласованностью теоретически рассчитанных результатов и экспериментальных данных, как впервые полученных в настоящем исследовании, так и ранее известных в литературе;
- приведёнными обоснованными выводами причин расхождения теоретических результатов и экспериментальных данных;
- возможностью с помощью полученных параметров, позволяющих восстанавливать спектры с точностями порядка эксперимента, предсказывать переходы, не наблюдаемые в эксперименте.

**Научная новизна** представленных результатов определяется следующими моментами:

- создана программа на основе разработанного алгоритма для анализа вращательной структуры молекул типа асимметричного волчка с учётом различного типа резонансных взаимодействий между колебательными состояниями;
- уточнены параметры основного состояния молекулы этилена  $C_2D_4$  с учётом максимальных значений квантовых чисел  $J^{max.} = 44$  и  $K_a^{max.} = 22$ ;
- впервые проведено исследование вращательной структуры “запрещённой” полосы  $\nu_4$  молекулы  $C_2D_4$ ;

- определены параметры диагональных блоков эффективного гамильтониана для четырёх колебательных состояний ( $\nu_4 = 1$ ), ( $\nu_7 = 1$ ), ( $\nu_{10} = 1$ ) и ( $\nu_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$ , а также параметры резонансных взаимодействий;
- проведено исследование второй гексады молекулы  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ). Следует отметить, что переходы полосы  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  молекулы  $H_2^{33}S$  были проинтерпретированы впервые;
- проведено исследование полосы  $4\nu_2$  молекул  $H_2^{32}S$  и  $H_2^{34}S$ . Следует отметить, что для молекулы  $H_2^{34}S$  переходы полосы  $4\nu_2$  найдены впервые. Определены параметры эффективного гамильтониана полосы  $4\nu_2$ ;
- измерены экспериментальные интенсивности линий полос  $4\nu_2$  и  $5\nu_2$  молекулы  $H_2^{32}S$  и определены параметры эффективного дипольного момента.

#### **Научная ценность:**

- усовершенствование методики решения обратной задачи для сильно взаимодействующих колебательных состояний позволило достигнуть точности близкой к экспериментальной;
- получена новая информация о вращательной структуре спектров высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $600-1150\text{ см}^{-1}$ , включая структуру “запрещённой” полосы  $\nu_4$ ;
- параметры эффективного гамильтониана молекул  $C_2D_4$  и  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ) можно использовать для предсказания частот переходов, относящихся к полосам в ранее не изученных диапазонах.

#### **Практическая значимость:**

- уточненные параметры основного состояния позволяют получить более точные результаты для исследования всех типов полос молекулы этилена  $C_2D_4$ ;
- полученная из спектров высокого разрешения молекул  $C_2D_4$  и  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ) высокоточная информация является важным дополнением к имеющейся информации в базах спектральных данных.

#### **Личный вклад автора при выполнении работы:**

- формирование цели и постановка задачи осуществлялись совместно с научным руководителем д. ф.-м. н., проф. О.Н. Уленковым;
- разработка алгоритма и создание на его основе программы для молекул типа асимметричного волчка, применяемая для исследования спектров сильно взаимодействующих полос, выполнены совместно с д. ф.-м. н., доцентом Е.С. Бехтеревой;

- уточнение параметров эффективного гамильтониана основного состояния молекулы  $C_2D_4$  сделано совместно с к. ф.-м. н., PhD О.В. Громовой;
- исследование вращательной структуры 4 колебательных состояний молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $600-1150\text{ см}^{-1}$  проводилось совместно с к. ф.-м. н., PhD А.Л. Фомченко;
- проведение исследований вращательной структуры второй гексады молекулы  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ) выполнено совместно с О.Н. Уленевым и О.В. Громовой;
- проведение исследований вращательной структуры  $4\nu_2$  молекул  $H_2^{32}S$  и  $H_2^{34}S$  выполнено совместно с О.Н. Уленевым и Е.С. Бехтеревой;
- решение обратных спектроскопических задач для всех исследуемых состояний было выполнено совместно с О.Н. Уленевым и О.В. Громовой;
- измерение интенсивностей линий полос  $4\nu_2$  и  $5\nu_2$  молекулы  $H_2^{32}S$  и определение соответствующих параметров эффективных дипольных моментов выполнены совместно с Е.С. Бехтеревой и к. ф.-м. н. Н.И. Распоповой.

**Работа выполнялась при финансовой поддержке:**

- ВИУ-ИШФВП-189/2020;
- РФФИ № 19-32-90069.

**Апробация результатов:**

Основные результаты диссертации опубликованы в трудах российских и международных конференций, где они были представлены как в виде устного, так и в виде постерного докладов, а именно на:

- 12-ой международной конференции «перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2015);
- 21-ой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Омск, Россия, 2015);
- 24-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2015);
- 22-ой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Ростов-на-Дону, Россия, 2016);
- 25-ой международной конференции по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Бильбао, Испания, 2018);
- 25-ой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Крым, Россия, 2019);
- 26-ом международном коллоквиуме по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (Дижон, Франция, 2019);

- 26-ой всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Уфа, Россия, 2020);
- международной конференции Физика.СПб/2020 (Санкт-Петербург, Россия, 2020);
- 18-ой международной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2021).

### **Структура и объём диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы из 87 наименований. Общий объём работы – 133 страницы, включая 20 рисунков и 34 таблицы.

### **Содержание:**

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, представлены научные положения, выносимые на защиту, научная ценность, новизна, практическая значимость и краткий обзор литературы о степени изученности проблемы другими исследователями. а также изложены структура диссертации и описание содержания глав.

**Первая глава** носит обзорный характер. Описаны основные подходы и некоторые методы теории колебательно-вращательной спектроскопии, лежащие в основе оригинальной части работы, в частности, описан метод построения колебательно-вращательного гамильтониана, описывающего произвольную многоатомную молекулярную систему, переход к моделям эффективных операторов гамильтониана и теория изотопозамещения, в связи с тем, что изотопозамещённые модификации молекул исследованы в данной работе. Также приведены основные сведения из теории интенсивностей спектральных линий и эффективного дипольного момента.

**Вторая глава** посвящена теоретическому анализу экспериментальных колебательно-вращательных спектров молекулы  $C_2D_4$ , зарегистрированных с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее.

В *параграфе 2.1* описываются теоретические характеристики молекулы  $C_2D_4$ , представлена таблица симметрии и характеров неприводимых тензорных операторов, применимых для точечной группы симметрии  $D_{2h}$ . Описаны правила отбора для каждого типа полосы и модель гамильтониана, которая учитывает резонансные взаимодействия между четырьмя колебательными состояниями.

В *параграфе 2.2* описаны детали эксперимента при регистрации инфракрасных спектров молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $600-1150\text{ см}^{-1}$ . Приводится описание и интерпретация полученных экспериментальных спектров.

В *параграфе 2.3* представлены результаты улучшения параметров основного колебательного состояния молекулы  $C_2D_4$ . Приведено сравнение полученных в рамках данного диссертационного исследования параметров основного состояния с результатами, известными в литературе.

*Параграф 2.4* посвящён теоретическому исследованию колебательно-вращательной структуры спектров высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $600-1150\text{ см}^{-1}$ . Приведена статистическая информация о полосах  $\nu_{10}$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_{12}$  молекулы  $C_2D_4$ , а также таблицы со спектроскопическими параметрами диагональных и недиагональных блоков эффективного гамильтониана, описывающего вращательную структуру исследуемых полос.

**Третья глава** посвящена теоретическому анализу колебательно-вращательных спектров сероводорода и его изотопологов на основе ряда спектров, зарегистрированных с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее.

В *параграфе 3.1* описываются теоретические характеристики молекулы  $H_2S$ , представлена таблица симметрии и характеров неприводимых тензорных операторов, применимых для точечной группы симметрии  $C_{2v}$ . Описаны правила отбора для каждого типа полосы.

В *параграфе 3.2* описаны детали эксперимента при регистрации инфракрасных спектров молекулы  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ) в диапазоне  $3400-10400\text{ см}^{-1}$ .

*Параграф 3.3* посвящён теоретическому исследованию колебательно-вращательного спектра второй гексады молекулы  $H_2^M S$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ). На основе теории изотопозамещения оценены начальные значения главных спектроскопических параметров для изотопологов  $H_2^{33}S$  и  $H_2^{34}S$ , которые использованы в предсказании положения линий для интерпретации спектра и приняты в качестве начального приближения в дальнейшем решении обратной спектроскопической задачи. Приведены статистические таблицы с информацией о полосах второй гексады для трёх изотопологов, а также имеются таблицы с полученными параметрами эффективного гамильтониана для каждого изотополога.

*Параграф 3.4* посвящён теоретическому исследованию колебательно-вращательной структуры спектра полосы  $4\nu_2$  молекулы  $H_2^M S$  ( $M = 32, 34$ ). Несмотря на то, что полоса  $4\nu_2$  расположена отдельно от других полос первой гексады, была использована модель эффективного гамильтониана, учитывающая резонансные взаимодействия между тремя колебательными состояниями  $((021), (120)$  и  $(040))$  чтобы результаты анализа были более корректными. Полученные спектроскопические параметры для каждого изотополога занесены в таблицы.

*Параграф 3.5* посвящен исследованию интенсивностей спектральных линий полосы  $4\nu_2$  молекулы  $H_2^{32}S$ . Форма экспериментальных линий аппроксимирована контуром Армана-

Тран. Определены интенсивности 287 переходов в полосе  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Полученные параметры эффективного дипольного момента занесены в таблицу.

В *параграф 3.6* приводятся результаты сравнения нашего исследования полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 34$ ) с данными HITRAN и вариационными расчетами.

*Параграф 3.7* посвящен исследованию интенсивностей спектральных линий полосы  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Форма экспериментальных линий аппроксимирована контуром Армана-Тран. Определены интенсивности 176 переходов в полосе  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Полученные параметры эффективного дипольного момента занесены в таблицу.

В **заключении** сформулированы выводы по диссертационной работе, а также предложения по дальнейшему развитию проведённых исследований.

## Глава 1

# Теоретические основы колебательно-вращательной спектроскопии

В колебательно-вращательной спектроскопии любая многоатомная молекула рассматривается как система, состоящая из точечных масс (электронов и ядер). Для наиболее полного и точного описания многоатомных молекул необходимо построить гамильтониан, зависящий от координат всех частиц и решить уравнение Шрёдингера. Общая теория исследования колебательно-вращательного спектра многоатомных молекул рассматривалась в литературе неоднократно (см., например, [1, 28–32]). В данной главе приведено краткое описание основных методов и приближений, довольно широко применяемых в молекулярной спектроскопии высокого разрешения.

## 1.1. Модель колебательно-вращательного гамильтониана многоатомной молекулы

Хорошо известно, для того, чтобы корректно описать состояния молекулы как квантово-механического объекта, необходимо построить гамильтониан  $\hat{H}$ , который позволяет адекватно описать квантово-механическое состояние системы и решить уравнение Шрёдингера с этим гамильтонианом. В связи с этим возникает проблема выбора гамильтониана молекулы. Этот выбор, очевидно, непосредственно влияет на решение уравнения Шрёдингера.

Гамильтониан, записанный в декартовой пространственно-фиксированной системе координат (ПФСК), не является удобным для решения уравнения Шрёдингера. В молекулярной спектроскопии обычно используются система координат, связанных с самой молекулой (молекулярно-фиксированная система координат или МФСК). Гамильтониан молекулы в МФСК зависит от относительного расположения ядер (колебательные переменные) и от ориентации (вращательные переменные) молекулы в пространстве. Переход в гамильтониане от ПФСК к МФСК, как правило, достигается путём преобразования координат. Одно из наиболее удобных преобразований, которые позволяют разделить различные типы движения в молекуле, имеет вид:

$$x_{i\alpha} = R_{\alpha} + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \tilde{r}_{i\beta}, \quad (1.1.1)$$

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \tilde{r}_{N\beta}, \quad (1.1.2)$$

где  $x_{i\alpha}$  и  $x_{N\alpha}$  — компоненты векторов, описывающих положения  $i$ -го электрона и  $N$ -го ядра в ПФСК;  $R_\alpha$  — компоненты вектора, описывающего начало молекулярной системы координат;  $k_{\alpha\beta}$  — матрица направляющих косинусов углов, определяющих ориентацию связанной с молекулярной системы координат относительно ПФСК;  $\tilde{r}_{i\beta}$  и  $\tilde{r}_{N\beta}$  — компоненты координат  $i$ -го электрона и  $N$ -го ядра, соответственно, в молекулярной системе координат. Центр масс всей молекулы помещается в начало молекулярной системы координат, что математически соответствует выполнению условия:

$$\sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} + \sum_N m_N \tilde{r}_{N\beta} = 0. \quad (1.1.3)$$

В МФСК координаты  $\tilde{r}_{N\beta}$  определяются как [32]:

$$\tilde{r}_{N\beta} = \tilde{r}_{N\beta}^e + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda}. \quad (1.1.4)$$

В выражении (1.1.4)  $Q_{\lambda}$  — колебательные координаты,  $l_{N\beta\lambda}$  — константы форм колебаний,  $\tilde{r}_{N\beta}^e$  — компоненты равновесных координат  $N$ -го ядра.

В общем случае константы  $l_{N\beta\lambda}$  и  $\tilde{r}_{N\beta}^e$  произвольны. Однако, эти константы определяются таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

- 1)  $\tilde{r}_{N\beta}$  совпадает с  $\tilde{r}_{N\beta}^e$ , когда все ядра молекулы находятся в равновесных положениях;
- 2) оси молекулярной системы совпадают с главными осями инерции, когда молекула находится в равновесной конфигурации;
- 3) колебания являются нормальными [32, 33] и
- 4) выполняются условия Экарта [28, 32, 33].

Учитывая, что колебательные координаты  $Q_{\lambda}$  являются независимыми, эти условия математически можно записать следующим образом:

$$\sum_{N,\beta,\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{1/2} \tilde{r}_{N\beta}^e l_{N\gamma\lambda} = 0, \quad (1.1.5)$$

$$\sum_{N,\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \quad (1.1.6)$$

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\lambda} \partial Q_{\mu}} \right)_{Q=0} = 0, \lambda \neq \mu, \quad (1.1.7)$$

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\alpha}^e \tilde{r}_{N\beta}^e = 0, \alpha \neq \beta, \quad (1.1.8)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_\lambda}\right)_{Q=0} = 0, \quad (1.1.9)$$

где  $V$  — потенциальная функция молекулы;  $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  — полностью антисимметричный тензор. Помимо этого, надлежит учесть условия для центра масс:

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\beta}^e + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0, \quad (1.1.10)$$

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\gamma\lambda} = 0. \quad (1.1.11)$$

В итоге получается всего  $3N$  условий (1.1.8)-(1.1.10), достаточных для определения  $3N$  параметров  $\tilde{r}_{N\beta}^e$ , и  $3N(3N - 6)$  условий (1.1.1)-(1.1.7) и (1.1.11), достаточных для получения констант форм колебаний  $l_{N\gamma\lambda}$ .

Однако, в таком способе введения новых координат положение координатных осей зависит от конфигурации как ядер, так и положений электронов относительно ядер. Поэтому более удобным и простым способом определения новых координат является такой способ, при котором начало координатной системы находится в центре масс системы ядер и положения ядер и электронов отсчитываются от центра масс системы ядер. В этом случае положение координатных осей только зависит от ядерной конфигурации. Формулы преобразования координат при этом принимают вид [32]:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \left( r_{N\beta}^e + \sum_\lambda m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda - \frac{m_{el}}{M} \sum_i r_{i\beta} \right), \quad (1.1.12)$$

$$x_{i\alpha} = R_\alpha + \sum_\beta k_{\alpha\beta} \left( r_{i\beta} - \frac{m_{el}}{M} \sum_j r_{j\beta} \right), \quad (1.1.13)$$

где  $M = \sum_i m_{el} + \sum_N m_N$  — масса всей молекулы. Уравнения для определения констант  $\tilde{r}_{N\beta}^e$  и  $l_{N\beta\lambda}$  те же, что и ранее, то есть (1.1.5)-(1.1.9) и (1.1.11), а соотношение (1.1.10) следует заменить на

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^e = 0. \quad (1.1.14)$$

На основании этого можно определить закон преобразования операторов импульса, входящих в гамильтониан. Эти преобразования были получены в работе [34], исходя из полинома Лагранжа вида:

$$L = \sum_{i,\alpha} \frac{m_e}{2} \dot{x}_{i\alpha}^2 + \sum_{N,\alpha} \frac{m_N}{2} \dot{x}_{N\alpha}^2 + V. \quad (1.1.15)$$

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

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \left( \sum_{\lambda} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda + \sum_{\gamma\delta} \sum_{\lambda\mu} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} \xi_{\lambda\mu}^{\gamma} \mu_{\gamma\delta} Q_\mu N_\delta - \right. \\ \left. - m_N \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} r_{N\gamma}^e \mu_{\delta\chi} N_\chi - \sum_{\lambda} m_N^{1/2} Q_\lambda \times \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} l_{N\gamma\lambda} \mu_{\delta\chi} N_\chi - \frac{m_e}{M_N} \sum_j P_{j\beta} \right) \quad (1.1.16)$$

$$P_{i\alpha} = \frac{m_e}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} P_{i\beta}, \quad (1.1.17)$$

где  $M_N$  — масса всех ядер;  $P_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial R_\alpha}$  — импульс, сопряжённый координате поступательного движения всей молекулы;  $P_\lambda = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_\lambda}$ ;  $\mu_{\gamma\delta}$  — элементы матрицы обратных моментов инерции:

$$\mu_{\gamma\delta}^{-1} = I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I''_{\alpha\gamma} I_{\gamma\delta}^{e-1} I''_{\delta\beta}, \quad (1.1.18)$$

где

$$I''_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^e + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} a_\lambda^{\alpha\beta} Q_\lambda, \quad (1.1.19)$$

и

$$I_{\alpha\beta}^e = \delta_{\alpha\beta} \sum_N m_N \sum_{\gamma} (r_{N\gamma}^e)^2 - \sum_N m_N r_{N\alpha}^e r_{N\beta}^e. \quad (1.1.20)$$

В выражении (1.1.19)  $I_{\alpha\beta}^e$  — матрица равновесных моментов инерции, и при  $\alpha \neq \beta$ ,  $I_{\alpha\beta}^e = 0$ ,

$$a_\lambda^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\alpha\gamma\chi} \varepsilon_{\beta\delta\chi} \sum_N m_N^{1/2} r_{N\gamma}^e l_{N\gamma\mu}. \quad (1.1.21)$$

Величины  $\xi_{\lambda\mu}^\alpha$  — кориолисовы постоянные, которые можно выразить через константы форм колебаний  $l_{N\beta\lambda}$

$$\xi_{\lambda\mu}^\alpha = -\xi_{\mu\lambda}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu}. \quad (1.1.22)$$

Операторы  $N_\alpha$  принимают вид:

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha, \quad (1.1.23)$$

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \xi_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu, \quad (1.1.24)$$

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma}, \quad (1.1.25)$$

где  $G_\alpha$ ,  $L_\alpha$  и  $J_\alpha$  — компоненты колебательного, электронного и полного углового момента, соответственно. В результате преобразования координат, гамильтониан в МФСК, справедливый для нелинейных молекул, получается в виде [32, 34]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M} + \frac{1}{2m_e} \sum_{i,\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_\alpha \left( \sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_\lambda P_\lambda^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_\beta - G_\beta - L_\beta) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}. \end{aligned} \quad (1.1.26)$$

Здесь первый вклад гамильтониана описывает поступательное движение всей молекулы; второй вклад описывает кинетическую энергию электронов; третий вклад связан с различием центра масс ядер и центра масс всей молекулы и ответствен за массовый изотопический сдвиг энергии; четвертый и пятый вклады описывают колебание ядерного остова и его вращение в пространстве соответственно; оператор  $V$  — выражение для потенциальной энергии после преобразования; последний вклад является уотсоновской добавкой к колебательной потенциальной функции.

## 1.2. Приближение Борна-Оппенгеймера

В качестве первого приближения (из-за большой разницы между энергиями электронных и ядерных движений) разумно рассмотреть движения электронов и ядер в молекуле отдельно. Такое математическое упрощение при рассмотрении процессов, протекающих в молекулах, называется приближением Борна-Оппенгеймера. В результате полное электронно - колебательно - вращательное уравнение Шредингера для молекулы разделяется на две части: электронное уравнение и колебательно-вращательное уравнение. Это означает, что молекулярная энергия может быть разделена на две части: энергия электронных движений в определенной ядерной конфигурации и энергия колебательных ядер в определенном электронном состоянии. Вращения молекул рассматриваются вместе с колебаниями.

В молекулярной спектроскопии обычно используется нерелятивистский гамильтониан следующего вида:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_N \frac{1}{m_N} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ядр-ядр}}(r_N) + \hat{V}_{\text{ядр-эл}}(r_N, r_i) + \hat{V}_{\text{эл-эл}}(r_i), \quad (1.2.1)$$

где  $N$  относится к ядрам в молекуле,  $i$  относится к электронам, а потенциальная энергия  $\hat{V}$  зависит от электронных координат ( $r_i$ ) и ядерных координат ( $r_N$ ). Предположим, что ядра находятся в фиксированных положениях, тогда гамильтониан принимает вид

$$\hat{H}_{\text{эл}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ядр-ядр}}(r_N) + \hat{V}_{\text{ядр-эл}}(r_N, r_i) + \hat{V}_{\text{эл-эл}}(r_i). \quad (1.2.2)$$

Таким образом, уравнение Шредингера можно записать в виде

$$\left[ \hat{H}_{\text{эл}} - E_{\text{эл}}(r_N) \right] \psi_{\text{эл}}(r_N, r_i) = 0. \quad (1.2.3)$$

Следует отметить, что в силу наличия вклада  $\hat{V}_{\text{ядр-эл}}(r_N, r_i)$  в потенциальной функции, электронный гамильтониан зависит от ядерных координат. Очевидно, энергии  $E_{\text{эл}}(r_N)$  и волновые функции  $\psi_{\text{эл}}(r_N, r_i)$  также зависят от ядерных координат. Полный гамильтониан теперь приобретает вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{эл}} + \hat{H}_{\text{ядр}} = \hat{H}_{\text{эл}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_N \frac{1}{m_N} \nabla_N^2. \quad (1.2.4)$$

Важно, что, поскольку  $m_e/m_N$  мало,  $\hat{H}_{\text{ядр}}$  можно рассматривать как оператор возмущения к электронному гамильтониану. Согласно выводу работы [29], гамильтониан (1.1.26) можно разделить на три вклада, которые различаются в зависимости от порядка малости:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \Delta\hat{H}_1 + \Delta\hat{H}_2 \quad (1.2.5)$$

где

$$\hat{H}_{el} = \frac{1}{2m_{\text{эл}}} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + \hat{V}, \quad (1.2.6)$$

$$\Delta\hat{H}_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}), \quad (1.2.7)$$

$$\Delta\hat{H}_2 = \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left( \sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - L_{\alpha} (J_{\beta} - G_{\beta})). \quad (1.2.8)$$

При этом решение уравнения Шредингера можно разделить на две части: 1) решение о движении электронов в поле медленно движущихся ядер; 2) решение о движении ядер в так называемом эффективном поле, создаваемом всеми электронами. Первая часть соответствует решению стационарного уравнения Шрёдингера (1.2.3) с гамильтонианом (1.2.6)

$$\hat{H}_{el} \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) \equiv \bar{V}_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}). \quad (1.2.9)$$

Следует отметить, что собственные функции  $\psi_n^{el}(\Delta r_{NK})$  и собственные значения оператора  $\hat{H}_{el}$  параметрически зависят от расстояний  $\Delta r_{NK}$  между ядрами в молекуле, а  $V_n(\Delta r_{NK})$  при этом называется внутримолекулярной потенциальной функцией (ВМПФ). Электронная задача решается методами *ab initio*, точность которых, как правило, хуже чем экспериментальная на 4 ~ 5 порядков. Таким образом, можно определять ВМПФ полуэмпирическими методами, основанными на решении уравнения Шрёдингера с эффективным гамильтонианом изолированного состояния:

$$\hat{H}_n^{eff} = \hat{V}_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{el} | \Delta \hat{H}_1 | \psi_n^{el} \rangle + \quad (1.2.10)$$

$$+ \langle \psi_n^{el} | \Delta \hat{H}_2 | \psi_n^{el} \rangle + \quad (1.2.11)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{el} | \Delta \hat{H}_1 + \Delta \hat{H}_2 | \psi_m^{el} \rangle \langle \psi_m^{el} | \Delta \hat{H}_1 + \Delta \hat{H}_2 | \psi_n^{el} \rangle}{E_n - E_m} + \dots \quad (1.2.12)$$

Первое и второе слагаемые (1.2.10) соответствуют приближению Борна-Оппенгеймера. Учёт третьего слагаемого (1.2.11) связывают с учетом адиабатичности, остальные слагаемые (1.2.12) соответствуют неадиабатическим поправкам. С учётом этих поправок появляется добавка порядка  $\kappa^4$  ( $\kappa$  – малый параметр порядка  $(\frac{m_e}{M_N})^{1/4}$  – так называемый параметр Борна-Оппенгеймера) к параметрам колебательно-вращательного гамильтониана [29]. В результате гамильтониан приобретает вид:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta}) + \hat{V}. \quad (1.2.13)$$

В данном приближении изотопное замещение в молекуле не влияет на ВМПФ. Таким образом, экспериментальная спектроскопическая информация всех возможных изотопных модификаций молекулы может использоваться. Это, соответственно, повышает точность метода исследования.

### 1.3. Операторная теория возмущений

Чтобы определить соотношения, описывающие зависимость значений энергетических уровней от параметров гамильтониана, необходимо иметь решение уравнения Шрёдингера с оператором (1.2.13). Следует отметить, что точное решение уравнения Шрёдингера возможно только для самых простых молекулярных систем, например, как ион  $H_2^+$ . Для решения данной задачи для подавляющего большинства многоатомных молекул необходимо использовать операторную теорию возмущения (см., например, [29, 32, 35, 36]).

Гамильтониан можно представить и следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{H}_n(\kappa^n). \quad (1.3.1)$$

где  $\hat{H}_n(\kappa^n)$  — оператор порядка малости  $\kappa^n$  по отношению к оператору  $\hat{H}_0$ . в рамках традиционной теории возмущений оператор  $\hat{H}_n(\kappa^n)$  должен быть функцией тех же координат, что и оператор начального приближения  $\hat{H}_0$ . Однако, операторы, рассматривающиеся в колебательно-вращательной задаче, помимо колебательных переменных, от которых зависит оператор начального приближения, который удобно выбрать чисто колебательный оператор, являются функциями ещё и вращательных переменных.

Матричные элементы операторов возмущения на собственных функциях оператора нулевого приближения представляют собой не числа, а операторы. Более того эти операторы не коммутируют в общем случае, и в результате появляются неэрмитовы вклады в оператор энергии. Поэтому метод традиционной теории возмущений не позволяет решить эту задачу. Необходимо перейти к операторной теории возмущений, например, к методу эффективных операторов [32]. Коротко суть этого метода сводится к следующему: пусть решение уравнение Шрёдингера с исходным оператором невозможно или затруднительно. Тогда можно попытаться построить такой эрмитов оператор  $\tilde{H}$ , который соответствует следующим двум требованиям:

- 1) решение уравнения Шрёдингера с оператором  $\tilde{H}$  можно определить в явном виде;
- 2)  $\tilde{\mathcal{B}} \equiv \mathcal{B} \subseteq \mathcal{A}$ ,  $\mathcal{A}$  и  $\tilde{\mathcal{B}}$  — множества всех решений уравнения Шрёдингера с оператором  $\hat{H}$  и  $\tilde{H}$ , соответственно.  $\mathcal{B}$  — некоторое подмножество множества  $\mathcal{A}$ .

Оператор  $\tilde{H}$ , обладающий этими свойствами, называется эффективным на подмножестве  $\mathcal{B}$  гамильтонианом. Один из возможных подходов построения эффективного оператора на основе операторов проектирования [1, 29] был реализован в работе [32].

Пусть гамильтониан системы, зависящий от наборов переменных  $x$  и  $a$ , выбирается в следующем виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0(x) + \hat{h}(x, a), \quad (1.3.2)$$

предположим, что решение уравнения Шрёдингера с оператором  $\hat{H}_0(x)$  известно, а оператор  $\hat{h}(x, a)$  можно рассматривать как малую добавку к оператору  $\hat{H}_0(x)$ . Пусть  $E_i$  являются собственными значениями оператора  $\hat{H}_0(x)$  и полный ортонормированный набор функций  $|i\rangle$ , зависящих от переменных  $x$ , является набором собственных функций оператора  $\hat{H}_0(x)$ . Берётся некоторый произвольный полный ортонормированный набор функций  $|\alpha\rangle$ , зависящих от переменных  $a$ . Тогда функции  $|i, \alpha\rangle = |i\rangle|\alpha\rangle$  можно рассматривать в качестве базиса Гильбертова пространства, так как они образуют полный набор ортонормированных функций в этом пространстве. В этом случае, в принципе, можно определить собственные значения

оператор  $\tilde{H}$  следующим образом: построить матрицу эрмитова оператора  $\tilde{H}$  на базисных функциях  $|i, \alpha\rangle$  и диагонализировать эту матрицу, проделав унитарное преобразование:

$$\hat{H} \rightarrow \tilde{H} = U^\dagger \hat{H} U. \quad (1.3.3)$$

При этом собственными значениями исходного оператора  $\hat{H}$  являются элементы диагональной матрицы  $\tilde{H}$ , а собственные функции  $|j\rangle$  оператора  $\hat{H}$  задаются соотношениями:

$$\Psi_j(x, a) = \sum_{i\alpha} U_{j,i\alpha} |i, \alpha\rangle, \quad (1.3.4)$$

где  $U_{j,i\alpha}$  обозначает элементы унитарной матрицы  $U$ , диагонализующей исходную. Таким образом, при выборе соответствующего набора функций  $|\alpha\rangle$ , задачу можно было бы считать разрешимой. Однако по представленной схеме решение практических задач в молекулярной спектроскопии неосуществимо, из-за того, что собственные функции оператора начального приближения  $|i\rangle$  образуют бесконечномерный базис, все матрицы оказываются бесконечномерными и, следовательно, это приводит к невозможности диагонализации матрицы  $\hat{H}$ . Процесс построения и диагонализации матрицы  $\hat{H}$  можно разбить на два этапа: сначала построить матрицу  $\langle i|\hat{H}|j\rangle$  на функциях  $|i\rangle$  (величины  $\langle i|\hat{H}|j\rangle$  являются операторами, которые зависят от переменных  $a$ ), а уже затем строить и диагонализировать матрицу  $\langle \alpha|\langle i|\hat{H}|j\rangle|\beta\rangle$ . Очевидно, что в общем случае операторная матрица заполненной полностью, то есть все элементы  $\langle i|\hat{H}|j\rangle$  будут отличны от нуля. Поэтому если построить числовую матрицу  $\langle \alpha|\langle i|\hat{H}|j\rangle|\beta\rangle$ , то можно определить собственные значения и собственные функции оператора  $\hat{H}$  по описанной схеме (1.3.3) - (1.3.4).

Можно поступить по-другому. Вместо оператора берётся оператор

$$\tilde{H} = G^\dagger \hat{H} G, \quad (1.3.5)$$

произвольный унитарный оператор  $G$  выбирается таким образом, чтобы оператор  $(G - 1)$  был малым по сравнению с единичным оператором. оператор  $G$  можно выразить в виде:

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

где  $g_n = g_n(x, a)$  — малые эрмитовы операторы порядка  $\kappa^n$ . Далее, строится матрица  $\langle i|\tilde{H}|j\rangle$ . Разумно выбрать произвольный оператор  $G$  так, чтобы некоторые элементы матрицы превращались в ноль.

Для этого всё пространство  $L_i$  волновых функций  $|i\rangle$  разобьём на два произвольных подпространства  $L_{i^0}$  и  $L_{i'}$ , так, что  $L_i = L_{i^0} + L_{i'}$ , притом важно, чтобы пространство  $L_{i^0}$

было конечномерным. Таким образом, все матричные элементы  $\langle i|\tilde{H}|j\rangle$  можно разделить на четыре типа элементов:  $\langle i^0|\tilde{H}|j^0\rangle$ ,  $\langle i^0|\tilde{H}|j'\rangle$ ,  $\langle i'|\tilde{H}|j^0\rangle$  и  $\langle i'|\tilde{H}|j'\rangle$ . Удобно выбрать оператор  $G$  таким образом, чтобы все элементы типа  $\langle i^0|\tilde{H}|j'\rangle$  и  $\langle i'|\tilde{H}|j^0\rangle$  обратились в нуль. Если теперь построить числовую матрицу  $\langle \alpha|\langle i|\tilde{H}|j\rangle|\beta\rangle$ , то она будет иметь такой же вид, что и матрица  $\langle i|\tilde{H}|j\rangle$ . Как показана в (1.3.7) и (1.3.8), матрицу  $\langle \alpha|\langle i|\tilde{H}|j\rangle|\beta\rangle$  можно привести к блочно-диагональному виду. Таким образом, вся матрица разбивается на две независимые подматрицы, дальнейшая диагонализация которых также производится независимо. Собственные значения оператора  $\tilde{H}$ , а следовательно, и  $\hat{H}$  можно определить путём диагонализации матрицы  $\langle \alpha|\langle i|\tilde{H}|j\rangle|\beta\rangle$ . Известно, что задача диагонализации любой матрицы  $M$  математически эквивалентна решению секулярного уравнения  $\det(M - Ex) = 0$ , где  $E$  представляет собой единичную матрицу.

$$\langle i|\tilde{H}|j\rangle = \begin{pmatrix} \times & \times & \cdots & \times \\ \times & \times & \cdots & \times \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \times & \times & \cdots & \times \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \tilde{H}_{\text{эф}} & & 0 \\ \cdots & \times & \cdots & \times \\ & 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & \times & \cdots & \times \end{pmatrix}, \quad (1.3.7)$$

где

$$\tilde{H}_{\text{эф}} = \begin{pmatrix} \tilde{H}_{11}^{\text{эф}} & \tilde{H}_{12}^{\text{эф}} & \cdots & \tilde{H}_{1n}^{\text{эф}} \\ \tilde{H}_{21}^{\text{эф}} & \tilde{H}_{22}^{\text{эф}} & \cdots & \tilde{H}_{2n}^{\text{эф}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{H}_{n1}^{\text{эф}} & \tilde{H}_{n2}^{\text{эф}} & \cdots & \tilde{H}_{nn}^{\text{эф}} \end{pmatrix}. \quad (1.3.8)$$

Главное здесь то, что подматрица  $\langle \alpha|\tilde{H}_{\text{эф}}|\beta\rangle$  по индексам  $i$  и  $j$  является конечномерной. В этом случае, если интересоваться только уровнями энергии, порождаемыми состояниями  $|i_1\rangle, |i_2\rangle, \dots$  и  $|i_n\rangle$ , связанными с так называемым эффективным оператором  $\tilde{H}_{\text{эф}}$ , то нет необходимости рассматривать всю матрицу  $\langle \alpha|\langle i|\hat{H}|j\rangle|\beta\rangle$ . Достаточно диагонализировать только её подматрицу  $\langle \alpha|\tilde{H}_{\text{эф}}|\beta\rangle$ . В наиболее простом случае (при отсутствии так называемых резонансных взаимодействий) оператор вырождается в матрицу размерности  $1 \times 1$ . При этом эффективный оператор  $\tilde{H}^{[0]}$  принимает вид [32]:

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{[0]} = & E_0 + \langle 0|\hat{h}|0\rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{h}|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{h}|0\rangle}{E_0 - E_\alpha} + \\ & + \sum_{\alpha \neq 0, \beta \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{h}|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{h}|\beta\rangle \langle \beta|\hat{h}|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)(E_0 - E_\beta)} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0|\hat{h}|0\rangle \langle 0|\hat{h}|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{h}|0\rangle + \langle 0|\hat{h}|\alpha\rangle \langle \alpha|\hat{h}|0\rangle \langle 0|\hat{h}|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)^2} + \dots, \end{aligned} \quad (1.3.9)$$

где  $E_\alpha$  – собственные значения (уровни энергии) состояния  $\alpha$ . В более сложных случаях, связанных с наличием системы двух и более резонирующих состояний, эффективный гамильтониан (с точностью до третьего порядка возмущений) примет вид [32, 37, 38]:

$$\tilde{H}_{\gamma\nu} = {}^{(0)}\tilde{H}_{\gamma\nu} + {}^{(1)}\tilde{H}_{\gamma\nu} + {}^{(2)}\tilde{H}_{\gamma\nu} + {}^{(3)}\tilde{H}_{\gamma\nu} + \dots, \quad (1.3.10)$$

где операторы  ${}^{(n)}\tilde{H}_{\gamma\nu}$  представляют собой

$$\begin{aligned} {}^{(0)}\tilde{H}_{\gamma\nu} &= E_\gamma \delta_{\gamma\nu}, \\ {}^{(1)}\tilde{H}_{\gamma\nu} &= \langle \gamma | \tilde{h} | \nu \rangle, \\ {}^{(2)}\tilde{H}_{\gamma\nu} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \notin \mathcal{M}} \langle \gamma | \tilde{h} | \alpha \rangle \langle \alpha | \tilde{h} | \nu \rangle \left( \frac{1}{E_\gamma - E_\alpha} + \frac{1}{E_\nu - E_\alpha} \right), \\ {}^{(3)}\tilde{H}_{\gamma\nu} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta \notin \mathcal{M}} \langle \gamma | \tilde{h} | \alpha \rangle \langle \alpha | \tilde{h} | \beta \rangle \langle \beta | \tilde{h} | \nu \rangle \left\{ \frac{1}{(E_\gamma - E_\alpha)(E_\gamma - E_\beta)} + \frac{1}{(E_\nu - E_\alpha)(E_\nu - E_\beta)} \right\} - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\eta \in \mathcal{M}} \sum_{\alpha \notin \mathcal{M}} \frac{\langle \gamma | \tilde{h} | \alpha \rangle \langle \alpha | \tilde{h} | \eta \rangle \langle \eta | \tilde{h} | \nu \rangle}{(E_\nu - E_\alpha)(E_\eta - E_\alpha)} - \frac{1}{2} \sum_{\eta \in \mathcal{M}} \sum_{\alpha \notin \mathcal{M}} \frac{\langle \gamma | \tilde{h} | \eta \rangle \langle \eta | \tilde{h} | \alpha \rangle \langle \alpha | \tilde{h} | \nu \rangle}{(E_\gamma - E_\alpha)(E_\eta - E_\alpha)}, \end{aligned} \quad (1.3.11)$$

здесь  $\mathcal{M}$  – пространство взаимодействующих состояний. Эти формулы позволяют получить между фундаментальными характеристиками молекулы и параметрами колебательно-вращательного гамильтониана. Оператор  $\tilde{h} = \tilde{H} - \tilde{H}_0$  имеет вид разложения в ряд по степеням малого параметра  $\kappa$ :

$$\tilde{h} = \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{h}_n(\kappa^n). \quad (1.3.12)$$

Оператор  $h_n$  имеет различный (в зависимости от симметрии рассматриваемой молекулы) вид. На основе формул (1.3.11) можно получить интересное нас выражение диагональных блоков эффективного оператора  $\tilde{H}_{\gamma\gamma}$ , например, для молекул типа асимметричного волчка  $X_2Y$  симметрии  $C_{2v}$ :

$$(hc)^{-1} \tilde{H}_{xx} = \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \left( \nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\lambda, \mu \leq \lambda} x_{\lambda\mu} \left( \nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \left( \nu_{\mu} + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (1.3.13)$$

$$+ \sum_{\gamma} \left[ B_{\gamma}^0 - \sum_{\gamma} \alpha_{\lambda}^{\gamma} \left( \nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] J_{\gamma}^2 \quad (1.3.14)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[ \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 + \sum_{\gamma} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\lambda} \left( \nu_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} + \dots \quad (1.3.15)$$

Следует отметить, что оператор  $\tilde{H}^{\text{эф}}$  определяется с точностью до унитарного преобразования. Можно показать [39–41], что эффективный гамильтониан, построенный на основе

свойств симметрии, можно существенно упростить.  $A$ -редуцированный (можно применить к большинству молекул типа асимметричного волчка) эффективный гамильтониан Уотсона для изолированного колебательного состояния имеет вид:

$$\begin{aligned}
\tilde{H}_{v,v} = & E^v + \left[ A^v - \frac{1}{2} (B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2} (B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2} (B^v - C^v) J_{xy}^2 \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
& + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] \\
& + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\
& + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^2 J^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + P_K^v J_z^{10},
\end{aligned} \tag{1.3.16}$$

где  $J_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) являются компонентами оператора углового момента, определённого в МФСК;  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ;  $[\hat{A}, \hat{B}]_+$  обозначает антикоммутатор  $(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ ;  $E$  - центр полосы (колебательная энергия);  $A^v$ ,  $B^v$  и  $C^v$  - вращательные постоянные, связанные с колебательным состоянием ( $v$ );  $\Delta_K$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_J$  и остальные множители при операторах углового момента - это параметры центробежного искажения различных порядков малости. Этот гамильтониан до сих пор широко используется в колебательно-вращательной спектроскопии.

## 1.4. Теория исследования спектров изотопических модификаций молекул

Исследование изотопических эффектов в колебательно-вращательной спектроскопии является весьма важной задачей. Результаты теории изотопозамещения позволяют определить параметры потенциальной функции молекулы, предсказать свойства ранее неисследованных молекул, интерпретировать спектры и т.д.

По определению [29], нормальные координаты  $Q_i$  являются функциями масс атомов  $m_i$ . Поэтому молекулярные параметры, такие как гармонические частоты, ангармонические параметры и ряд других также зависят от  $m_i$ . Отсюда можно сделать вывод, что если имеется зависимость между наборами координат для основной и изотопозамещённой модификаций молекулы, то возможно определить изотопические соотношения между указанными различными параметрами в общем виде.

Пусть гамильтониан основной модификаций молекулы имеет следующий вид:

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

тогда гамильтониан произвольной изотопозамещённой модификаций молекулы можно запи-

сать как

$$\hat{H}^{iso}(x) = \sum_{N\alpha} \frac{P_{N\alpha}^2}{2m_N^{iso}} + \hat{V}(x_{N\alpha}), \quad (1.4.2)$$

где  $m_N$  и  $m_N^{iso}$  - масса N-го ядра в основной и изотопозамещённой модификации молекулы, соответственно,  $x_{N\alpha}$  - координаты N-го ядра,  $P_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ . Потенциальная функция  $\hat{V}(x_{N\alpha})$ , которая не зависит от масс в приближении Борна-Оппенгеймера, остаётся неизменной. Тогда гамильтониан изотопозамещённой модификаций молекулы можно представить, как

$$\hat{H}^{iso}(x) = \hat{H}(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m_N^{iso} - m_N}{2m_N^{iso}m_N} P_{N\alpha}^2 = \hat{H}(x) + \hat{h}(x), \quad (1.4.3)$$

где в явном виде выделен вклад, отвечающий за эффекты, вызванные изотопозамещением.

Для решения поставленной задачи по схеме, описанной в параграфе 1.1, необходимо совершить переход от координат ПФСК к МФСК, удовлетворяющей условиям Экарта и требованию нормальности координат. Аналогичное преобразование координат переводит и гамильтониан изотопозамещённой модификаций молекулы в гамильтониан уотсоновского вида. Преобразование не является единственным. Удобно выбрать следующий путь: сначала преобразовать гамильтониан изотопозамещённой модификаций молекулы, используя нормальные координаты основной модификации, а потом преобразовать его в оператор уотсоновского вида. В этом случае, оператор  $\hat{h}$  является функцией только масс атомов и постоянных основной модификации молекулы ( $r_{N\alpha}^e$  - параметры равновесной конфигурации,  $l_{N\alpha\lambda}$  - константы форм колебаний,  $\omega_\lambda$  - гармонические частоты,  $K_{\lambda\mu\nu}$  - параметры ангармоничности и моменты инерции).

При исследовании свойств изотопозамещённой модификации молекулы необходимо, прежде всего, определить константы форм колебаний  $l_{K\alpha\lambda}$ . Как показано в работе [42], в общем случае параметры  $l_{K\alpha\lambda}^{iso}$  изотопозамещённой модификаций молекулы можно выразить как:

$$l_{K\gamma\lambda}^{iso} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^e \left( \frac{m_N}{m_N^{iso}} \right)^{1/2} l_{K\alpha\mu} \alpha_{\lambda\mu}^{-1}, \quad (1.4.4)$$

где  $N$  и  $K$  - индексы, которые обозначают атомы молекулы;  $\alpha$  и  $\gamma$  - индексы, которые означают  $x$ ,  $y$  или  $z$  соответствующих компонент векторных величин;  $\lambda$  и  $\mu$  - индексы, которые нумеруют нормальные колебательные координаты; величины  $K_{\alpha\gamma}^e$  являются элементами матрицы, определяющей вращение МФС при переходе от основной к изотопозамещённой модификации (здесь индекс  $e$  обозначает равновесную ядерную конфигурацию молекулы). Матрица  $\{\alpha_{\lambda\mu}\}$  определяет переход от нормальных координат основной модификаций молекулы к изотопозамещённой. Элементы этой матрицы определяются формулами:

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu} \alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m_N^{iso}} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu}, \quad (1.4.5)$$

$$\sum_{\nu} A_{\lambda\nu} W_{\nu} \alpha_{\nu\mu} = \alpha_{\lambda\mu} W_{\mu}^{iso}, \quad (1.4.6)$$

которые приводят к секулярному уравнению  $\det\{AW - W^{iso}\} = 0$ , где  $A$  – матрица с элементами  $A_{\lambda\nu}$ ;  $W$  и  $W^{iso}$  – диагональные матрицы с элементами  $W_{\lambda\mu} = \omega_{\lambda}^2 \delta_{\lambda\nu}$  и  $W_{\lambda\mu}^{iso} = (\omega_{\lambda}^{iso})^2 \delta_{\lambda\nu}$ , соответственно;  $\omega_{\lambda}$  и  $\omega_{\lambda}^{iso}$  – гармонические частоты основной и изотопозамещённой модификации молекулы.

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

$$\sum_{\alpha} K_{\beta\alpha}^e K_{\gamma\alpha}^e = \sum_{\alpha} K_{\alpha\beta}^e K_{\alpha\gamma}^e = \delta_{\beta\gamma}, \quad (1.4.7)$$

$$\sum_{\beta} J_{\alpha\beta}^e K_{\beta\gamma}^e = I_{\gamma\gamma}^{iso} K_{\alpha\gamma}^e, \quad (1.4.8)$$

где  $I_{\gamma\gamma}^{iso}$  – матричные элементы равновесных моментов инерции изотопозамещённой модификации молекулы, а величины определяются как

$$J_{\alpha\beta}^e = \sum_{\gamma\delta\eta} \varepsilon_{\alpha\gamma\eta} \varepsilon_{\beta\delta\eta} j_{\gamma\delta}^e, \quad (1.4.9)$$

$$j_{\gamma\delta}^e = j_{\delta\gamma}^e = \sum_N m_N^{iso} r_{N\gamma}^e r_{N\delta}^e - \frac{\sum_K m_K^{iso} r_{K\gamma}^e \sum_L m_L^{iso} r_{L\delta}^e}{\sum_N m_N^{iso}}. \quad (1.4.10)$$

Для дальнейшего анализа важно также знать изотопические соотношения (соответствующие формулы могут быть найдены в работе [42]) между ангармоническими параметрами.

Знание констант форм колебаний  $l_{K\alpha\lambda}$  позволяет определить все характеристики колебательно-вращательного гамильтониана, который могут быть выражены через  $l_{K\alpha\lambda}$ . Результаты справедливы для параметров как диагональных, так и недиагональных блоков.

## 1.5. Интенсивности спектральных линий и оператор эффективного дипольного момента

Хорошо известно из квантовой механики [43], что интенсивность колебательно-вращательной линии, возникающей при переходе из состояния  $|a\rangle$  в состояние  $|b\rangle$ , многоатомной молекулы описывается следующей формулой:

$$S_{a \rightarrow b} = \frac{8\pi^3 \nu_{ab}}{4\pi\epsilon_0 \cdot 3hc} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_{ab}}{kT}\right) \right] N \frac{g_a}{Z(T)} \exp\left(-\frac{hcE_a}{kT}\right) |\langle \Psi_a | P_z | \Psi_b \rangle|^2, \quad (1.5.1)$$

где  $\nu_{ab}$  – частота перехода  $a \rightarrow b$  в  $\text{см}^{-1}$ ;  $E_a$  – энергии нижнего колебательно-вращательного состояния  $|a\rangle$ ;  $T$  – температура в градусах Кельвина;  $N$  – число поглощающих частиц в

единице объёма;  $g_a$  – статистический вес уровня  $a$ ;  $Z(T)$  – статистическая сумма, которая имеет вид

$$Z(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{hcE_i}{kT}\right); \quad (1.5.2)$$

$\langle \Psi_a | P_z | \Psi_b \rangle$  – матричный элемент эффективного дипольного момента; оператор  $P_z$  (в дебаях, Д) можно представить в виде разложения в ряд по степеням колебательных координат [44]:

$$P_z = \sum_{\alpha} k_{z\alpha} \left( \mu_{\alpha}^0 + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\lambda, \gamma \geq \lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda\gamma} q_{\lambda} q_{\gamma} + \dots \right), \quad (1.5.3)$$

здесь  $k_{z\alpha}$  – компоненты матрицы направляющих косинусов.

Для расчёта матричного элемента  $\langle \Psi_a | P_z | \Psi_b \rangle$  необходимо знать точные волновые функции – собственные функции гамильтониана молекулы. Как было показано в параграфе 1.1, обычная задача решения уравнения Шрёдингера с гамильтонианом молекулы заменяется на задачу решения уравнения Шрёдингера с эффективным гамильтонианом, при этом можно показать, что получаемые собственные функции эффективного гамильтониана  $|\psi_a\rangle$  связаны с точными собственными функциями  $|\Psi_a\rangle$  соотношением  $\Psi_a = G\psi_a$ . Имея это ввиду, можно легко увидеть, что матричный элемент такого типа можно представить таким образом:

$$\langle \Psi_a | P_z | \Psi_b \rangle = \langle \psi_a | G^+ P_z G | \psi_b \rangle \equiv \langle \psi_a | \tilde{P}_z | \psi_b \rangle. \quad (1.5.4)$$

Это означает, что если известны собственные функция  $|\psi_a\rangle$  эффективного оператора  $\tilde{H}$ , то задача расчёта матричного элемента  $\langle \Psi_a | P_z | \Psi_b \rangle$  на собственных функциях оператора  $\hat{H}$  может быть заменена на задачей расчёта матричного элемента  $\langle \psi_a | \tilde{P}_z | \psi_b \rangle$  на собственные функция  $|\psi_a\rangle$  эффективного оператора  $\tilde{H}$ . Из квантовой механики известно, что собственные функция  $|\psi_a\rangle$  могут быть определены следующим образом:

$$\psi_a = \sum_j A_{ja} |j\rangle, \quad (1.5.5)$$

где  $A_{ja}$  – элементы унитарной матрицы, диагонализующей матрицу гамильтониана  $\tilde{H}$ , а  $|j\rangle$  – базисные функции, на которых была построена матрица эффективного гамильтониана.

Оператор преобразованного дипольного момента  $\tilde{P}_z$  является в общем случае функцией колебательных  $(q, p)$  и угловых  $(k_{\alpha\beta}, J_{\alpha})$  переменных. В результате оператор  $\tilde{P}_z$  можно представить в виде разложения в ряд по степеням компоненты углового момента  $J_{\alpha}$ :

$$\tilde{P}_z = \sum_{\nu\nu'} |\nu\rangle \langle \nu'| \left\{ \sum_{\alpha} \left( \langle \nu | f^{\alpha}(q, p) | \nu' \rangle + \sum_{\beta} \langle \nu | f_{\beta}^{\alpha}(q, p) | \nu' \rangle J_{\beta} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{\beta\eta} \langle \nu | f_{\beta\eta}^{\alpha}(q, p) | \nu' \rangle J_{\beta} J_{\eta} + \dots \right) \right\} k_{z\alpha} + \text{Э.С.} \quad (1.5.6)$$

где Э.С. – это эрмитово-сопряжённые операторы. Оператор  $\tilde{P}_z$  (1.5.6), так же как и эффективный гамильтониан значительно удобнее использовать в приложениях, если записать его в симметризованном виде. Следует отметить, что исходя из общих свойств симметрии оператора  $P_z$  (1.5.3) в работе [45] показано, что он должен преобразовываться по антисимметричным одномерным представлениям  $\Gamma$  точечных групп, изоморфных группам симметрии молекул. Возьмём, к примеру, объект исследования данной диссертации. Оператор  $\tilde{P}_z$  должен иметь симметрию  $A_2$  для молекулы  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $C_{2v}$ ) и  $A_u$  для молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$  ( $D_{2h}$ ). Общие формулы для симметризованного оператора (1.5.6) и его матричных элементов, а также их подробные вычисления вывода можно найти в работе [46]. Представленные здесь результаты достаточно общие, и их можно применить к любой многоатомной молекуле.

Теперь рассмотрим молекулу  $\text{H}_2^M\text{S}$ . Выражение, стоящее в скобках в  $P_z$  (1.5.3) имеет симметрию  $A_1$  или  $B_1$ , поэтому в операторе  $P_z^{A_2}$  (1.5.3) могут присутствовать лишь два ( $k_{zz}$  и  $k_{zx}$ ) из трёх направляющих косинусов  $k_{z\alpha}$ . При этом лишь следующие параметры могут быть отличными от нуля:  $\mu_x^0$ ;  $\mu_x^1$ ,  $\mu_x^2$ ,  $\mu_z^3$ ;  $\mu_x^{11}$ ,  $\mu_x^{12}$ ,  $\mu_x^{22}$ ,  $\mu_x^{33}$ ,  $\mu_z^{13}$ ,  $\mu_z^{23}$  и т.д.

Если в операторе преобразованного дипольного момента  $\tilde{P}_z$  (1.5.6) ограничиться вкладками, пропорциональными вторым степеням оператора  $J_\alpha$ , то соответствующие вклады будут пропорциональны  $k_{zx}$ ,  $k_{zx}J^2$ ,  $k_{zx}J_z^2$ ,  $k_{zy}J_z$ ,  $k_{zz}J_y$ ,  $k_{zz}J_xJ_z$ ,  $k_{zx}(J_x^2 - J_y^2)$  и  $k_{zy}J_xJ_y$  для колебательных состояний  $\nu_1\Gamma_1$  и  $\nu_2\Gamma_2$  одной симметрии ( $\Gamma_1 = \Gamma_2$ ) и  $k_{zz}$ ,  $k_{zz}J^2$ ,  $k_{zz}J_z^2$ ,  $k_{zx}J_y$ ,  $k_{zy}J_x$ ,  $k_{zx}J_xJ_z$ ,  $k_{zy}J_yJ_z$  и  $k_{zz}(J_x^2 - J_y^2)$  для колебательных состояний  $\nu_1\Gamma_1$  и  $\nu_2\Gamma_2$  разной симметрии ( $\Gamma_1 \neq \Gamma_2$ ).

Если одним из колебательных состояний  $\nu_1\Gamma_1$  и  $\nu_2\Gamma_2$  является основное состояние ( $\nu_1\Gamma_1 = grA_1$ ), то можно показать [47], что в симметризованном виде оператор преобразованного дипольного момента  $\tilde{P}_z$  выражается как

$$\tilde{P}^{A_2} = \sum_v |0\rangle\langle v| {}^v\mu', \quad (1.5.7)$$

где вращательные операторы  ${}^v\mu'$ , не зависящие от колебательных операторов, примут вид

$${}^v\mu' = \sum_j {}^v\mu'_j {}^vA_j, \quad (1.5.8)$$

здесь  ${}^vA_j$  – симметризованные вращательные операторы и  ${}^v\mu'_j$  – параметры эффективного дипольного момента конкретной колебательно-вращательной полосы. Для любых переходов из основного колебательного состояния в возбуждённое,  $0 \rightarrow v$ , операторы  ${}^v\mu'_j$  имеет вид

$${}^v\mu' = \langle 0|G^+P_zG|v\rangle \equiv \sum_{ij} \langle 0|G^+|i\rangle\langle i|P_z|j\rangle\langle j|G|v\rangle, \quad (1.5.9)$$

где  $|i\rangle$  и  $|j\rangle$  – полный набор колебательных функций.

Для любых переходов  $|000\rangle \rightarrow |v_1v_2v_3\rangle$ , можно в явном виде получить зависимость параметров  ${}^v\mu'_j$  от внутримолекулярных характеристик. Представленные здесь результаты можно использовать для определения параметров  $\mu_\alpha^0$ ,  $\mu_\alpha^\lambda$ ,  $\mu_\alpha^{\lambda\gamma}$  и т.д. дипольного момента  $P_z$  (1.5.3) по параметрам  ${}^v\mu'_j$ , которые можно получить из анализа экспериментальных данных об интенсивностях колебательно-вращательных линий отдельных полос поглощения.

Известно из квантовой теории, что любая спектральная линия обладает ненулевой шириной. В инфракрасной спектроскопии два главных вклада ответственны за уширение линии:

- эффект Доплера, обусловленный распределением Максвелла-Больцмана. Это приводит к гауссову контуру линии;
- выражающиеся в лоренцевой форме линий экспоненциальные процессы, такие как спонтанное излучение (связанное с конечным временем жизни) и столкновения молекул.

При рассмотрении интенсивности колебательно-вращательных линий необходимо учитывать форму линий (контур). На сегодняшний день контур Армана-Тран (НТР) рекомендуется в качестве стандартной модели формы линии (в том числе, для представления результатов в базу данных HITRAN). В контуре НТР учтены не только доплеровское и лоренцевское уширения линий, но и эффект изменения скорости молекул при столкновениях [48]. В функциональной форме контур НТР может быть выражен как:

$$F_{НТР}(\nu) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left\{ \frac{A(\nu)}{1 - [\nu_{\text{vc}} - \eta (C_0 - \frac{3}{2}C_2)] A(\nu) + \left(\frac{\eta C_2}{v_{a0}^2}\right) B(\nu)} \right\}, \quad (1.5.10)$$

где слагаемые  $A(\nu)$  и  $B(\nu)$  могут быть выражены как комбинации комплексной функции вероятности

$$w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz), \quad (1.5.11)$$

здесь  $\operatorname{erfc}$  – комплексная функция ошибок Гаусса, а

$$A(\nu) = \frac{\sqrt{\pi}c}{\nu_0 v_{a0}} [w(iZ_-) - w(iZ_+)], \quad (1.5.12)$$

$$B(\nu) = \frac{v_{a0}^2}{\tilde{C}_2} \left[ -1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_-^2) w(iZ_-) - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_+^2) w(iZ_+) \right], \quad (1.5.13)$$

где

$$Z_{\pm} = \sqrt{Y + X} \pm \sqrt{Y}, \quad Y = \left( \frac{\nu_0 v_{a0}}{2c\tilde{C}_2} \right)^2, \quad X = \frac{\tilde{C}_0 - i(\nu_0 - \nu)}{\tilde{C}_2}, \quad (1.5.14)$$

$$\tilde{C}_0 = (1 - \eta) \left( C_0 - \frac{3}{2} C_2 \right) + \nu_{\text{VC}}, \quad \tilde{C}_2 = (1 - \eta) C_2 \quad (1.5.15)$$

$$C_n = \Gamma_n + i\Delta_n, \quad v_{a0} = \sqrt{\frac{ak_B T}{M}} = \frac{c\Gamma_D}{\sqrt{\ln 2\nu_0}}, \quad (1.5.16)$$

где  $n = 0, 2$  в квадратичном приближении;  $\nu_0$  – центральная частота перехода;  $v_{a0}$  – наиболее вероятная скорость активной молекулы массы  $M$  при температуре  $T$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $c$  – скорость света,  $\Gamma_D$  – доплеровская ширина. Чтобы полностью описать произвольную линию, в профиле Армана-Тран требуется семь параметров:  $\Gamma_D$ ,  $\Delta_0$ ,  $\Gamma_0$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\nu_{\text{VC}}$  и  $\eta$ . За описание зависимости контура от скорости релаксации ответственны четыре параметра:  $\Gamma_0$  и  $\Gamma_2$ , отвечающие за уширение линии,  $\Delta_0$  и  $\Delta_2$  отвечающие за сдвиг линии.  $\Delta_0$  и  $\Gamma_0$  – средние скорости релаксации, а  $\Delta_2$  и  $\Gamma_2$  – квадратичные члены, описывающие зависимость релаксации от скорости. Изменения скорости представлены в рамках модели жестких столкновений Нелкина-Гатака, для которой требуется один параметр  $\nu_{\text{VC}}$ . Параметр  $\eta$  представляет собой корреляцию между скоростью и изменениями вращательного состояния из-за столкновений. Обладая многими преимуществами [49], контур НТР в течение многих лет применяется для анализа формы экспериментальных спектральных линий различных молекул.

# Исследование спектров высокого разрешения молекулы $C_2D_4$

Как упоминалось во введении, ранее инфракрасные спектры высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  исследовались в [12–20]. Данная глава посвящена описанию результатов, полученных при изучении высокоточных экспериментальных спектров молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $600-1150\text{ см}^{-1}$  [50–55], где расположены полосы  $\nu_7$  ( $B_{1u}$ ),  $\nu_{10}$  ( $B_{2u}$ ),  $\nu_{12}$  ( $B_{3u}$ ), а также полоса  $\nu_4$  ( $A_u$ ), запрещённая симметрией молекулы. Полоса  $\nu_4$  ранее не была изучена, а для остальных полос были зарегистрированы спектры с существенно лучшими разрешениями, что позволило провести исследование с более высокой точностью, чем было выполнено раньше, а именно, больше проинтерпретировано переходов, с большими квантовыми числами  $J^{max.}$  и  $K_a^{max.}$ , и получены параметры, которые воспроизводят экспериментальные данные с точностью выше чем раньше. Вращательная структура основного состояния в данном исследовании была пересмотрена с использованием комбинационных разностей, полученных на основе инфракрасных переходов полос  $\nu_7$  и  $\nu_{12}$ . Это позволило значительно улучшить параметры основного состояния. Анализ экспериментальных данных и последующая процедура решения обратной спектроскопической задачи позволили воспроизвести исходные экспериментальные данные (4405 верхних энергий) с  $d_{rms} = 2,1 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .

## 2.1. Основные свойства молекулы типа асимметричного волчка $C_2D_4$

Молекула  $C_2D_4$  представляет собой асимметричный волчок со значением параметра асимметрии  $k = (2B - A - C)/(A - C) \simeq -0,817$  и симметрией, изоморфной точечной группе симметрии  $D_{2h}$  (см. рисунок 2.1). Свойства симметрии молекулы  $C_2D_4$  показаны в таблице 2.1: список неприводимых представлений и таблица характеров группы симметрии  $D_{2h}$  представлены в столбцах 1-9; симметрия операторов вращения  $J_\alpha$  и направляющих косинусов  $k_{z\alpha}$  показаны в столбце 10; в столбце 11 представлена симметрия каждой из двенадцати колебательных координат  $q_\lambda$  молекулы  $C_2D_4$ .

Из анализа таблицы 2.1 можно увидеть, что переходы в спектрах поглощения разрешены только между колебательными состояниями  $(v\Gamma)$  и  $(v'\Gamma')$ , симметрии которых  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  имеют разные индексы “ $u$ ” и “ $g$ ”. Причём переходы из основного колебательного состояния разрешены только на верхние колебательные состояния типа  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  или  $B_{3u}$ . Переходы

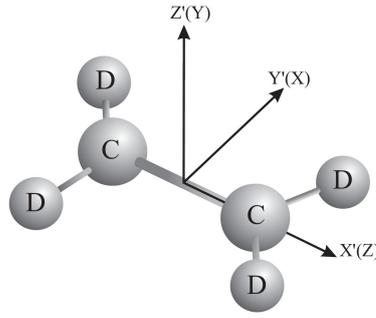


Рисунок 2.1. Ориентация осей, используемых в данной работе для молекулы  $C_2D_4$ . Штрихованные символы относятся к определениям осей для группы симметрии  $D_{2h}$ , используемой в классификации колебательных мод. Нештрихованные символы относятся к определениям декартовых осей  $I'$ -представления  $A$ -редуцированного эффективного гамильтониана Уотсона.

Таблица 2.1. Типы симметрии и характеры неприводимых представлений группы  $D_{2h}$ .

Представ.	$E$	$C_2(z')$	$C_2(y')$	$C_2(x')$	$i$	$\sigma_{x'y'}$	$\sigma_{x'z'}$	$\sigma_{y'z'}$	Вращ.	Колеб.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$q_1, q_2, q_3$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		$q_4$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$J_y, k_{zy}$	$q_5, q_6$
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		$q_7$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$J_x, k_{zx}$	$q_8$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		$q_9, q_{10}$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$J_z, k_{zz}$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		$q_{11}, q_{12}$

в верхнее колебательное состояние типа  $A_u$  запрещены симметрией и могут проявляться в спектре только из-за резонансных взаимодействий типа Кориолиса. Как можно также видеть в столбце 10, переходы из основного колебательного состояния в колебательные состояния типа  $A_g, B_{1g}, B_{2g}$  или  $B_{3g}$  полностью запрещены по симметрии. Также из таблицы 2.1 можно отметить, что

- 1) полосы  $B_{1u} \leftarrow A_g$  относятся к полосам  $s$ -типа, и правила отбора для них следующие:  
 $\Delta J = 0, \pm 1$  и  $\Delta K_a = \text{нечётн.}, \Delta K_c = \text{чётн.};$
- 2) полосы  $B_{2u} \leftarrow A_g$  относятся к полосам  $b$ -типа, и правила отбора для них следующие:  
 $\Delta J = 0, \pm 1$  и  $\Delta K_a = \text{нечётн.}, \Delta K_c = \text{нечётн.};$

3) полосы  $B_{3u} \leftarrow A_g$  относятся к полосам  $a$ -типа, и правила отбора для них следующие:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ и } \Delta K_a = \text{чётн.}, \Delta K_c = \text{нечётн.}$$

По этой причине рассматриваемые в данной работе полосы  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{12}$  и  $\nu_4$  являются полосами  $c$ -типа,  $b$ -типа,  $a$ -типа и запрещённой, соответственно.

Из выше сказанного видно, что для теоретического анализа состояний  $(\nu_{10} = 1)$ ,  $(\nu_7 = 1)$ ,  $(\nu_4 = 1)$  и состояния  $(\nu_{12} = 1)$ , которое близко расположено к первым трём, следует использовать модель гамильтониана, учитывающая резонансные взаимодействия между ними. В общем виде модель эффективного гамильтониана может быть выражена как

$$\hat{H}^{v..r.} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| \hat{H}_{v, \tilde{v}}, \quad (2.1.1)$$

где суммирование проводится от 1 до 4 для  $v$  и  $\tilde{v}$ , которые представляют четыре выше рассмотренные колебательные состояния:  $|1\rangle = (\nu_4 = 1, A_u)$ ,  $|2\rangle = (\nu_7 = 1, B_{1u})$ ,  $|3\rangle = (\nu_{10} = 1, B_{2u})$  и  $|4\rangle = (\nu_{12} = 1, B_{3u})$ . Любой диагональный блок  $H_{vv}$  уравнения (2.1.1), описывает невозмущённую вращательную структуру колебательного состояния  $|v\rangle$  и имеет вид  $A$ -редуцированного эффективного гамильтониана Уотсона в  $\Gamma^r$ -представлении (1.3.16).

Поскольку все четыре рассматриваемых в данной работе колебательных состояния являются состояниями разной симметрии, здесь не обсуждается взаимодействие типа Ферми. Что касается трёх резонансных взаимодействий типа Кориолиса, то соответствующие недиагональные блоки гамильтониана (2.1.1) можно записать в следующем виде:

- 1) Операторы взаимодействия Кориолиса  $B$ -типа  $\hat{H}_{13}$  и  $\hat{H}_{24}$ , связывающие колебательное состояние  $|1\rangle$  с состоянием  $|3\rangle$  и состояние  $|2\rangle$  с состоянием  $|4\rangle$ , можно записать как:

$$\begin{aligned} H_{Cor.-B}^{v\tilde{v}} &= iJ_x H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)} iJ_x + [J_y, J_z]_+ H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} [J_y, J_z]_+ + \\ & [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots; \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

- 2) взаимодействие между состояниями  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  и между состояниями  $|3\rangle$  и  $|4\rangle$  описываются операторами взаимодействия Кориолиса  $C$ -типа  $\hat{H}_{12}$  и  $\hat{H}_{34}$ , соответственно:

$$\begin{aligned} H_{Cor.-C}^{v\tilde{v}} &= iJ_y H_{v\tilde{v}}^{(1)} + H_{v\tilde{v}}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z]_+ H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_z]_+ + \\ & [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots; \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

- 3) взаимодействие между состояниями  $|1\rangle$  и  $|4\rangle$  и между состояниями  $|2\rangle$  и  $|3\rangle$  описываются операторами взаимодействия Кориолиса  $A$ -типа  $\hat{H}_{14}$  и  $\hat{H}_{23}$ , соответственно:

$$\begin{aligned} H_{Cor.-A}^{v\tilde{v}} &= iJ_z H_{v\tilde{v}}^{(1)} + [J_x, J_y]_+ H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_y]_+ + \\ & [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots. \end{aligned} \quad (2.1.4)$$

В выражениях (2.1.2) – (2.1.4)  $H_{v\tilde{v}}^{(i)}$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) также является оператором и можно записать как:

$$H_{v\tilde{v}}^{(i)} = \frac{1}{2} v\tilde{v} C^i + v\tilde{v} C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_J^i J^2 + v\tilde{v} C_{KK}^i J_z^4 + v\tilde{v} C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_{JJ}^i J^4 + v\tilde{v} C_{KKK}^i J_z^6 + v\tilde{v} C_{KKJ}^i J_z^4 J^2 + v\tilde{v} C_{KJJ}^i J_z^2 J^4 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_{JJJ}^i J^6 + \dots \quad (2.1.5)$$

## 2.2. Экспериментальные условия при регистрации спектров молекулы $C_2D_4$

Три экспериментальных спектра молекулы  $C_2D_4$  были зарегистрированы в диапазоне 600-1150  $cm^{-1}$  на Фурье-спектрометре Bruker IFS-120HR в сочетании с ячейкой Уайта из нержавеющей стали с базовой длиной 1 м. Использовался полупроводниковый детектор на основе ртути-кадмия-теллурида (МСТ). Образец молекулы  $C_2D_4$  был приобретен в лаборатории EQ / CDN Isotopes (химическая и изотопная чистота – 99,8 %  $C_2D_4$ ). Номинальное инструментальное разрешение, определяемое как  $1/d_{MOPD}$  (максимальная разность оптического пути  $d_{MOPD} = 4,86$  м), составляло  $2,06 \times 10^{-3} cm^{-1}$ , что приводило к почти доплеровской ширине линий в спектре. Вклад в ширину линии за счёт давления может быть оценена для молекулы  $C_2D_4$  как менее  $0,0004 cm^{-1}$  при самом высоком используемом давлении 200 Па и, следовательно, значительно меньше по сравнению с доплеровской шириной, которая при 298 К находится в диапазоне от  $0,0013 cm^{-1}$  при 600  $cm^{-1}$  до  $0,0026 cm^{-1}$  при 1150  $cm^{-1}$ . Три спектра были зарегистрированы при следующих экспериментальных условиях для образца: давление, длина оптического пути, режим аподизации, число сканирований и общая ширина линии при 600 и 1150  $cm^{-1}$  – Первый спектр I: 8 Па, 4 м, прямоугольная (Boxcar), 410 сканирований, 0,0020 и 0,0030  $cm^{-1}$ ; Второй спектр II: 150 Па, 4 м, прямоугольная (Boxcar), 430 сканирований, 0,0019 и 0,0030  $cm^{-1}$ ; Третий спектр III: 200 Па, 24 м, слабый Нортон-Бир (Norton-Beer weak), 550 сканирований, 0,0022 и 0,0031  $cm^{-1}$  (также см. в таблицу 2.2).

Таблица 2.2. Деталь эксперимента регистрации спектра молекулы  $C_2D_4$ .

Спектр	I	II	III
Диапазон / $cm^{-1}$	600-1150	600-1150	600-1150
Разрешение / $cm^{-1}$	0,0020-0,0030	0,0019-0,0030	0,0022-0,0031
Число сканирований	410	430	550
Источник	Глобар	Глобар	Глобар
Детектор	МСТ	МСТ	МСТ
Светоделитель	KBr	KBr	KBr
Длина опт. пути / м	4	4	24
Апертура / мм	1,5	1,5	1,5
Температура / $^{\circ}C$	$25 \pm 0,5$	$25 \pm 0,5$	$25 \pm 0,5$
Давление / Па	8,0	150	200
Калибр. Газ	$N_2O$	$N_2O$	$N_2O$

Обзорные спектры I и II в области  $600-880\text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы  $\nu_7$ ,  $\nu_4$  и  $Q$ - и  $R$ -ветви полосы  $\nu_{10}$  молекулы  $C_2D_4$ , показаны в левой части рисунка 2.2. В центральной части обзорных спектров, около  $720\text{ см}^{-1}$ , видна сильная  $Q$ -ветвь полосы  $\nu_7$ . Также отчетливо выражены  $P$ - и  $R$ -ветви. В нижней правой части рисунка 2.2 изображен небольшой фрагмент спектра высокого разрешения II в области  $R$ -ветви полосы  $\nu_7$ . Полоса  $\nu_{12}$  (см. обзорные спектры I и II в диапазоне  $1020-1140\text{ см}^{-1}$  в верхней части рисунка 2.3) находится отдельно от трёх других исследуемых полос. Из сравнения значений пропускания в слабом спектре I на рисунке 2.2 и 2.3 видно, что полоса  $\nu_{12}$  значительно слабее, чем полоса  $\nu_7$ . Также в качестве иллюстрации в нижней части рисунка 2.3 показаны небольшие фрагменты  $Q$ -ветви полосы  $\nu_{12}$  с чётко выраженной структурой переходов.

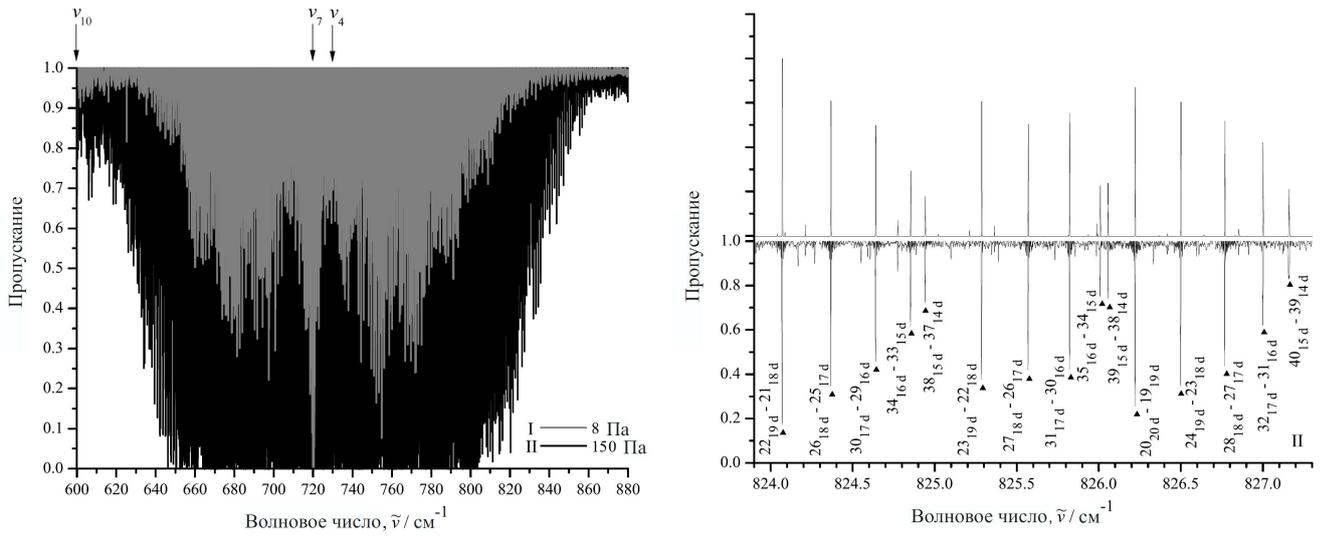


Рисунок 2.2. Обзорные спектры I и II молекулы  $C_2D_4$  (левая часть) в диапазоне 600-880  $cm^{-1}$  (см. условия эксперимента в таблице 2.2). Часть экспериментального спектра высокого разрешения II в области  $R$ -ветви полосы  $\nu_7$  показана в нижней правой части. Переходы полосы  $\nu_7$  отмечены темными треугольниками. Некоторые слабые переходы, которые не интерпретированы, возможно принадлежат «горячей» полосе  $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ .

Интерпретация спектров производилась методом комбинационных разностей. В этом случае вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами из работы [56] (см. столбец 5 таблицы 2.3). В результате интерпретации были найдены более 650, 4500 и 2500 переходов полос  $\nu_{10}$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_{12}$ , из которых 432, 1733 и 1418 верхних энергий для колебательных состояний ( $\nu_{10} = 1$ ), ( $\nu_7 = 1$ ) и ( $\nu_{12} = 1$ ) были получены с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{max.}/K_a^{max.}$ , равными 37/21, 45/26 и 58/20, соответственно.

Полоса  $\nu_4$  запрещена симметрией молекулы и, следовательно, в экспериментальном спектре её переходы могут проявляться только из-за сильного резонансного взаимодействия Кориолиса  $C$ -типа между двумя состояниями ( $\nu_4 = 1$ ) и ( $\nu_7 = 1$ ). По этой причине переходы полосы  $\nu_4$  намного слабее, чем переходы полосы  $\nu_7$ . В качестве иллюстрации на рисунке 2.4 показаны два набора переходов, принадлежащих  $Q$ -ветви полосы  $\nu_4$ . Переходы  $J_{2K_c} - J_{2K_c}$  отмечены тёмными кружками, а переходы  $J_{4K_c} - J_{24K_c}$  отмечены тёмными треугольниками.

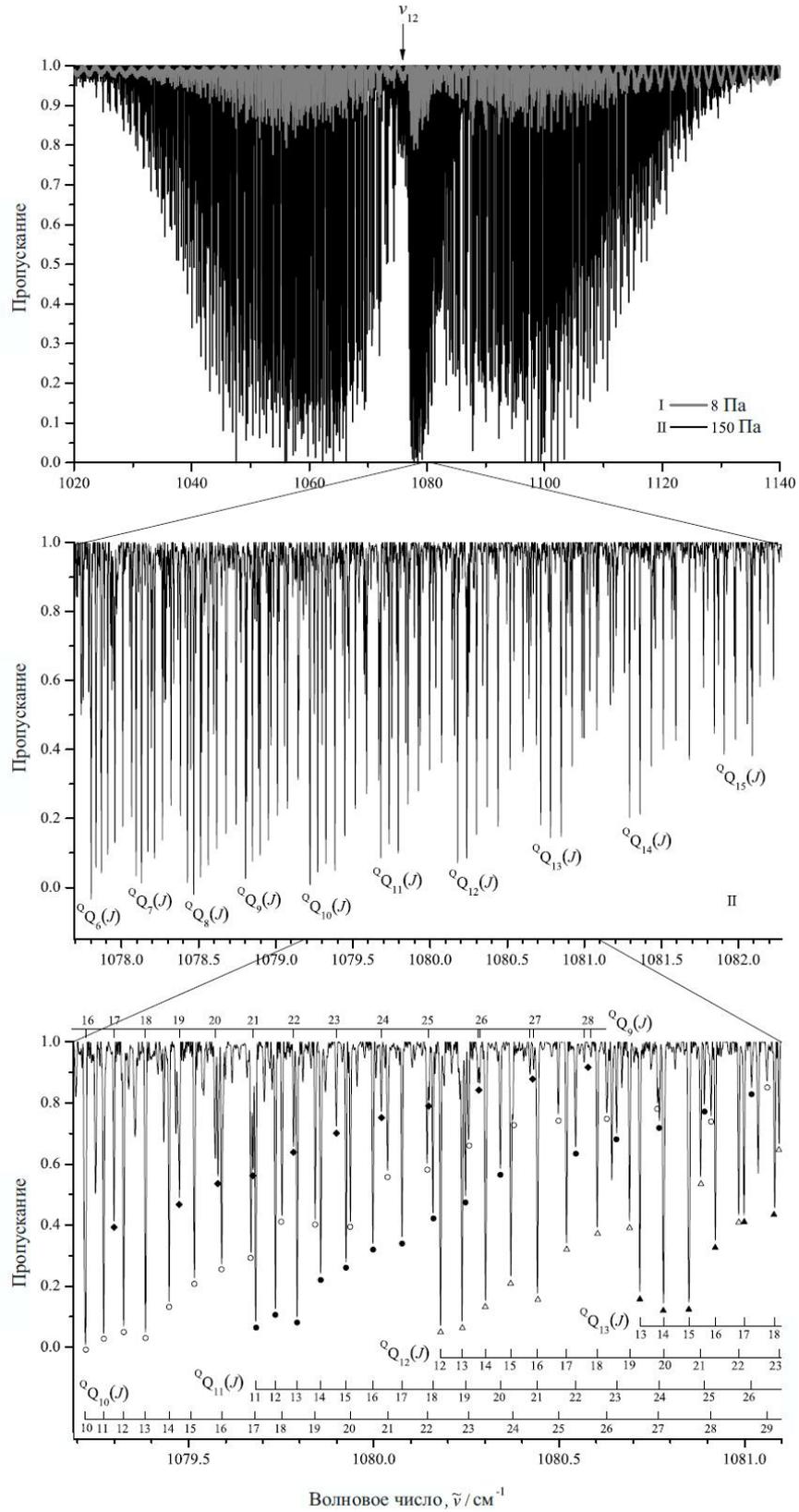


Рисунок 2.3. Обзорные спектры I и II  $C_2D_4$  (верхняя часть) в диапазоне 1020-1140  $cm^{-1}$  (см. условия эксперимента в таблице 2.2). В средней и нижней частях показаны небольшие фрагменты  $Q$ -ветви полосы  $\nu_{12}$ . Переходы  $Q_{K_a} Q_{K_a}$  ( $K_a = 9, 10, 11, 12$  и  $13$ ) отмечены в нижней части рисунка.

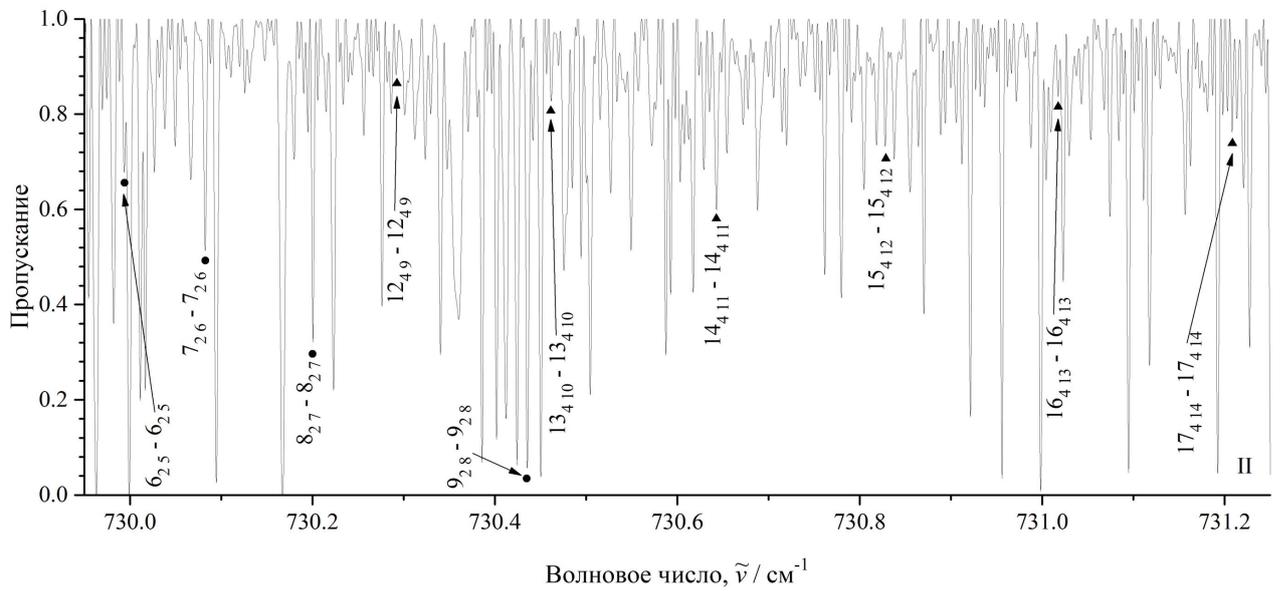


Рисунок 2.4. Небольшая часть спектра II в области  $Q$ -ветви полосы  $\nu_4$ . Переходы  $J_{2K_c} - J_{2K_c}$  отмечены тёмными кругами, а переходы  $J_{4K_c} - J_{24K_c}$  отмечены тёмными треугольниками.

### 2.3. Улучшение параметров основного состояния молекулы $C_2D_4$

Рассмотрим задачу численной оценки спектроскопических параметров молекулы  $C_2D_4$  на основе параметров основной модификации молекулы  $C_2H_4$ , которые с высокой точностью определены в работе [57]. Это важно, поскольку точность эксперимента в настоящем исследовании хуже, чем в работе [57]. Как следствие, в данном исследовании требуется меньшее количество параметров, чем в работе [57]. С другой стороны, исключение некоторых параметров (прежде всего, коэффициентов центробежных искажений высокого порядка) может привести к физически некорректным значениям параметров фитинга.

Численные оценки  $\Delta$  и спектроскопических параметров высших порядков молекулы  $C_2D_4$  выполнены на основе результатов общей колебательно-вращательной теории, теории операторных возмущений и теории изотопического замещения, которые описаны в Главе 1. Без подробностей упомянем здесь, что при замещении всех четырёх ядер  $H$  на  $D$  в молекуле  $C_2H_4$  коэффициенты центробежных искажений  $P$  и  $P'$  основных колебательных состояний молекулы  $C_2H_4$  и молекулы  $C_2D_4$  могут быть связаны между собой следующими приближенными соотношениями:

$$P'_{ijk} = \left(\frac{1}{2}\right)^i \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^j \left(\sqrt{\frac{5}{8}}\right)^k P_{ijk}. \quad (2.3.1)$$

В уравнении (2.3.1) индексы  $i$ ,  $j$  и  $k$  различают разные коэффициенты центробежного искажения. В этом случае индексы  $i$  и  $j$  представляют степень операторов  $(J_z^2)$  и  $(J^2)$  в эффективном гамильтониане (1.3.16). Индекс  $k$  представляет собой значение  $(m - 2i - 2j)/2$ , где  $m$  – полная степень соответствующего слагаемого в уравнении (1.3.16). В качестве иллюстрации:  $\Delta_K^{gr.} \equiv -P_{200}$ ,  $\Delta_{JK}^{gr.} \equiv -P_{110}$ ,  $\Delta_J^{gr.} \equiv -P_{020}$ ,  $\delta_K^{gr.} \equiv -P_{101}$ ,  $\delta_J^{gr.} \equiv -P_{011}$ ,  $H_K^{gr.} \equiv P_{200}$  и т.д. В столбце 3 таблицы 2.3 представлены результаты численной оценки значений параметров центробежного искажения молекулы  $C_2D_4$  по формуле (2.3.1). Необходимые для оценки значения соответствующих параметров молекулы  $C_2H_4$  были взяты из работы [57].

Правильность интерпретации спектра контролировалась построением соответствующих экспериментальных комбинационных разностей основных состояний. В этом случае было обнаружено, что разности  $\Delta_{J' K'_a K'_c}^J = (exp.) \delta_{J' K'_a K'_c}^J - (calc.) \delta_{J' K'_a K'_c}^J$  (здесь  $\delta_{J' K'_a K'_c}^J = E_{J K_a K_c} - E_{J' K'_a K'_c}$ ) между “экспериментальными” значениями и значениями, которые были рассчитаны с параметрами из [56], для переходов  $\Delta K_a = K'_a - K_a = 0$  не хуже  $0,0007 \text{ см}^{-1}$ . При этом, как показал анализ, значения разностей  $\Delta_{J' K'_a K'_c}^J$  для  $\Delta K_a = K'_a - K_a = \pm 2$  начинают резко увеличиваться с увеличением квантового числа  $K_a$  (см. рисунок 2.5, где представлены графики зависимости разностей  $\Delta_{J' K'_a K'_c}^J$  от квантового числа  $J$ ).

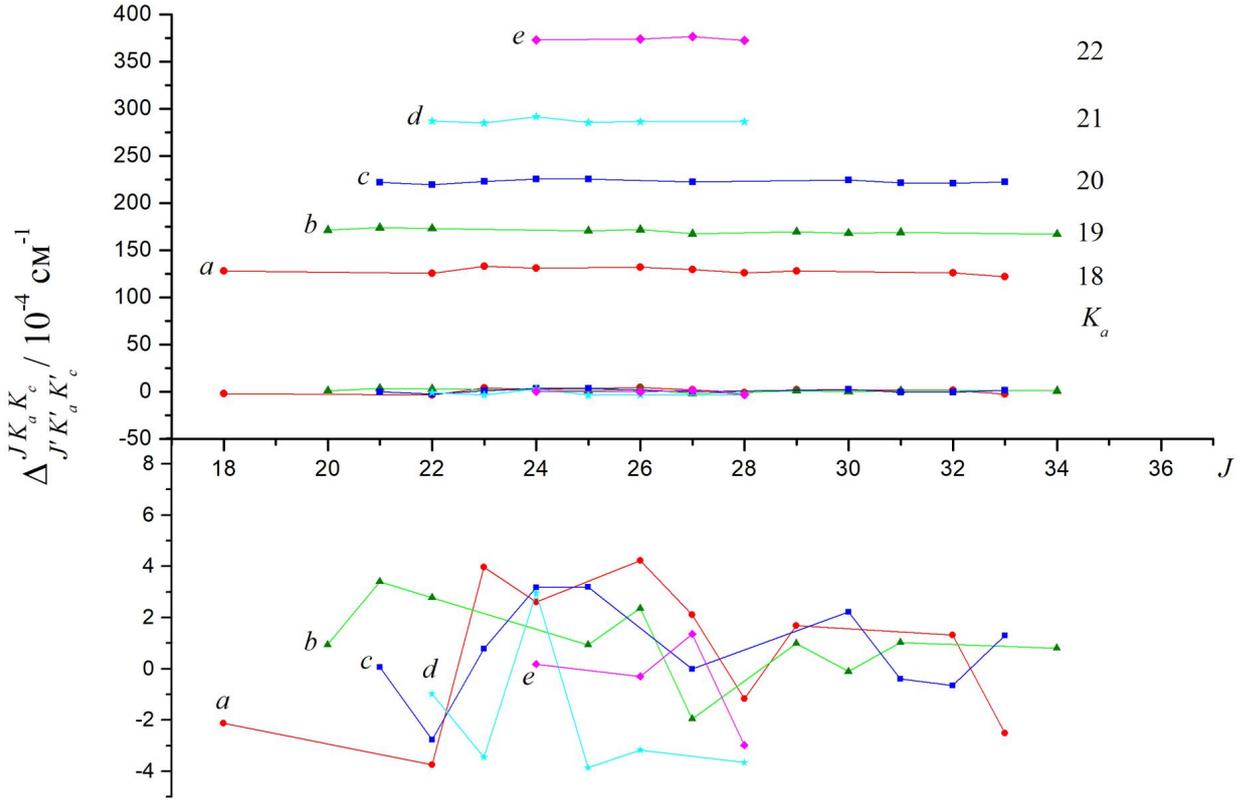


Рисунок 2.5. Графики зависимости разностей  $\Delta_{J'K'_aK'_c}^{JK_aK_c} = (exp.)\delta_{J'K'_aK'_c}^{JK_aK_c} - (calc.)\delta_{J'K'_aK'_c}^{JK_aK_c}$  (здесь  $\delta_{J'K'_aK'_c}^{JK_aK_c} = E_{JK_aK_c} - E_{J'K'_aK'_c}$ ;  $J' = J - 2$ ,  $K'_a = K_a - 2$ ) экспериментальных и расчетных значений нескольких наборов комбинационных разностей основных состояний от значения квантового числа  $J$ . Кривые разных цветов (кривые  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$  в верхней части) соответствуют значениям  $K_a$ , равным 18, 19, 20, 21, и 22 соответственно. Эти кривые построены с использованием теоретически рассчитанных комбинационных разностей, полученных на основе параметров основного состояния из работ [56]. Кривые в нижней части соответствуют результатам, полученным на основе оригинальных параметров основного состояния из столбца 4 таблицы 2.3.

В частности, при  $K_a = 22$  разности  $\Delta_{J'K'_a=20K'_c}^{JK_a=22K_c}$  достигают значений до  $0,04 \text{ см}^{-1}$ , что примерно в 200 раз больше экспериментальной неопределенности положения линий в нашем эксперименте. Это легко понять, если учесть, что параметры основного состояния были определены в работе [56] из анализа только  $a$ -типа полосы  $\nu_{12}$ . По этой причине значения квантового числа  $K_a$  нижних вращательных состояний разрешённых переходов в  $P$ -,  $Q$ - и  $R$ -ветвях одинаковы. На самом деле это эквивалентно использованию комбинационных разностей только с  $\Delta K_a = 0$ . Как было сказано выше, в данном исследовании вращательная структура основного состояния рассмотрена на основе анализа полос как  $\nu_{12}$ , так и  $\nu_7$ . В этом случае, поскольку полоса  $\nu_7$  относится к полосе  $c$ -типа, мы смогли добавить в анализ мно-

гочисленные комбинационные разности со значением  $\Delta K_a = \pm 2$ . Было использовано около 600 комбинационных разностей со значениями  $J^{max.} = 44$  и  $K_a^{max.} = 22$ . Значения параметров, полученные в результате решения обратной спектроскопической задачи, представлены в столбце 4 таблицы 2.3. В скобках указаны  $1\sigma$  статистические доверительные интервалы. Параметры, представленные в столбце 4 без скобок, являются предсказанными значениями, не участвовавшими в процедуре варьирования. Для сравнения значения параметров основного состояния из работ [56] и [18] показаны в столбцах 5 и 6 соответственно. Следует отметить, что  $d_{rms}$  в данном анализе равно  $0,6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (в этом случае максимальное различие между расчетной и экспериментальной комбинационной разностью основного состояния (КРОС) составляет  $6,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). При этом  $d_{rms} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для набора параметров из столбца 6 (максимальное различие между расчетным и экспериментальным КРОС –  $53,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) и  $d_{rms} = 39,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для набора параметров из столбца 5 (максимальное различие между расчетным и экспериментальным КРОС –  $790,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ).

Сравнивая параметры данного анализа с теоретически оцененными параметрами центробежных искажений, можно увидеть, что большинство значений в столбце 3 коррелирует со значениями соответствующих параметров, полученными в результате фитинга в столбце 4 с удовлетворительной точностью. Единственное исключение - параметр  $H_{KJ}$ . Однако даже для этого параметра прогнозируемое значение не очень далеко от значения, полученного в результате фитинга. Всё это позволяет надеяться, что предсказанные значения параметров более высокого порядка также являются корректными. По крайней мере, использование предсказанных значений в модели гамильтониана выглядит более разумным, чем просто ставить все фиксированные параметры равными нулю.

Таблица 2.3. Спектроскопические параметры основного состояния молекулы  $C_2D_4$  (в  $cm^{-1}$ )<sup>a)</sup>.

Параметр	$C_2H_4$	$C_2D_4$			
	[57]	Оценка <sup>b)</sup>	Данная работа <sup>c)</sup>	[56]	[18]
1	2	3	4	5	6
$A$	4,86461997815		2,44158560(62)	2,4415848	2,441656
$B$	1,00105650691		0,73492916(23)	0,734928	0,734913
$C$	0,82804595595		0,56352243(18)	0,5635218	0,563517
$\Delta_K \times 10^4$	0,86470155	0,2162	0,208659(28)	0,2089	0,2099
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0,102336194	0,03618	0,026825(12)	0,026662	0,02731
$\Delta_J \times 10^4$	0,014701077	0,007351	0,0080394(19)	0,008028	0,00788
$\delta_K \times 10^4$	0,10153495	0,04012	0,038845(47)	0,03875	0,0378
$\delta_J \times 10^4$	0,0028179017	0,001575	0,00214769(76)	0,0021417	0,00212
$H_K \times 10^8$	0,621279	0,07766	0,08354(35)		0,089
$H_{KJ} \times 10^8$	-0,041497	-0,007336	-0,01244(21)		
$H_{JK} \times 10^8$	0,018693	0,004673	0,004030(73)		
$H_J \times 10^8$	0,00023588	0,00008339	0,00008339		
$h_K \times 10^8$	0,34059	0,06732	0,06732		
$h_{JK} \times 10^8$	0,0103566	0,002895	0,002895		
$h_J \times 10^8$	0,000125178	0,00004948	0,00004948		
$L_K \times 10^{12}$	-0,4467	-0,02792	-0,02792		
$L_{JK} \times 10^{12}$	-0,004492	-0,0005615	-0,0005615		
$L_J \times 10^{12}$	-0,0000172	-0,00000430	-0,00000430		
$d_{rms} \times 10^4$			0,6	39,9	3,5

<sup>a)</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительный интервал.

<sup>b)</sup> Смотри текст для деталей.

<sup>c)</sup> Параметры, полученные в результате процедуры варьирования в настоящем исследовании.

## 2.4. Анализ колебательно-вращательного спектра молекулы $C_2D_4$ в диапазоне 600-1150 $cm^{-1}$

Как уже упоминалось во введении, полоса  $\nu_{12}$  неоднократно обсуждалась в литературе. Недавно в работе [56] спектр в районе полосы  $\nu_{12}$  был зарегистрирован с высоким разрешением  $0,00096\text{ cm}^{-1}$  с использованием синхротронного излучения терагерцового диапазона. Переходы были найдены до квантовых чисел  $J^{max.} = 58$  и  $K_a^{max.} = 21$ . К сожалению, как обсуждалось в параграфе 2.3, параметры основного состояния (как следствие, и спектроскопические параметры состояния  $\nu_{12}$ ), полученные и использованные в работе [56], не являлись физически корректными. По этой причине в данной работе мы снова обратились к задаче определения параметров колебательного состояния ( $\nu_{12} = 1$ ) на основе уточненных параметров основного состояния. Колебательные полосы  $\nu_7$  и  $\nu_{10}$  обсуждались только в 1982 г. [17] и в 1989 г. [18]. Как следствие, имелась возможность значительно улучшить информацию о колебательно-вращательных переходах полос  $\nu_7$  и  $\nu_{10}$ , и о параметрах колебательных состояний ( $\nu_7 = 1$ ) и ( $\nu_{10} = 1$ ).

На основе параметров из столбца 4 таблицы 2.3 были рассчитаны новые вращательные энергии основного колебательного состояния, которые затем использовались для повторного поиска переходов в экспериментальных спектрах. В результате найдено около 9450 переходов полос  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$  и  $\nu_{12}$  (полный список можно найти в приложении к опубликованной в рамках данного диссертационного исследования статье [50]). Из этих переходов были получены 4405 верхних энергий (2105, 1614, 649 и 37 значений энергии для колебательных состояний ( $\nu_7 = 1$ ), ( $\nu_{12} = 1$ ), ( $\nu_{10} = 1$ ) и ( $\nu_4 = 1$ ), соответственно).

В качестве иллюстрации небольшие фрагменты списка полученных верхних энергий представлены в столбцах 2, 5 и 8 таблицы 2.4 вместе с их экспериментальными погрешностями  $\Delta$ , которые приведены в столбцах 3, 6 и 9. В таблице 2.5 представлен полный список найденных переходов полосы  $\nu_4$  и соответствующие им верхние энергии колебательного состояния ( $\nu_4 = 1$ ). Все полученные значения верхних энергий затем использовались в качестве входных данных для решения обратной спектроскопической задачи с целью определения вращательных параметров и параметров центробежного искажения состояний ( $\nu_4 = 1$ ), ( $\nu_7 = 1$ ), ( $\nu_{10} = 1$ ) и ( $\nu_{12} = 1$ ). Вся информация, полученная в результате анализа экспериментальных данных, представлена в виде статистической информации в таблице 2.6.

Решение обратной спектроскопической задачи было выполнено с помощью модели эффективного гамильтониана (2.1.1). В этом случае актуальна проблема корректной оценки начальных значений центров полос, вращательных параметров, параметров центробежных

искажений и главных параметров резонансного взаимодействия  ${}^{v\bar{v}}C^i$  (2.1.5). Начальные значения центров полос  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$  и  $\nu_{12}$  были численно оценены из значений соответствующих центров полос молекулы  $C_2H_4$  из работы [57] на основе теории изотопозамещения (*параграф 1.4*). Начальные значения вращательных параметров, параметров центробежных искажений и параметров резонансного взаимодействия Кориолиса  ${}^{v\bar{v}}C^i$ , были оценены из следующих соображений:

- 1) Поскольку молекулы  $C_2D_4$  и  $C_2H_4$  очень похожи по своим спектральным свойствам (как видно из работы [57], значения всех параметров центробежных искажений состояний  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$  и  $\nu_{12}$  молекулы  $C_2H_4$  очень близки к значениям соответствующих параметров основного колебательного состояния), начальные значения всех параметров центробежного искажения молекулы  $C_2D_4$  принимались равными значениям соответствующих параметров основного колебательного состояния из столбца 4 таблицы 2.3.
- 2) Для оценки начальных значений вращательных параметров было учтено, что параметры вращения основных состояний можно оценить по следующей простой формуле с хорошей точностью

$$B_{\beta}^{(v\lambda)=1} = B_{\beta}^{(gr.)} - \alpha_{\beta}^{\lambda}, \quad (2.4.1)$$

где в нашем случае  $A$ -редуцированного эффективного гамильтониана в  $I^r$  представлении (1.3.16),  $B_x = B$ ,  $B_y = C$  и  $B_z = A$ ;  $\lambda = 4, 7, 10$ , или  $12$ ;  $\alpha_{\beta}^{\lambda}$  – колебательно-вращательные коэффициенты. Аналогично уравнению (2.3.1), можно показать, что при изотопозамещении  $C_2D_4 \leftarrow C_2H_4$  справедливо следующее простое приближенное соотношение:

$$\alpha'_{\beta}{}^{\lambda} = \frac{1}{2}\alpha_{\beta}^{\lambda}, \quad (2.4.2)$$

где коэффициенты  $\alpha'_{\beta}{}^{\lambda}$  и  $\alpha_{\beta}^{\lambda}$  принадлежат к молекулам  $C_2D_4$  и  $C_2H_4$  соответственно. Коэффициенты  $\alpha_{\beta}^{\lambda}$  могут быть легко вычислены из вращательных параметров молекулы  $C_2H_4$  из работы [57]. Соответствующие вращательные параметры молекулы  $C_2D_4$ , предсказанные на основе уравнений (2.4.1)-(2.4.2), представлены в столбцах 3, 5, 7 и 9 таблицы 2.7.

- 3) Главные коэффициенты Кориолиса  ${}^{v\bar{v}}C^i$  численно оценивались на основе параметров квадратичного силового поля  $F_{ij}$  из работы [58].

Результаты процедуры варьирования спектроскопических параметров с моделью гамильтониана (2.1.1) представлены в столбцах 4, 6, 8 и 10 таблицы 2.7 и в таблице 2.8 (значения

в скобках представляют собой  $1\sigma$  статистические доверительные интервалы). Параметры, представленные без доверительных интервалов, были фиксированы их начальными предсказанными значениями, как обсуждалось выше. Полученный набор из 63 параметров (31 параметр диагональных блоков и 32 параметра резонансного взаимодействия) воспроизводит 4405 экспериментальных значений колебательно-вращательных энергий с  $d_{\text{rms}} = 2,1 \times 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>, что близко к точности эксперимента. Относительно большое количество параметров резонансного взаимодействия в модели можно объяснить сложной картиной колебательно-вращательных структур колебательных состояний, рассматриваемых в данной работе. В качестве иллюстрации на рисунке 2.6 показана небольшая часть диаграммы колебательно-вращательных энергетических уровней.

Как видно из таблицы 2.8, главные параметры резонансного взаимодействия  $2B_\alpha\zeta^\alpha$  представлены без доверительных интервалов. Это означает, что эти параметры не использовались в процедуре варьирования, а были фиксированы теоретически оцененными значениями на основе изотопических соотношений. Это было сделано потому, что попытки варьировать параметры привели к большим физически непригодным изменениям их значений, но при этом к незначительному улучшению значения  $d_{\text{rms}}$ .

Чтобы проиллюстрировать качество результата, разности между экспериментальными и расчётными значениями отдельных колебательно-вращательных энергией показаны в столбцах 4, 7 и 10 таблицы 2.4, в столбце 8 таблицы 2.5 и в столбце 9 приложения к опубликованной статье [50]. Экспериментальные и расчётные значения хорошо соотносятся между собой. В качестве ещё одной иллюстрации правильности полученных результатов в правой верхней части рисунка 2.2 представлен небольшой фрагмент смоделированного спектра молекулы C<sub>2</sub>D<sub>4</sub>. Видно хорошее соответствие между экспериментальным (нижняя часть) и смоделированным спектром (верхняя часть). Положения линий в смоделированном спектре были рассчитаны на основе параметров, представленных в таблицах 2.7 и 2.8. Доплеровский профиль линий и только один главный параметр дипольного момента для полосы  $\nu_7$  были использованы в расчётах для оценки интенсивностей линий. Рисунок 2.7 показывает разности значений колебательно-вращательных энергией в зависимости от квантового числа  $J$ , который наглядно показывает хорошее соответствие между экспериментальными и расчётными результатами.

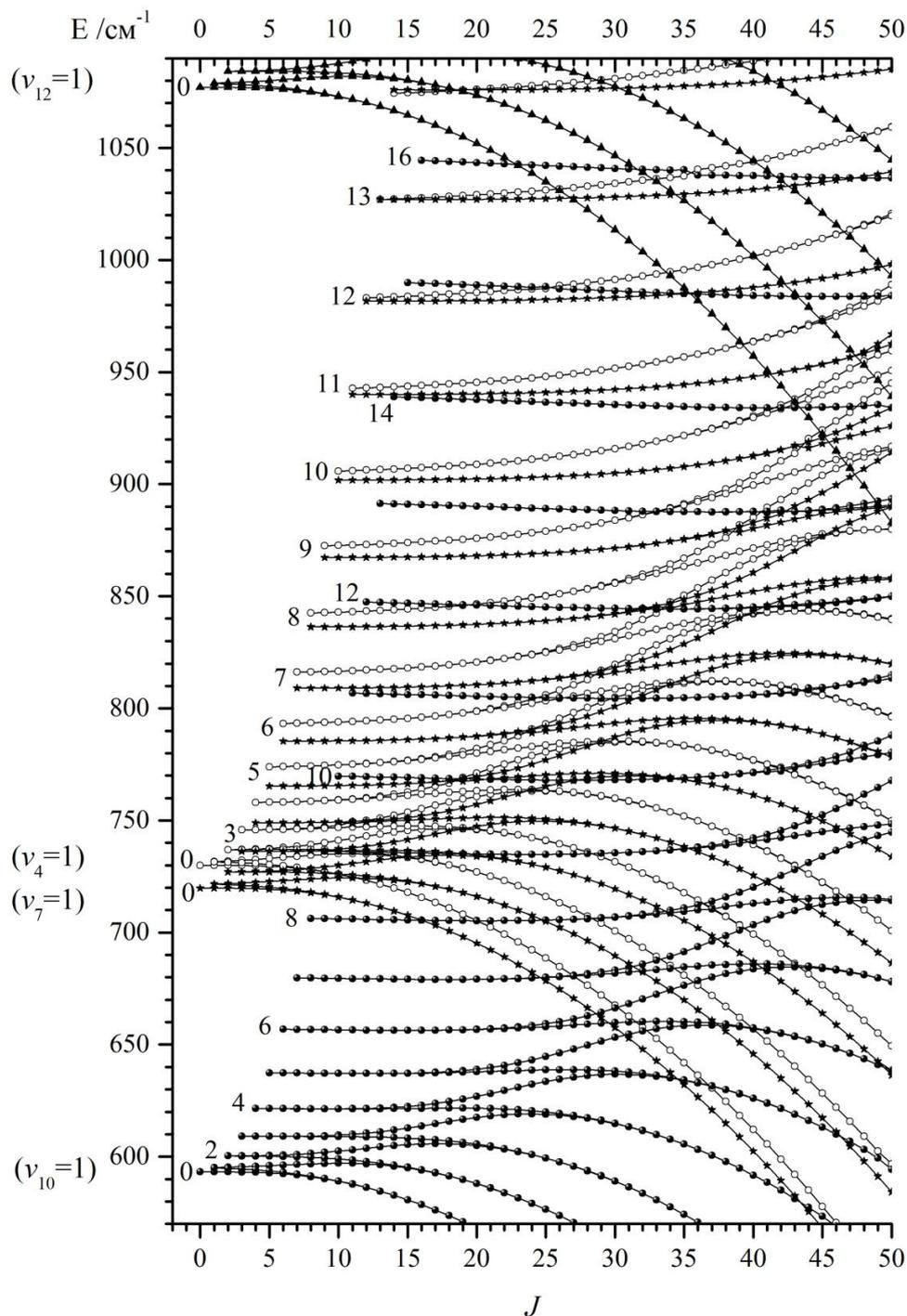


Рисунок 2.6. Колебательные состояния  $(v_{10} = 1)$ ,  $(v_7 = 1)$ ,  $(v_4 = 1)$  и  $(v_{12} = 1)$  молекулы  $\text{C}_2\text{D}_4$ . Энергии были рассчитаны по константам, приведенным в таблицах 2.7 и 2.8. Чтобы подавить большую часть  $J$ -наклона, расчетные энергии были уменьшены на  $\frac{B+C}{2} J(J+1)$ . Уровни колебательных состояний  $(v_{10} = 1)$ ,  $(v_7 = 1)$ ,  $(v_4 = 1)$  и  $(v_{12} = 1)$  отмечены тёмными кругами, тёмными звёздами, окружностями и тёмными треугольниками, соответственно. Цифры 1, 2, ..., указанные в левой части, представляют собой квантовые числа  $K_a$  колебательно-вращательных состояний.

Таблица 2.4. Фрагмент экспериментальных значений колебательно-вращательных энергий для колебательных состояний ( $v_{10} = 1$ ), ( $v_7 = 1$ ) и ( $v_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$  (в  $см^{-1}$ )<sup>a)</sup>.

Полоса			$\nu_{10}$			$\nu_7$			$\nu_{12}$			Полоса			$\nu_{10}$			$\nu_7$			$\nu_{12}$																					
$J$	$K_a$	$K_c$	$E$	$\Delta$	$\delta$	$E$	$\Delta$	$\delta$	$E$	$\Delta$	$\delta$	$E$	$\Delta$	$\delta$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E$	$\Delta$	$\delta$	$E$	$\Delta$	$\delta$	$E$	$\Delta$	$\delta$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E$	$\Delta$	$\delta$										
1			2	3	4				5	6	7							2	3	4	5	6	7	8	9	10																
7	0	7				754,8126	2	0	1112,0614	0	0	703,5011	1	-1	8	6	3	832,1545	2	0	1189,1946	1	-1	832,1545	2	0	1189,1946	1	-1	832,1545	2	0	1189,1946	1	-1							
7	1	7				755,2773		-1	1112,4823	2	1	703,5011	1	-1	8	6	2	832,1545	2	0	1189,1946	1	-1	832,1545	2	0	1189,1946	1	-1	832,1545	2	0	1189,1946	1	-1	832,1545	2	0	1189,1946	1	-1	
7	1	6				759,8396	3	0	1117,3165	0	0	726,5081	2	0	8	7	2	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	
7	2	6				763,1780	2	0	1120,5075	1	0	726,5081	2	0	8	7	1	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	855,7987	3	0	1212,6887	1	-2	
7	2	5				764,4090	4	1	1121,8959		2	753,0588	3	1	8	8	1	883,0805	3	1	1239,7986	0	0	753,0588	3	1	1239,7986	0	0	753,0588	3	1	1239,7986	0	0	753,0588	3	1	1239,7986	0	0	
7	3	5				772,6362	3	-1	1129,9653	1	-1	753,0588	3	1	8	8	0	883,0805	3	1	1239,7986	0	0	753,0588	3	1	1239,7986	0	0	753,0588	3	1	1239,7986	0	0	753,0588	3	1	1239,7986	0	0	
7	3	4				772,6947	3	0	1130,0854	1	1				9	0	9	775,2742	3	0	1132,4834	2	2				775,2742	3	0	1132,4834	2	2				775,2742	3	0	1132,4834	2	2	
7	4	4				785,3863	3	1	1142,5956	1	1				9	1	9	775,4850	2	1	1132,6658	1	0				775,4850	2	1	1132,6658	1	0				775,4850	2	1	1132,6658	1	0	
7	4	3				657,8090	1	-1	1142,5994	1	1				9	1	8	782,5624	3	0	1140,1314	-	1				782,5624	3	0	1140,1314	-	1				782,5624	3	0	1140,1314	-	1	
7	5	3				673,7187	2	2	1158,8453	1	0	657,7644		-3	9	2	8	657,7644		-3	1142,2665	2	-2				657,7644		-3	1142,2665	2	-2				657,7644		-3	1142,2665	2	-2	
7	5	2				673,7187	2	2	1158,8453	1	0	660,4044		6	9	2	7	660,4044		6	1145,3486	1	0				660,4044		6	1145,3486	1	0				660,4044		6	1145,3486	1	0	
7	6	2				693,1867		-1	1178,7281	1	0	667,4460		-5	9	3	7	667,4460		-5	1152,2971	1	1				667,4460		-5	1152,2971	1	1				667,4460		-5	1152,2971	1	1	
7	6	1				693,1867		-1	1178,7281	1	0				9	3	6			795,0081	3	-1						795,0081	3	-1	1152,7916	1	0				795,0081	3	-1	1152,7916	1	0
7	7	1				716,2021	2	1	1202,2315	1	0				9	4	6			807,6184	2	2						807,6184	2	2	1164,9395	1	-1				807,6184	2	2	1164,9395	1	-1
7	7	0				716,2021	2	1	1202,2315	1	0				9	4	5			807,6310	2	0						807,6310	2	0	1164,9676	0	0				807,6310	2	0	1164,9676	0	0
8	0	8				764,4872	1	0	1121,7188	1	0				9	5	5			823,8989	3	0						823,8989	3	0	1181,1321	4	4				823,8989	3	0	1181,1321	4	4
8	1	8				764,8050	5	0	1122,0001	1	0				9	5	4			823,8993	2	-1						823,8993	2	-1	1181,1321	4	-3				823,8993	2	-1	1181,1321	4	-3
8	1	7				770,5844	3	-1	1128,1121	1	-1				9	6	4			843,8740	2	0						843,8740	2	0	1200,9785	1	0				843,8740	2	0	1200,9785	1	0
8	2	7				773,4075	3	-1	1130,7714	1	0				9	6	3			843,8740	2	0						843,8740	2	0	1200,9785	1	0				843,8740	2	0	1200,9785	1	0
8	2	6				775,3736	3	-1	1132,9140	1	-1				9	7	3			867,5055	3	-3						867,5055	3	-3	1224,4599	1	0				867,5055	3	-3	1224,4599	1	0
8	3	6				655,7955	0		1140,4744		0				9	7	2			867,5055	3	-3						867,5055	3	-3	1224,4599	1	0				867,5055	3	-3	1224,4599	1	0
8	3	5				783,2124	2	-1	1140,7314	0	0				9	8	2			894,7790	3	0						894,7790	3	0	1251,5611	1	0				894,7790	3	0	1251,5611	1	0
8	4	5				668,1551	2	0	1153,1021	1	0				9	8	1			894,7790	3	0						894,7790	3	0	1251,5611	1	0				894,7790	3	0	1251,5611	1	0
8	4	4				668,1628	1	0	1153,1130	3	0				9	9	1			1925,6840	3	0						1925,6840	3	0	1282,2722	1	-1				1925,6840	3	0	1282,2722	1	-1
8	5	4				684,0457	6	0	1169,3269	2	1				9	9	0			1925,6840	3	0						1925,6840	3	0	1282,2722	1	-1				1925,6840	3	0	1282,2722	1	-1
8	5	3				684,0457	6	-1	1169,3269	2	-1				9	9	0			1925,6840	3	0						1925,6840	3	0	1282,2722	1	-1				1925,6840	3	0	1282,2722	1	-1

a)  $\Delta$  – это экспериментальная погрешность значения верхней энергии в единицах  $10^{-4} см^{-1}$  ( $\Delta$  отсутствует, когда верхняя энергия была определена из одного перехода);  $\delta$  – это разность  $E_{exp.} - E_{calc.}$  также в единицах  $10^{-4} см^{-1}$ .

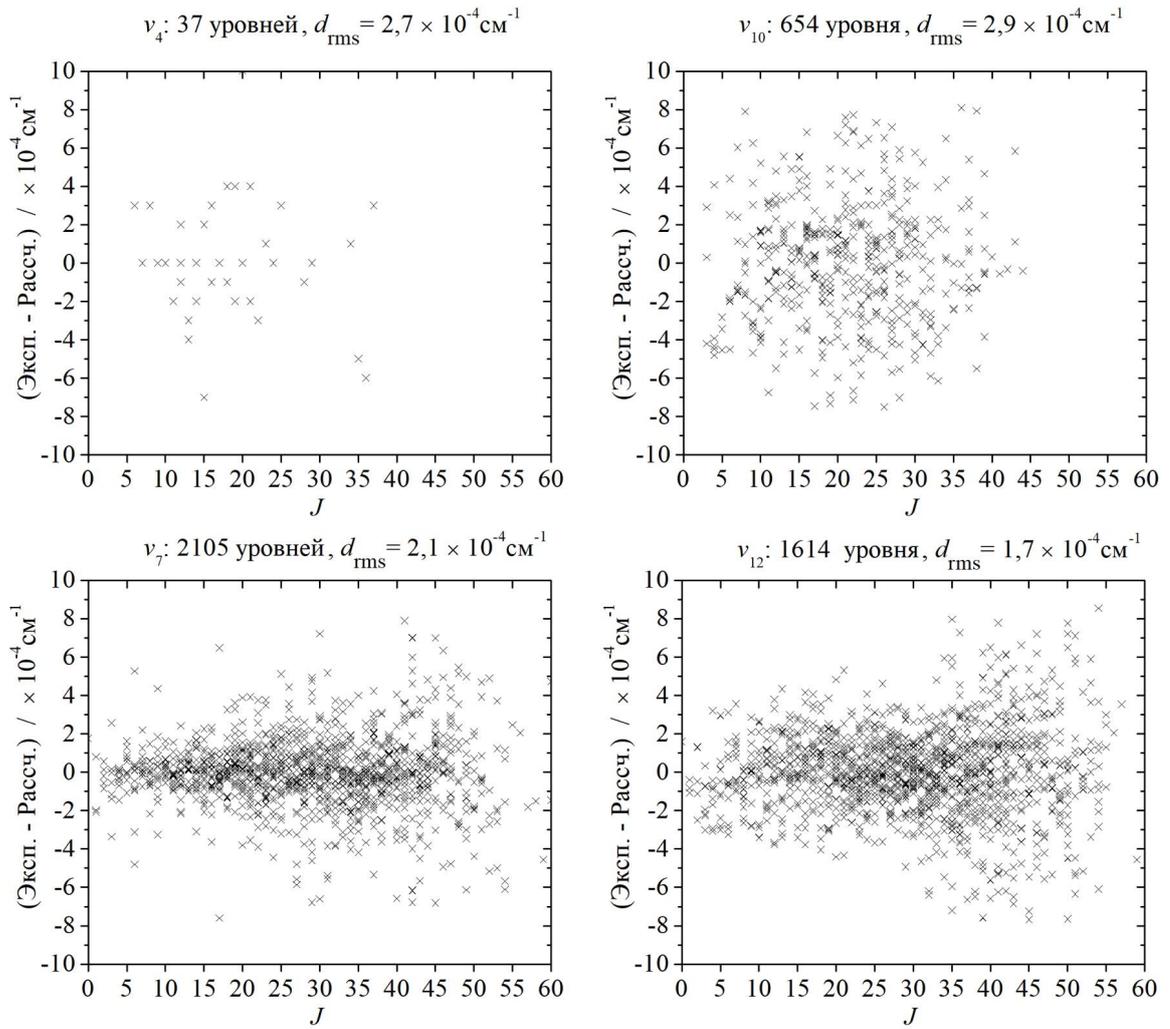


Рисунок 2.7. “Экспериментальные” - “рассчитанные” значения энергии и статистика фитинга для колебательных состояний ( $v_{10} = 1$ ), ( $v_7 = 1$ ), ( $v_4 = 1$ ) и ( $v_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$ .

Таблица 2.5. Список всех переходов полосы  $\nu_4$  молекулы  $C_2D_4$ .

Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Пропус. в %	Спектр <sup>a</sup>	Верх. энергия (см <sup>-1</sup> )	Сред. знач. (см <sup>-1</sup> )	$\delta^b$ (10 <sup>-4</sup> см <sup>-1</sup> )
$J$	$K_a$	$K_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$						
1			2			3	4	5	6	7	8
6	2	5	7	4	3	699,1716	62,3	II	764,3374	764,3370	3
			6	4	3	708,3223	82,8	II	764,3371		
			6	2	5	729,9937	67,7	II	764,3367		
			5	2	3	737,3209	65,5	II	764,3372		
			5	0	5	745,2690	67,3	II	764,3367		
7	2	6	8	4	4	697,7786	91,3	I	773,4198	773,4194	0
			8	0	8	728,7358	86,9	I	773,4190		
			7	2	6	730,0830	93,9	I	773,4195		
8	2	7	9	4	5	696,3245	70,9	I	783,7757	783,7757	3
			9	0	9	728,3275	82,9	I	783,7759		
			8	2	7	730,2005	82,1	I	783,7757		
			7	2	5	739,1151	73,7	I	783,7755		

Табл. 2.5 (продолжение)

Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Пропус. в %	Спектр <sup>a</sup>	Верх. энергия (см <sup>-1</sup> )	Сред. знач. (см <sup>-1</sup> )	$\delta^b$ (10 <sup>-4</sup> см <sup>-1</sup> )
<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J'</i>	<i>K'<sub>a</sub></i>	<i>K'<sub>c</sub></i>						
1			2			3	4	5	6	7	8
9	2	8	9	4	6	708,0548	82,9	II	795,4804	795,4803	0
			9	2	8	730,4356	82,1	II	795,4801		
			8	2	6	739,8581	73,7	II	795,4803		
10	2	9	11	4	7	692,7695	44,1	II	807,8968	807,8972	0
			10	4	7	707,3482	58,2	II	807,8974		
			9	2	7	739,9032	35,8	II	807,8975		
			9	0	9	752,4488	86,6	II	807,8971		
11	3	8	12	5	8	687,5402	27,8	II	834,2230	834,2225	-2
			11	5	6	703,2785	42,1	II	834,2221		
			12	3	10	716,1794	61,1	II	834,2221		
			11	3	8	730,5046	20,9	II	834,2221		
			10	3	8	746,2118	24,3	II	834,2229		
12	3	10	13	5	8	684,6914	8,0	III	848,4836	848,4840	-1
			12	5	8	701,8016	17,9	III	848,4844		
12	3	9	12	5	7	704,5738	23,3	II	851,2695	851,2691	2
			13	3	11	716,3060	90,7	I	851,2686		
			11	5	7	720,3307	38,2	II	851,2691		
			12	3	9	731,1925	82,7	I	851,2689		
			11	3	9	748,8822	83,7	I	851,2695		
12	4	9	13	6	7	677,8538	20,5	III	861,0841	861,0841	0
			12	4	9	730,2918	23,9	III	861,0837		
			11	4	7	745,9572	28,8	III	861,0845		
13	3	11	14	5	9	683,2900	2,4	III	865,5341	865,5344	-4
			13	5	9	701,7712	6,1	III	865,5350		
			14	3	11	708,3744	18,9	III	865,5341		
			12	3	9	745,4581	9,1	III	865,5345		
			12	1	11	759,7543	32,6	III	865,5341		
13	4	10	13	4	10	730,4626	6,2	III	878,3721	878,3724	-3
			12	4	8	747,3421	8,2	III	878,3725		
			13	2	12	755,4417	49,3	III	878,3725		
14	3	12	15	5	10	681,7716	8,3	III	883,8368	883,8369	-2
			14	5	10	701,6512	8,0	III	883,8368		
			15	3	12	706,0045	9,3	III	883,8372		
			14	3	12	730,7060	11,9	III	883,8368		
			13	3	10	745,9397	7,7	III	883,8369		
			14	1	14	757,8206	76,5	III	883,8370		
14	4	11	14	6	9	677,8538	26,5	III	896,9952	896,9952	0
			15	4	11	730,2918	28,5	III	896,9960		
			13	4	9	745,9572	5,8	III	896,9952		
			13	2	11	764,2241	35,3	III	896,9946		
15	4	12	16	4	12	707,9280	47,4	III	916,9399	916,9402	-7
			15	4	12	730,8279	1,0	III	916,9405		
15	4	11	16	6	11	676,1550	78,6	II	918,4659	918,4659	2
16	4	13	16	6	11	695,8860	22,5	III	938,1970	938,1967	-1
			17	4	13	705,9822	10,6	III	938,1959		
			16	4	13	731,0176	10,0	III	938,1969		

Табл. 2.5 (продолжение)

Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Пропус. в %	Спектр <sup>a</sup>	Верх. энергия (см <sup>-1</sup> )	Сред. знач. (см <sup>-1</sup> )	$\delta^b$ (10 <sup>-4</sup> см <sup>-1</sup> )
<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J'</i>	<i>K'<sub>a</sub></i>	<i>K'<sub>c</sub></i>						
1			2			3	4	5	6	7	8
			15	4	11	750,8890	16,8	III	938,1968		
16	4	12	17	6	12	675,7909	65,2	II	940,4791	940,4790	3
			16	6	10	698,1548	69,5	II	940,4787		
			15	4	12	754,3666	58,9	II	940,4792		
17	4	14	18	6	12	672,2805	10,5	III	960,7472	960,7473	0
			17	6	12	696,0586	1,2	III	960,7468		
			17	4	14	731,2085	7,1	III	960,7476		
			16	4	12	751,7352	7,0	III	960,7471		
			16	2	14	769,5370	6,1	III	960,7480		
17	4	13	18	6	13	675,5452	50,3	II	963,9598	963,9593	0
			17	6	11	699,2448	61,1	II	963,9597		
			16	6	11	721,6478	41,5	II	963,9588		
			16	4	13	756,7795	41,9	II	963,9589		
18	4	15	19	4	15	701,5070	29,5	III	984,5750	984,5751	4
			17	4	13	752,3615	5,9	III	984,5752		
18	4	14	19	6	14	676,3448	72,3	I	989,8388	989,8390	-1
			18	6	12	701,3723	22,1	II	989,8391		
			19	4	16	711,7668	91,7	I	989,8395		
			17	6	12	725,1505	29,8	II	989,8387		
			18	2	16	752,9095	74,2	II	989,8385		
			17	4	14	760,3000	73,2	I	989,8391		
19	4	16	20	4	16	698,9992	28,6	III	1009,6609	1009,6608	4
			18	4	14	752,7541	10,9	III	1009,6608		
19	4	15	19	6	13	702,3658	72,8	II	1015,9571	1015,9571	-2
			18	6	13	727,5431	54,0	II	1015,9577		
			19	4	15	732,8883	5,2	II	1015,9563		
			19	2	17	754,5579	83,4	II	1015,9573		
			18	4	15	762,7810	57,1	II	1015,9570		
			18	2	17	794,5472	93,5	II	1015,9568		
20	4	17	21	6	15	667,9629	19,7	III	1035,9853	1035,9853	10
			20	4	17	731,7740	1,8	III	1035,9851		
			19	4	15	752,9174	1,9	III	1035,9854		
			19	2	17	774,5860	47,3	III	1035,9854		
20	4	16	20	6	14	703,6911	80,9	II	1043,7948	1043,7947	0
			21	4	18	712,2221	83,9	II	1043,7948		
			19	4	16	765,7219	66,3	II	1043,7946		
			19	2	18	799,2815	82,2	II	1043,7947		
21	4	18	22	2	20	722,2346	4,7	III	1063,5259	1063,5259	4
			21	2	20	769,4229	34,3	III	1063,5260		
21	4	17	22	6	17	676,1813	71,5	II	1073,0506	1073,0510	-2
			21	6	15	705,0283	72,7	II	1073,0508		
			21	4	17	733,4085	68,8	II	1073,0508		
			20	4	17	768,8405	87,9	II	1073,0516		
22	5	17	23	7	17	664,5551	52,4	II	1114,1611	1114,1614	-3
			22	7	15	694,9042	65,0	II	1114,1619		
			23	5	19	705,9997	45,5	II	1114,1612		

Табл. 2.5 (продолжение)

Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Пропус. в %	Спектр <sup>a</sup>	Верх. энергия (см <sup>-1</sup> )	Сред. знач. (см <sup>-1</sup> )	$\delta^b$ (10 <sup>-4</sup> см <sup>-1</sup> )
<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J'</i>	<i>K'<sub>a</sub></i>	<i>K'<sub>c</sub></i>						
1			2			3	4	5	6	7	8
			21	5	17	765,4581	42,3	II	1114,1614		
23	5	18	24	7	18	664,6117	43,0	II	1145,9722	1145,9720	1
			24	5	20	706,1693	76,1	II	1145,9714		
			22	7	16	726,7579	70,7	II	1145,9723		
			23	3	20	757,5190	83,3	II	1145,9719		
			22	5	18	768,1830	32,4	II	1145,9722		
24	5	19	25	7	19	665,9303	42,9	II	1180,4105	1180,4105	0
			24	7	17	698,9120	54,0	II	1180,4108		
			23	7	17	730,8046	64,1	II	1180,4107		
			24	5	19	734,7408	43,1	II	1180,4105		
			23	5	19	772,2494	29,1	II	1180,4108		
			23	3	21	810,1602	24,1	II	1180,4099		
25	5	20	26	7	20	666,1380	84,4	II	1215,1038	1215,1039	3
			24	7	18	733,7432	82,2	II	1215,1037		
			24	5	20	775,3022	69,2	II	1215,1043		
28	6	22	29	8	22	654,2809	59,7	II	1340,0364	1340,0363	-1
			28	8	20	692,6115	65,4	II	1340,0360		
			29	6	24	701,7952	76,6	II	1340,0375		
			27	8	20	729,7833	77,7	II	1340,0352		
			28	6	22	735,0867	43,9	II	1340,0366		
29	6	23	30	8	23	656,2211	72,8	I	1381,7867	1381,7862	0
			28	8	21	734,4675	61,9	II	1381,7857		
			29	6	23	736,8902	56,8	I	1381,7865		
			28	6	23	781,9340	98,3	I	1381,7857		
35	5	31	34	5	29	754,5425	89,3	II	1601,4086	1601,4084	-5
			34	3	31	808,6766	79,6	II	1601,4082		
34	7	27	35	9	27	646,8489	88,2	II	1619,9698	1619,9693	1
			34	9	25	693,1281	85,5	II	1619,9690		
			35	7	29	700,2659	31,9	II	1619,9692		
			33	9	25	738,4677	88,1	II	1619,9690		
			34	7	27	739,3073	67,6	II	1619,9691		
			34	5	29	773,1031	89,8	II	1619,9693		
			33	7	27	791,8049	78,1	II	1619,9694		
36	8	28	36	10	26	681,9205	89,6	II	1734,6092	1734,6094	-6
			36	6	30	772,2906	57,9	II	1734,6097		
			35	8	28	789,4681	16,7	II	1734,6094		
37	8	29	36	10	27	733,1620	90,8	II	1785,7919	1785,7916	3
			37	8	29	738,7202	73,4	II	1785,7914		
			36	8	29	792,6795	64,7	II	1785,7917		

<sup>a</sup> см. таблицу 2.2.

<sup>b</sup>  $\delta = (E^{exp.} - E^{calc.})$  (в 10<sup>-4</sup> см<sup>-1</sup>) – разность между экспериментальным значением верхней энергии из столбца 6 и соответствующим значением, рассчитанным с параметрами из таблиц 2.7 и 2.8.

Таблица 2.6. Статистическая информация для исследуемых полос молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне 600-1150  $cm^{-1}$ .

Полоса	Центр / $cm^{-1}$	$J^{max}$	$K_a^{max}$	$N_{tr}^{a)}$	$N_l^{b)}$	$m_1^{c)}$	$m_2^{c)}$	$m_3^{c)}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\nu_{10}(B_{2u})$ , [18]	593,3444	34	21					
$\nu_{10}(B_{2u})$ , дан. раб.	593,3412	40	23	907	649	60,6	25,2	14,2
$\nu_7(B_{1u})$ , [18]	719,7708	40	24					
$\nu_7(B_{1u})$ , дан. раб.	719,7701	59	33	5551	2105	76,8	16,8	6,4
$\nu_4(A_u)$ , [18]	729,9580							
$\nu_4(A_u)$ , дан. раб.	729,8672	37	8	143	37	59,5	29,7	10,8
$\nu_{12}(B_{3u})$ , [18]	1076,9883	40	16					
$\nu_{12}(B_{3u})$ , [20]	1076,9848	46	17	1247				
$\nu_{12}(B_{3u})$ , [56]	1076,9848	58	21	3950				
$\nu_{12}(B_{3u})$ , дан. раб.	1076,9831	60	28	2849	1614	80,9	15,5	3,6
Итого, [18]				3058				
Итого, дан. раб.				9450	4405			
$d_{rms} \times 10^4$ <sup>d)</sup> , [18]	70,0							
$d_{rms} \times 10^4$ <sup>d)</sup> , дан. раб.	1,9							

a)  $N_{tr}$  – это число найденных переходов.

b)  $N_l$  – это число полученных энергией верхних колебательных состояний.

c) Здесь  $m_i = n_i/N_l \times 100$  % ( $i = 1, 2, 3$ );  $n_1, n_2$  и  $n_3$  – количество энергий верхнего состояния, для которых разности  $\delta = E^{exp} - E^{calc}$  удовлетворяют условиям  $\delta \leq 2 \times 10^{-4} cm^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-4} cm^{-1} < \delta \leq 4 \times 10^{-4} cm^{-1}$  и  $\delta > 4 \times 10^{-4} cm^{-1}$ , соответственно.

d) в  $cm^{-1}$ .

Таблица 2.7. Спектроскопические параметры колебательных состояний ( $v_4 = 1$ ), ( $v_7 = 1$ ), ( $v_{10} = 1$ ) и ( $v_{12} = 1$ ) молекулы  $C_2D_4$  (в  $cm^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Параметр	Основное состояние <sup>b</sup>	( $v_4 = 1$ ), предсказание <sup>c</sup>	( $v_4 = 1$ ), из фитинга	( $v_7 = 1$ ), предсказание <sup>c</sup>	( $v_7 = 1$ ), из фитинга	( $v_{10} = 1$ ), предсказание <sup>c</sup>	( $v_{10} = 1$ ), из фитинга	( $v_{12} = 1$ ), предсказание <sup>c</sup>	( $v_{12} = 1$ ), из фитинга
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$E$		729,958	729,86724(12)	719,7708	719,770141(20)	593,3444	593,341187(36)	1076,9883	1076,983125(21)
$A$	2,44158560	2,4395860	2,436303(13)	2,44376588	2,44045854(38)	2,4460105	2,44829196(51)	2,43551896	2,43846097(49)
$B$	0,73492916	0,73380864	0,73343654(74)	0,73383916	0,735543047(98)	0,73445896	0,73504188(67)	0,73636375	0,73560240(13)
$C$	0,56352243	0,56353618	0,5638172(14)	0,5638	0,56480903(17)	0,56269685	0,56268809(75)	0,56266809	0,56282739(22)
$\Delta_K \times 10^4$	0,208659	0,208659	0,20370(70)	0,208659	0,217739(43)	0,208659	0,204353(54)	0,208659	0,224527(15)
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0,026825	0,026825	0,026825	0,026825	0,02795(39)	0,026825	0,02569(35)	0,026825	0,026825
$\Delta_J \times 10^4$	0,0080394	0,0080394	0,008038(90)	0,0080394	0,00791747(57)	0,0080394	0,007950(88)	0,0080394	0,00825954(28)
$\delta_K \times 10^4$	0,038845	0,038845	0,038845	0,038845	0,038631(34)	0,038845	0,038845	0,038845	0,038845
$\delta_J \times 10^4$	0,00214769	0,00214769	0,002025(61)	0,00214769	0,00207162(36)	0,00214769	0,002337(59)	0,00214769	0,00225813(16)
$H_K \times 10^8$	0,08354	0,08354	0,08354	0,08354	0,08354	0,08354	0,08354	0,08354	0,08354
$H_{KJ} \times 10^8$	-0,01244	-0,01244	-0,01244	-0,01244	-0,01244	-0,01244	-0,01244	-0,01244	-0,01244
$H_{JK} \times 10^8$	0,004030	0,004030	0,004030	0,004030	0,004030	0,004030	0,004030	0,004030	0,004030
$H_J \times 10^8$	0,00008339	0,00008339	0,00008339	0,00008339	0,00008339	0,00008339	0,00008339	0,00008339	0,00008339
$h_K \times 10^8$	0,06732	0,06732	0,06732	0,06732	0,06732	0,06732	0,06732	0,06732	0,06732
$h_{JK} \times 10^8$	0,002895	0,002895	0,002895	0,002895	0,002895	0,002895	0,002895	0,002895	0,002895
$h_J \times 10^8$	0,00004948	0,00004948	0,00004948	0,00004948	0,00004948	0,00004948	0,00004948	0,00004948	0,00004948
$L_K \times 10^{12}$	-0,02792	-0,02792	-0,02792	-0,02792	-0,02792	-0,02792	-0,02792	-0,02792	-0,02792
$L_{JK} \times 10^{12}$	-0,0005615	-0,0005615	-0,0005615	-0,0005615	-0,0005615	-0,0005615	-0,0005615	-0,0005615	-0,0005615
$L_J \times 10^{12}$	-0,00000430	-0,00000430	-0,00000430	-0,00000430	-0,00000430	-0,00000430	-0,00000430	-0,00000430	-0,00000430

<sup>a</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительный интервал.

<sup>b</sup> Воспроизведено из столбца 4 таблицы 2.

<sup>c</sup> Оценено теоретически (подробности см. в тексте).

Таблица 2.8. Параметры резонансных взаимодействий Кориолиса для колебательных состояний  $(v_4 = 1, A_u)$ ,  $(v_7 = 1, B_{1u})$ ,  $(v_{10} = 1, B_{2u})$  и  $(v_{12} = 1, B_{3u})$  молекулы  $C_2D_4$  (в  $см^{-1}$ ).

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{4,7}C_K^1 \times 10^4$	-0,7987(55)	${}^{4,7}C_J^1 \times 10^6$	0,446(22)	${}^{4,7}C_{KJ}^1 \times 10^7$	0,2132(17)
${}^{4,7}C^2 \times 10^2$	0,30763(26)	${}^{4,7}C_K^2 \times 10^5$	-0,2137(24)	${}^{4,7}C_J^2 \times 10^6$	-0,299(20)
${}^{4,7}C_{KK}^2 \times 10^9$	0,671(22)	${}^{4,7}C_{KJ}^2 \times 10^9$	-0,2839(57)	${}^{4,7}C_{KKJ}^2 \times 10^{13}$	-0,432(48)
-----					
$(2B\zeta^x)^{4,10}$	-1,34	${}^{4,10}C_J^1 \times 10^5$	0,709(82)	${}^{4,10}C_{KJ}^1 \times 10^7$	-0,3578(28)
${}^{4,10}C_{JJ}^1 \times 10^8$	-0,1976(41)	${}^{4,10}C_K^1 \times 10^{11}$	0,2540(52)	${}^{4,10}C_{JJJ}^1 \times 10^{12}$	0,4396(98)
${}^{4,10}C^2 \times 10^2$	-0,2536(10)	${}^{4,10}C_K^2 \times 10^5$	-0,1172(30)	${}^{4,10}C_J^2 \times 10^5$	-0,1514(18)
-----					
$(2A\zeta^z)^{4,12}$	-2,98	${}^{4,12}C_{KK}^1 \times 10^8$	-0,511(14)	${}^{4,12}C^2 \times 10^2$	0,13267(46)
${}^{4,12}C_K^2 \times 10^5$	-0,1155(35)				
-----					
$(2A\zeta^z)^{7,10}$	-2,01	${}^{7,10}C_J^1 \times 10^4$	0,143(13)	${}^{7,10}C_{KK}^1 \times 10^8$	-0,6944(83)
${}^{7,10}C_{KJ}^1 \times 10^8$	0,6471(88)	${}^{7,10}C_K^2 \times 10^6$	-0,864(13)	${}^{7,10}C_{KJ}^2 \times 10^9$	-0,1414(14)
-----					
$(2B\zeta^x)^{7,12}$	-1,23	${}^{7,12}C^2$	0,013076(22)		
-----					
$(2C\zeta^y)^{10,12}$	-0,023	${}^{10,12}C_K^1 \times 10^4$	0,483(41)	${}^{10,12}C_J^1 \times 10^5$	0,232(32)
${}^{10,12}C_K^2 \times 10^5$	0,1266(39)	${}^{10,12}C_J^2 \times 10^6$	0,287(18)	${}^{10,12}C_{KK}^2 \times 10^9$	-0,853(32)
${}^{10,12}C_{KJ}^2 \times 10^{10}$	0,637(97)				

## Глава 3

## Исследование спектров высокого разрешения молекул

 $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ )

В настоящей главе приводятся результаты исследования спектров высокого разрешения сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ . Исследованный диапазон был разбит на 2 области:  $5650\text{-}6650\text{ см}^{-1}$  и  $4500\text{-}5000\text{ см}^{-1}$ . В диапазоне  $5650\text{-}6650\text{ см}^{-1}$  [59–63], была решена энергетическая задача для второй гексады трёх изотопологов  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ), кроме этого, был выполнен анализ интенсивностей линий полосы  $5\nu_2$ . А в диапазоне  $4500\text{-}5000\text{ см}^{-1}$  [64–68], где расположена полоса  $4\nu_2$ , была решена не только энергетическая задача для двух изотопологов  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32$  и  $34$ ), а также были исследованы абсолютные интенсивности спектральных линий поглощения для изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Для удобства восприятия, в отдельных параграфах описаны исследуемые диапазоны. Помимо результатов анализа спектров в первых двух параграфах были вынесены общая теоретическая информация о молекуле  $\text{H}_2\text{S}$  (симметрии, колебательных модах, правилах отбора и т.д.) и детали эксперимента регистрации спектров молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  на Фурье-спектрометрах.

**3.1. Основные свойства молекулы типа асимметричного волчка,  $\text{H}_2\text{S}$** 

Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  является нелинейной трёхатомной молекулой с параметром асимметрии  $k \simeq 0,532$ . Группа симметрии этой молекулы изоморфна точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , поэтому колебательные и вращательные операторы и волновые функции должны классифицироваться по неприводимым представлениям этой группы (см. таблицу 3.1).  $\text{H}_2\text{S}$  имеет три нормальных колебания:  $q_\lambda \in A_1$ ,  $\lambda = 1, 2$ , и  $q_3 \in B_1$ . Как следствие, два типа полос разрешены в спектрах поглощения: полосы параллельного типа ( $A_1$ ), которые соответствуют колебательным переходам  $(\nu_{A_1}) \leftarrow (\nu_{gr.})$ , и полосы перпендикулярного типа ( $B_1$ ), которые соответствуют колебательным переходам  $(\nu_{B_1}) \leftarrow (\nu_{gr.})$ . Правила отбора для переходов в параллельных полосах при этом имеют следующий вид:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm(2n + 1); \Delta K_c = \pm(2m + 1). \quad (3.1.1)$$

Правила отбора для переходов в перпендикулярных полосах:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 2n; \Delta K_c = \pm(2m + 1), \quad (3.1.2)$$

где  $n, m = 0, 1, 2, \dots$ . Из этого следует, что исследуемые полосы  $4\nu_2, 2\nu_1 + \nu_2, \nu_2 + 2\nu_3, \nu_1 + 3\nu_2, 5\nu_2$  являются полосами  $A_1$ -типа, и, следовательно, правила отбора для них описываются уравнением (3.1.1) и исследуемые полосы  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  и  $3\nu_2 + \nu_3$  являются полосами  $B_1$ -типа и правила отбора для них описываются уравнением (3.1.2)

Таблица 3.1. Типы симметрии и характеры неприводимых представлений группы  $C_{2v}$ .

Представление	$E$	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$C_2(x)$	Вращ.	Колеб.
1	2	3	4	5	6	7
$A_1$	1	1	1	1		$q_1, q_2$
$A_2$	1	-1	-1	1	$J_x, k_{zx}$	
$B_1$	1	-1	1	-1	$J_y, k_{zy}$	$q_3$
$B_2$	1	1	-1	-1	$J_z, k_{zz}$	

### 3.2. Детали эксперимента при регистрации инфракрасных спектров молекул $H_2^M S$ ( $M = 32, 33$ и $34$ )

Четыре спектра сероводорода  $H_2S$  (образец был изготовлен в Merck/Sigma-Aldrich; заявленная чистота 99,5%), содержащего серу в естественной концентрации ( $^{32}S, ^{33}S$  и  $^{34}S$  составляет 94,93%, 0,76% и 4,29%, [69]), были зарегистрированы с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker IFS-125HR в инфракрасной лаборатории Технического университета Брауншвейга. Высокое отношение сигнал/шум в результате большого числа сканирований в эксперименте позволило получить пригодные для использования данные не только для изотопологов  $H_2^{32}S, H_2^{34}S$ , но и для изотополога  $H_2^{33}S$  с меньшей концентрацией.

Две оптические многолучевые ячейки Уайта, изготовленные из нержавеющей стали, использовались в эксперименте при давлении образца от 400 до 2000 Па. Одна ячейка с базовой длиной 1 м работала при длине оптического пути 4 и 24 м. Другая ячейка с базовой длиной 2,4 м и максимальной длиной оптического пути 200 м использовалась здесь на длине пути 163,2 и 182,4 м (68 и 76 путей). Для регистрации спектров использовались вольфрамовый источник ИК-излучения, окна из CsI и KBr, светоделитель из  $CaF_2$ , а также полупроводниковый детектор InSb. Номинальное разрешение составляло 0,005 и 0,010  $cm^{-1}$ , что привело к инструментальной ширине линии 0,0034 и 0,0068  $cm^{-1}$  в сочетании с самоподизацией (Voxcap). В таблице 3.2 представлен обзор экспериментальных деталей.

Спектры пропускания рассчитывались путём деления спектров высокого разрешения на

фоновый спектр более низкого разрешения  $0,1 \text{ см}^{-1}$ , который получился путём усреднения 200 сканирований. Для определения положения линии поглощение должно быть не выше  $0,7$ , чтобы избежать эффектов насыщения.

Таблица 3.2. Экспериментальные условия регистрации инфракрасных спектров молекулы  $\text{H}_2\text{S}$ .

Спектр	I	II	III	IV
Диапазон / $\text{см}^{-1}$	3400-10400	3400-10400	3400-10000	3400-10400
Разрешение / $\text{см}^{-1}$	0,005	0,005	0,010	0,005
Число сканирований	1620	1160	4000	1220
Детектор	$\text{CaF}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{CaF}_2$
Светоделитель	InSb	InSb	InSb	InSb
Опт. длина пути / м	24	182,4	163,2	4
Апертура / мм	1,15	1,15	1,5	1,15
Температура / $^\circ\text{C}$	$23,8 \pm 0,5$	$23,2 \pm 0,5$	$20,1 \pm 0,5$	$23,6 \pm 0,5$
Давление / Па	500	500	2000	400
Калибр. Газ	OCS	OCS	OCS	OCS

Температура контролировалась термометром Ahlborn Almemo 2590 с сопротивлением PT100 и поддерживалась в диапазоне  $20,1 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (спектр III, измеренный зимой), а также  $23,8 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $23,2 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $23,6 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  (спектры I, II и IV, измеренные летом) во время регистрации спектры. Для контроля давления использовались каскад из трёх ёмкостных датчиков Pfeiffer CMR (спектр III) и каскад из трёх датчиков абсолютного давления MKS Baratron (спектры I, II и IV). Измеряемое давление трёх датчиков достигает  $10^3$ ,  $10^4$  и  $10^5$  Па соответственно. Летом 2017 года инфракрасный Фурье-спектрометр был идеально настроен компанией Bruker во время повторной установки в Брауншвейге. Экспериментальные спектры калибровались на месте с помощью OCS и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые в небольшом количестве были включены в образец.

### 3.3. Исследование второй гексады молекулы $\text{H}_2^M\text{S}$ ( $M = 32, 33$ и $34$ )

Природное содержание изотопов серы  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  и  $^{34}\text{S}$  составляет 94,93%, 0,76% и 4,29% соответственно [69]. Поэтому линии изотопологов  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  намного слабее, чем линии изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и их трудно выделить из плотного спектра изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Более того, сильные резонансные взаимодействия усложняют спектры. Без предсказания положения

линий для менее распространённых изотопологов трудно правильно интерпретировать переходы. Поэтому важно иметь точные предсказанные значения для спектроскопических параметров изотопологов  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ .

Для оценки главных спектроскопических параметров молекул  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 33$  и  $34$ ) были использованы результаты общей колебательно-вращательной теории, теории операторных возмущений и теории изотопозамещения, которые описаны в Главе 1. В этом случае,

- 1) невозмущённые колебательные энергии  $E_{v_1v_2v_3}$  и  $E'_{v_1v_2v_3}$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и изотопозамещённой модификации  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  можно записать как

$$E_{v_1v_2v_3} = \sum_{\lambda} \tilde{\omega}_{\lambda} v_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} x_{\lambda\mu} v_{\lambda} v_{\mu} \quad (3.3.1)$$

и

$$E'_{v_1v_2v_3} = \sum_{\lambda} \tilde{\omega}'_{\lambda} v_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} x'_{\lambda\mu} v_{\lambda} v_{\mu}; \quad (3.3.2)$$

- 2) из-за малого значения отношения  $|(M'_0 - M_0)/M'_0|$  масс ядер  $M_0$  и  $M'_0$  до и после изотопного замещения можно сделать вывод, что значения  $\tilde{\omega}_{\lambda}$  изменяются незначительно при изотопном замещении, а значения ангармонических коэффициентов  $x_{\lambda\mu}$  и  $x'_{\lambda\mu}$  очень близки друг к другу:  $x_{\lambda\mu} \simeq x'_{\lambda\mu}$ . При этом изменение невозмущённых колебательных энергий  $E'_{v_1v_2v_3} - E_{v_1v_2v_3}$  можно оценить как

$$E'_{v_1v_2v_3} - E_{v_1v_2v_3} = \sum_{\lambda} (\tilde{\omega}'_{\lambda} - \tilde{\omega}_{\lambda}) v_{\lambda}; \quad (3.3.3)$$

- 3) три значения  $(\tilde{\omega}'_{\lambda} - \tilde{\omega}_{\lambda})$ , которые представлены в формуле (3.3.3) могут быть численно получены из известных значений невозмущённых колебательных энергий состояний (100), (010) и (001) молекул  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  из работ [70–72]. Можно получить:  $(\tilde{\omega}'_1 - \tilde{\omega}_1) = -2,046 \text{ см}^{-1}$ ,  $(\tilde{\omega}'_2 - \tilde{\omega}_2) = -1,073 \text{ см}^{-1}$  и  $(\tilde{\omega}'_3 - \tilde{\omega}_3) = -2,134 \text{ см}^{-1}$ . Использование этих трёх значений в формуле (3.3.3) позволяет оценить значения невозмущённых колебательных энергий для различных колебательных состояний. С помощью этого соотношения были оценены значения невозмущённых энергий для четырёх колебательных состояний (020), (030), (110) и (011). Результаты показаны в столбце 2 таблицы 3.3. В столбце 3 этой таблицы представлены соответствующие экспериментальные значения из работ [70, 71]. Видно хорошее соответствие обоих наборов данных;

- 4) аналогичные соотношения можно записать и для других спектроскопических параметров эффективного гамильтониана, а именно:

$$P'_{v_1v_2v_3} = P_{v_1v_2v_3} + (P'_{100} - P_{100}) v_1 + (P'_{010} - P_{010}) v_2 + (P'_{001} - P_{001}) v_3, \quad (3.3.4)$$

где  $P_{v_1v_2v_3}$  или  $P'_{v_1v_2v_3}$  - это один из спектроскопических параметров  $A, B, C, \Delta_K, \Delta_{JK}$  и т.д. основной или изотопозамещённой модификации молекулы. Зная значения соответствующих параметров изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и параметров, полученных из значений соответствующих параметров колебательных состояний (100), (010) и (001) (в нашем случае из экспериментальных данных из работ [70–72]), можно предсказать значения спектроскопических параметров  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  с высокой точностью. Результаты таких предсказаний приведены в столбцах 4, 6, 8 таблицы 3.3. Для сравнения в столбцах 5, 7, 9 этой таблицы показаны соответствующие экспериментальные значения;

- 5) приведенные выше формулы (3.3.3) и (3.3.4) затем были использованы для оценки начальных значений спектроскопических параметров (от  $E$  до  $h_J$ ) шести колебательных состояний второй гексады молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  на основе соответствующих значений молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  из таблицы 3.8 данной работы. Значения параметров более высокого порядка (начиная с  $L_K$ ) были зафиксированы значениями соответствующих параметров молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ ;
- 6) начальные значения параметров  $E, A, B, C, \dots, h_J$  молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  были оценены как средние значения соответствующих параметров молекул  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ . Значения параметров более высокого порядка также были зафиксированы значениями соответствующих параметров молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ .

Обзорные спектры I (чёрный) и III (оранжевый) представлены на рисунке 3.1 (условия эксперимента см. в таблице 3.2). Видны четко выраженные  $P$ –,  $Q$ – и  $R$ –ветви самой сильной полосы  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ , которая полностью перекрывает полосы  $2\nu_1 + \nu_2$  и  $\nu_2 + 2\nu_3$ . Полосы  $\nu_1 + 3\nu_2$ ,  $3\nu_2 + \nu_3$  и  $5\nu_2$  очень слабы в спектре I, но отчетливо видны в более сильном спектре III. Чтобы проиллюстрировать качество экспериментальных данных, верхние части рисунков 3.2 и 3.3 показывают небольшие части спектра высокого разрешения III в районе полос  $\nu_1 + 3\nu_2/3\nu_2 + \nu_3$  и  $5\nu_2$ .

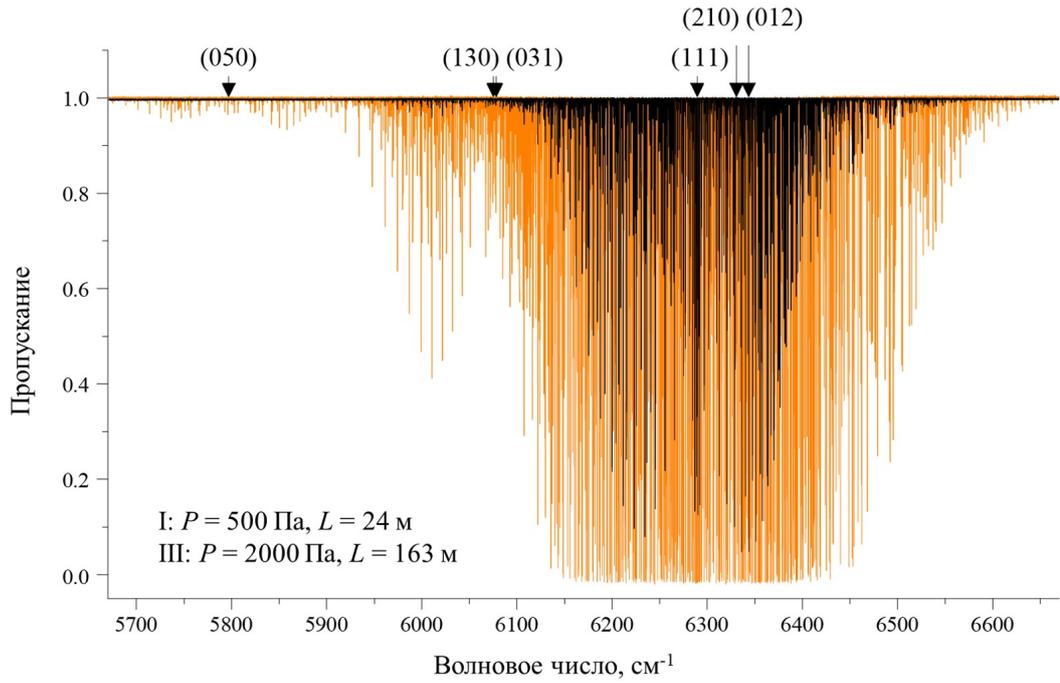


Рисунок 3.1. Обзорные спектры I (чёрный) и III (оранжевый) молекулы  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 33$  и  $34$ ) в диапазоне  $5650\text{--}6650\text{ см}^{-1}$  (условия эксперимента приведены в таблице 3.2).

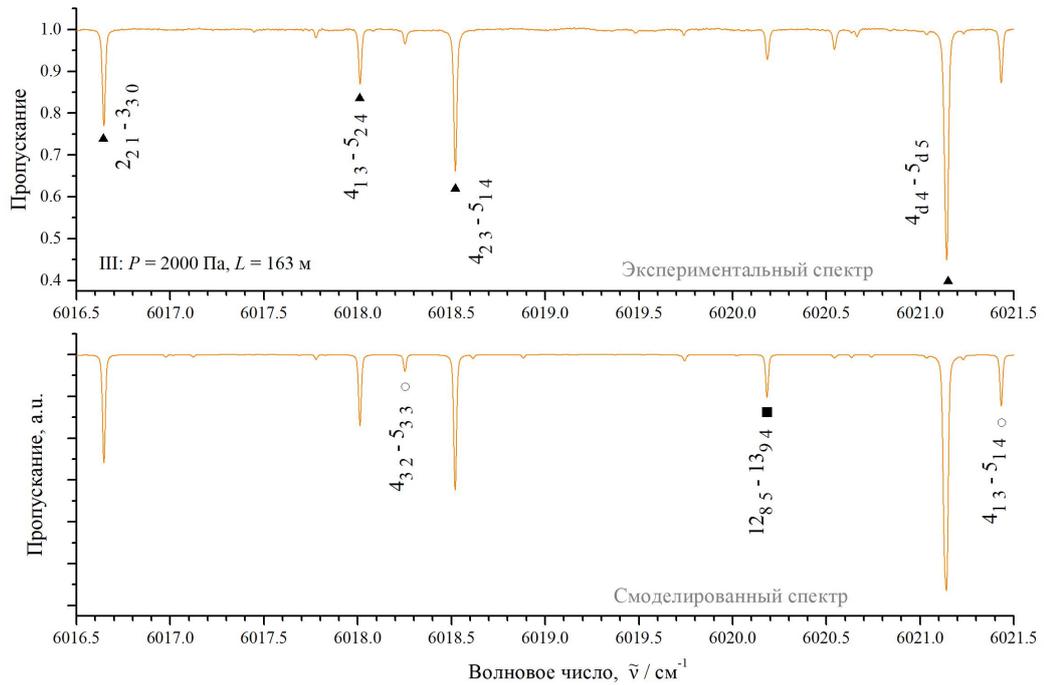


Рисунок 3.2. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения III (верхняя часть) и смоделированного спектра (нижняя часть) в районе  $P$ -ветви полос  $\nu_1 + 3\nu_2$  и  $3\nu_2 + \nu_3$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Линии, принадлежащие полосам  $\nu_1 + 3\nu_2$ ,  $3\nu_2 + \nu_3$  и  $2\nu_1 + \nu_2$ , отмечены темными треугольниками, окружностями и темными квадратами.

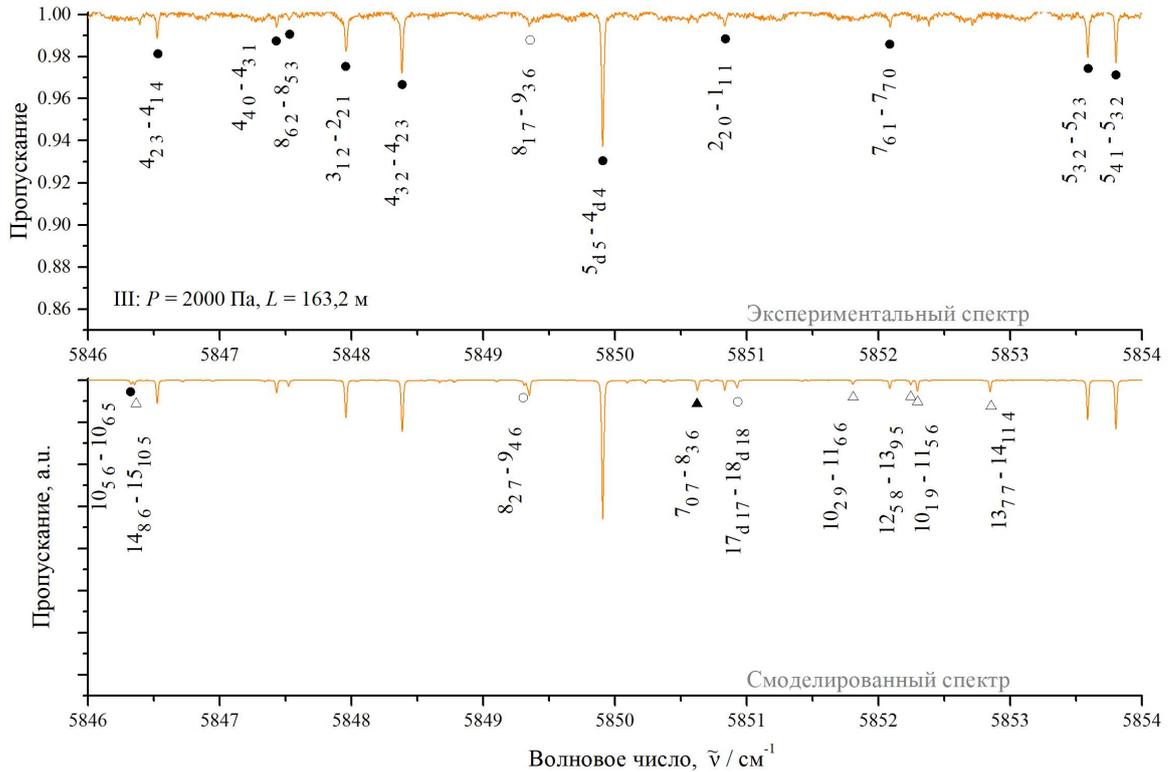


Рисунок 3.3. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения III (верхняя часть) и смоделированного спектра (нижняя часть) в районе  $Q$ -ветви полос  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Линии, принадлежащие полосам  $5\nu_2$  и  $3\nu_2 + \nu_3$ , отмечены темными кругами и окружностями. Линии, принадлежащие полосам  $\nu_1 + 3\nu_2$  и  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ , отмечены темными и светлыми треугольниками.

### 3.3.1. Изотополог $\text{H}_2^{32}\text{S}$

Интерпретация спектров производилась методом комбинационных разностей. Необходимые для анализа вращательные энергии основного колебательного состояния были рассчитаны с параметрами из работы [73]. В результате анализа были найдены 2452 перехода (что примерно в 1,4 раза больше, чем в последних исследованиях, см., например, [21]) с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{max.} = 18/19/13/14/14/11$  и  $K_a^{max.} = 10/11/8/11/7/5$  для полос  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ,  $2\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_1 + 3\nu_2$ ,  $3\nu_2 + \nu_3$ ,  $5\nu_2$  и  $\nu_2 + 2\nu_3$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (для сравнения с результатами работы [21] см. статистическую информацию в таблице 3.4). Полный список найденных переходов представлен в приложениях к опубликованной статье [59].

Найденные переходы использовались для определения значений верхних колебательно-вращательных энергий колебательных состояний (210), (111), (130), (013), (050) и (012) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Были определены 721 энергия (подробности см. в таблице 3.4), которые представлены в столбцах 2, 5, 8 таблицы 3.5, столбцах 2, 5 таблицы 3.6 и столбце 3 таблицы 3.7. В столбцах 3, 6, 9 таблиц 3.5 и 3.6 показаны экспериментальные погрешности  $\Delta$ , полученные из

переходов на один и тот же верхний уровень.  $\Delta$  отсутствует, если верхняя энергия была определена из единственного найденного перехода. Данные из столбцов 2, 5, 8 таблиц 3.5 и 3.6 (столбец 3 таблицы 3.7) затем были использованы в решении обратной спектроскопической задачи с помощью модели эффективного гамильтониана, которая учитывает резонансные взаимодействия между различными колебательными состояниями. Результаты решения обратной спектроскопической задачи показаны в столбцах 2-7 таблицы 3.8 и в таблице 3.9 (значения в скобках представляют собой  $1\sigma$  доверительные интервалы).

Некоторые параметры, представленные в таблице 3.8 (см., например, параметры  $H_{KJ}$ ,  $H_{JK}$ ,  $h_{JK}$  состояний (210), (012), (111) и параметры  $H_{KJ}$ ,  $H_{JK}$ ,  $H_J$ ,  $h_{JK}$  состояний (130) и (031)) варьировались особым образом, а именно, были равны друг к другу для трёх состояний (210), (012), (111) и для двух состояний (130), (031). Причина такого подхода заключается в том, что отдельное изменение таких параметров приводит к нестабильным результатам, а, с общей точки зрения (см., например, [29, 74]), их значения должны быть близкими друг к другу.

Полученный набор из 172 параметров эффективного гамильтониана, воспроизводит экспериментальные данные (2452 перехода, 721 колебательно-вращательная энергия) со среднеквадратичным отклонением  $d_{\text{rms}} = 7,1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (подробнее см. статистическую информацию в таблице 3.4). Для иллюстрации качества полученного результата в столбцах 4, 7, 10 таблиц 3.5-3.7 показаны разности  $\delta$  между “экспериментальными” значениями энергий и соответствующими значениями, рассчитанными с параметрами из таблиц 3.8 и 3.9. В первой части слева рисунка 3.4 показаны (“экспериментальные” - рассчитанные) значения колебательно-вращательных энергий и статистика процедуры варьирования для колебательных состояний (210), (111), (012), (130), (031) и (050) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . В нижней части рисунков 3.2 и 3.3 показаны смоделированные спектры, построенные на основе параметров из таблиц 3.8 и 3.9, в соответствующих спектральных диапазонах. Для расчёта относительных интенсивностей линий использовались по одному главному параметру эффективного дипольного момента для каждой полосы (т.е. шесть различных параметров эффективного дипольного момента) и профиль Фойгта. Параметр дипольного момента самой сильной полосы  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  оценен по сильным переходам. После этого главные параметры дипольного момента полос  $2\nu_1 + \nu_2/\nu_2 + 2\nu_3$ ,  $\nu_1 + 3\nu_2/3\nu_2 + \nu_3$  и  $5\nu_2$  были оценены. Естественно, качество такого описания визуально ухудшается с увеличением значений квантовых чисел  $J$  и  $K_a$  (см., например, линии  $12_{85} - 13_{94}$  в экспериментальном и смоделированном спектрах на рисунке 3.2). Тем не менее смоделированный спектр хорошо описывает соответствующий экспериментальный спектр.

### 3.3.2. Изотополог $\text{H}_2^{34}\text{S}$

Переходы в изотопологе  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ , значительно слабее, чем соответствующие переходы в изотопологе  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ , из-за более низкого природного содержания. По этой причине удалось найти всего 534 перехода с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{max.} = 16$  и  $K_a^{max.} = 9$  для полос  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  и  $2\nu_1 + \nu_2$ . Поиск переходов выполнен на основе метода комбинационных разностей, а необходимые для анализа параметры основного состояния взяты из работы [73]. Полный список найденных переходов представлен в приложениях к опубликованной статье [59].

197 верхних энергий состояний (111) и (210) были определены из 534 найденных переходов (они представлены вместе с их экспериментальными погрешностями в столбцах 2–3 и 5–6 таблицы 3.10) и затем были использованы в решении обратной спектроскопической задачи с помощью модели эффективного гамильтониана, которая учитывает резонансные взаимодействия между различными колебательными состояниями. Начальные значения параметров молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  были посчитаны, как описано выше. Набор из 35 параметров, полученных из процедуры варьирования, представлен в столбцах 2-7 таблицы 3.11 и в таблице 3.12 вместе с  $1\sigma$  доверительными интервалами в скобках.

Следует отметить, что здесь фиксировалось большинство спектроскопических параметров (как в диагональных, так и в резонансных блоках). Причина заключается в следующем: варьирование любого из фиксированных параметров выглядит неразумной процедурой из-за больших значений их соответствующих доверительных интервалов (доверительные интервалы сопоставимы или даже превышают значения самих параметров). В такой ситуации можно просто предложить приравнять значения соответствующих параметров нулю. Однако, с физической точки зрения более корректно фиксировать значения таких параметров равными значениям соответствующих параметров изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ .

Теперь сравним набор спектроскопических параметров, полученных в данной работе, с соответствующими результатами работ [21, 24]. Значения колебательной энергии, вращательных постоянных и параметров центробежного искажения колебательного состояния (111) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  из работы [24] близки к значениям соответствующих параметров данной работы (то же самое можно сказать о параметрах колебательного состояния (111) молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ ). Значения колебательных энергий, вращательных постоянных и параметров центробежного искажения колебательных состояний (210) и (012) в работе [24] и в данной работе несколько различаются. Однако это обстоятельство не следует рассматривать как противоречие, поскольку значения параметров взаимодействия Дарлинг-Деннисона сильно различаются в

двух обсуждаемых исследованиях. Если учесть это и пересчитать значения параметров из одного исследования в другое, то можно увидеть, что параметры двух исследований не сильно отличаются. Трудно ожидать полного совпадения двух наборов параметров, поскольку наборы исходных данных в обсуждаемых двух исследованиях различны. Аналогичное сравнение полученных результатов также показывает отсутствие физического расхождения между наборами спектроскопических параметров из работы [21] и данного исследования: разница в значениях параметров является простым следствием разницы в значениях используемых параметров Дарлинга-Деннисона и Ферми.

### 3.3.3. Изотополог $\text{H}_2^{33}\text{S}$

Из-за низкого природного содержания, удалось найти всего 177 переходов с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{max.} = 12$  и  $K_a^{max.} = 8$  для полосы  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  в спектре III. Полный список найденных переходов представлен в приложениях к опубликованной статье [59]. Это позволило получить 70 значений колебательно-вращательных энергий (см. таблицу 3.13) для колебательного состояния (111), которые, в свою очередь, использовались в качестве исходных данных в процедуре варьирования для определения параметров эффективного гамильтониана. Начальные значения параметров молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  были приняты как средние значения соответствующих параметров молекул  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  в соответствии с теорией изотопозамещения [21]. Результаты процедуры варьирования показаны в столбцах 2-7 таблицы 3.14 и в таблице 3.15. Четырнадцать параметров позволяют воспроизвести начальные 70 верхних значений верхних энергий (177 переходов) с  $d_{\text{rms}} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (причина фиксирования других спектроскопических параметров обсуждалась в подразделе 3.3.2 и мы не будем повторять её здесь). В третьей части слева рисунка 3.4 показаны “экспериментальные” - рассчитанные значения колебательно-вращательных энергий и статистика процедуры варьирования молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$ , а в четвертой части слева рисунка 3.4 показаны колебательно-вращательные разности самой сильной полосы  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  для трёх изотопологов  $\text{H}_2\text{S}$ .

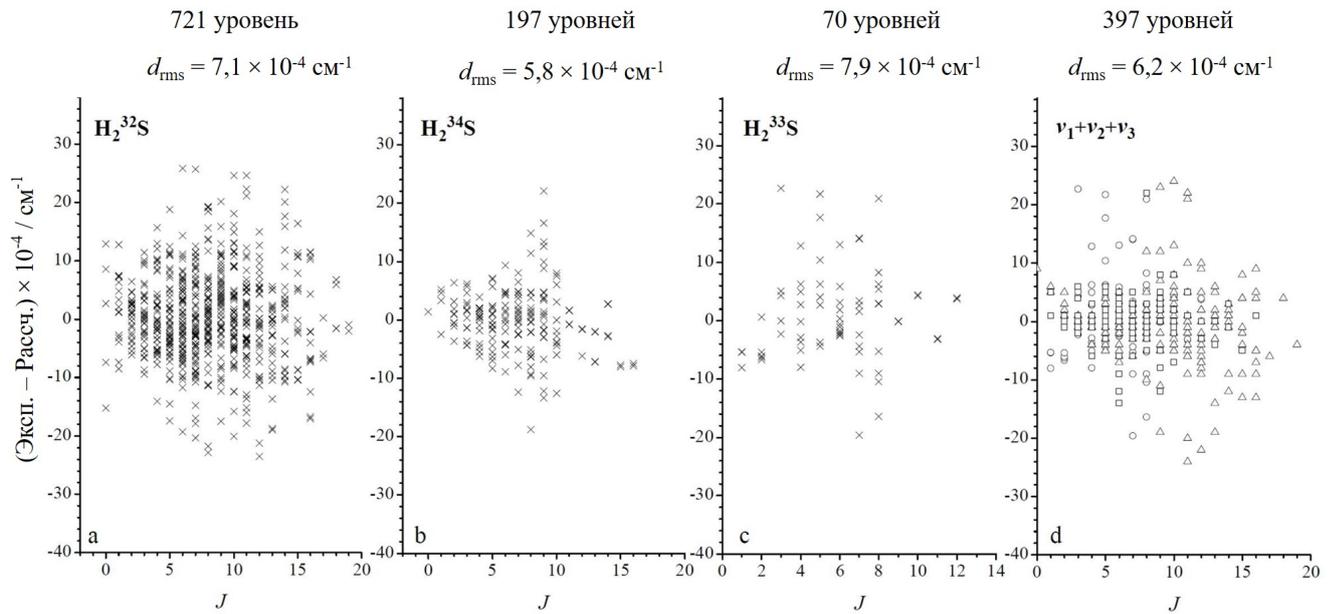


Рисунок 3.4. “экспериментальные” - рассчитанные значения колебательно-вращательных энергий и статистика фитинга для колебательных состояний второй гексады молекул  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ ,  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{33}\text{S}$ . Четвертая часть показывает соответствующую информацию для наиболее сильной полосы  $\nu_1+\nu_2+\nu_3$  трёх изотопологов:  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ ,  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  отмечены треугольниками, квадратами и окружностями, соответственно.

Таблица 3.3. Теоретически предсказанные и экспериментальные значения главных спектроскопических параметров некоторых колебательных состояний  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a)</sup>.

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	$E$		$A$		$B$		$C$	
	Предс.	Эксп.	Предс.	Эксп.	Предс.	Эксп.	Предс.	Эксп.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
(1 0 0)		-2,046		$-3,6 \times 10^{-2}$		$2,4 \times 10^{-4}$		$-7,4 \times 10^{-3}$
(0 1 0)		-1,073		$-3,7 \times 10^{-2}$		$-5,6 \times 10^{-4}$		$-7,5 \times 10^{-3}$
(0 0 1)		-2,134		$-3,4 \times 10^{-2}$		$-8,8 \times 10^{-4}$		$-7,5 \times 10^{-3}$
(0 2 0) <sup>b)</sup>	2351,82	2351,84	11,040	11,075	9,445	9,445	4,593	4,600
(0 3 0) <sup>c)</sup>	3510,57	3510,63	11,428	11,499	9,685	9,685	4,525	4,541
(1 1 0) <sup>c)</sup>	3776,05	3776,09	10,483	10,518	9,101	9,102	4,584	4,592
(0 1 1) <sup>c)</sup>	3786,06	3785,90	10,418	10,454	9,147	9,147	4,598	4,606
(0 5 0) <sup>d)</sup>	5791,87	5791,87	12,330	12,330	10,229	10,229	4,385	4,385
(1 3 0) <sup>d)</sup>	6069,32	6069,32	11,212	11,212	9,561	9,561	4,440	4,440
(0 3 1) <sup>d)</sup>	6072,04	6072,04	11,131	11,131	9,610	9,610	4,468	4,468
(1 1 1) <sup>d)</sup>	6283,72	6283,96	10,224	10,297	9,019	9,018	4,523	4,538
(2 1 0) <sup>d)</sup>	6325,05	6325,55	10,137	10,213	9,059	9,023	4,603	4,584
(0 1 2) <sup>d)</sup>	6337,56	6337,56	10,321	10,439	8,975	8,989	4,437	4,469

<sup>a)</sup> В первых трёх строках представлены значения соответствующих разностей от уравнений (3.3.3) и (3.3.4), которые были рассчитаны на основе «экспериментальных» значений параметров из работ [70] и [72].

<sup>b)</sup> Экспериментальные значения параметров взяты из работы [70].

<sup>c)</sup> Экспериментальные значения параметров взяты из работы [71].

<sup>d)</sup> Экспериментальные значения параметров взяты из таблицы 3.8 данной работы.

Таблица 3.4. Статистическая информация о полосах второй гексады молекулы  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 33, 34$ ).

Полоса	Центр/ $\text{см}^{-1}$	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$	$N_t^a)$	$N_e^b)$	$m_1^c)$	$m_2^c)$	$m_3^c)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{H}_2^{32}\text{S}$								
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^d)$	6289,1739	19	11	876	216	64,4	19,0	16,6
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^e)$	6289,1741	18	9	709	165	34,3	20,2	45,5
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^f)$	6289,1738	18	10	950 <sup>g)</sup>	185	62,1 <sup>h)</sup>	19,0 <sup>h)</sup>	18,9 <sup>h)</sup>
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^i)$	6289,1735	8	7		60			
$2\nu_1 + \nu_2^d)$	6288,1465	18	10	710	194	62,9	18,6	18,5
$2\nu_1 + \nu_2^e)$	6288,1456	18	9	579	152	31,6	14,5	53,9
$2\nu_1 + \nu_2^f)$	6288,1428	17	10		153			
$2\nu_1 + \nu_2^i)$	6288,1462	8	7		67			
$\nu_2 + 2\nu_3^d)$	6385,3720	11	5	37	9	22,2	11,1	66,7
$\nu_2 + 2\nu_3^e)$	6385,1381	9	4	24	6	33,3	16,7	50,0
$\nu_2 + 2\nu_3^f)$	6388,73	10	5		5			
$\nu_2 + 2\nu_3^i)$								
$\nu_1 + 3\nu_2^d)$	6074,5814	13	8	331	108	59,3	22,2	18,5
$\nu_1 + 3\nu_2^e)$	6074,5824	13	8	196	79	17,7	17,7	64,6
$\nu_1 + 3\nu_2^f)$								
$\nu_1 + 3\nu_2^i)$	6074,5823	8	7		63			
$3\nu_2 + \nu_3^d)$	6077,5953	14	11	288	104	56,7	24,0	19,2
$3\nu_2 + \nu_3^e)$	6077,5942	11	9	158	69	30,4	13,1	56,5
$3\nu_2 + \nu_3^f)$								
$3\nu_2 + \nu_3^i)$	6077,5954	8	7		65			
$5\nu_2^d)$	5797,2335	14	7	210	90	43,3	18,9	37,8
$5\nu_2^e)$	5797,2372	13	4	57	34	26,5	14,7	58,8
$5\nu_2^f)$								
$5\nu_2^i)$	5797,235	12	5		65			
$d_{\text{rms}}^d)$	$7,1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$d_{\text{rms}}^e)$	$18,4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$d_{\text{rms}}^f)$	не представлена							
$\text{H}_2^{34}\text{S}$								
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^d)$	6283,9584	16	8	350	111	74,8	17,1	8,1
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3^f)$	6283,9572	12	7		76	90,4 <sup>h)</sup>	8,7 <sup>h)</sup>	0,9 <sup>h)</sup>
$2\nu_1 + \nu_2^d)$	6283,0124	12	9	184	86	72,1	11,6	16,3
$2\nu_1 + \nu_2^f)$	6283,0123	10	7		39			
$d_{\text{rms}}^d)$	$5,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							
$d_{\text{rms}}^f)$	не представлена							
$\text{H}_2^{33}\text{S}$								
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	6286,4841	12	8	177	70	62,9	14,3	22,8
$d_{\text{rms}}^d)$	$7,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$							

<sup>a)</sup>  $N_t$  – это число найденных переходов. <sup>b)</sup>  $N_e$  – это число верхних энергий. <sup>c)</sup> Здесь  $m_i = n_i/N_e \times 100\%$  ( $i = 1, 2, 3$ );  $n_1, n_2$ , and  $n_3$  – числа энергий верхнего состояния, для которых разности  $\delta = E^{exp} - E^{calc}$  удовлетворяют условиям  $\delta \leq 4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и  $\delta > 7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , соответственно. <sup>d)</sup> данная работа. <sup>e)</sup> из работы [21]. <sup>f)</sup> из работы [24]. <sup>g)</sup> 950 переходы в двух полосах  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  и  $2\nu_1 + \nu_2$ . <sup>h)</sup> Соответствует информации из работы [24] для всех трёх рассматриваемых полос:  $\delta \leq 50 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $50 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1} < \delta \leq 150 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и  $\delta > 150 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . <sup>i)</sup> из работы [25].

Таблица 3.5. Верхние энергии колебательных состояний (111), (210) и (050) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) *a*.

$J$	$K_a$	$K_c$	(111)	$\Delta$	$\delta$	(210)	$\Delta$	$\delta$	(050)	$\Delta$	$\delta$	(111)	$\Delta$	$\delta$	(210)	$\Delta$	$\delta$	(050)	$\Delta$	$\delta$
0	0	0	6289,1739	2	3	4	9	6288,1465	3	3	5797,2335	-15	10	5	7208,2937	2	-4	7206,2291	1	-14
1	0	1	6302,5737	1	5	6301,6571	1	0	5811,8828	1	-4	10	6	5	7208,4199	1	-2	7206,4438	3	-1
1	1	1	6304,0866	1	6	6303,1954	2	5	5814,1736	1	-3	10	6	4	7242,8481	4	8	7241,4947	4	-9
1	1	0	6308,5217	2	6	6307,4994	1	0	5819,9734	2	1	10	7	4	7252,6030	4	-5	7250,5200	2	1
2	0	2	6326,4476	1	2	6325,3767	1	1	5837,0929	6	-2	10	7	3	7267,9828	3	1	7266,6872	5	-5
2	1	2	6326,6681	1	5	6325,6104	1	1	5837,6759	2	0	10	8	3	7293,8161	2	-5	7292,9528	3	-6
2	1	1	6339,8779	1	3	6338,8991	1	-2	5855,0400	2	-3	10	8	2	7297,0341	2	-3	7296,1896	3	13
2	2	1	6344,1781	1	3	6343,2747	1	6	5861,8714	2	1	10	9	2	7336,7212	10	24	7336,1419	5	-4
2	2	0	6347,4780	1	1	6346,4797	1	4	5865,9225	1	-1	10	9	1	7337,0418	5	13	7336,6058	8	8
3	0	3	6358,8808	1	1	6357,8125	2	-1	5870,7276	2	3	10	10	1	7383,9850	4	4	7383,5749	4	0
3	1	3	6358,9029	2	1	6357,8377	1	0	5870,8329	3	10	10	10	0	7383,9901	-4	-4			
3	1	2	6383,9461	2	0	6382,2642	2	-2	5903,1190	3	-7	11	0	11	6943,7133	1	0	6942,1152	3	-3
3	2	2	6384,6152	1	1	6382,9935	0	0	5905,8150	6	5	11	1	11	6943,7133	1	0	6942,1152	3	-3
3	2	1	6395,8996	1	-1	6394,9041	2	-4	5920,0371	2	-2	11	1	10	7049,2996	4	-2	7047,8425	4	14
3	3	1	6404,3972	1	0	6403,5482	1	6	5933,4744	5	10	11	2	10	7049,2996	4	-2	7047,8425	4	14
3	3	0	6406,4852	1	0	6405,5464	3	2	5935,8146	2	2	11	2	9	7143,8381	16	-20	7142,3260	3	1
4	0	4	6400,3072	1	-1	6399,2089	1	-2	5913,0040	11	11	11	3	9	7143,8381	16	21	7142,3260	3	-2
4	1	4	6400,3090	3	1	6399,2109	2	-3	5913,0213	2	12	11	3	8	7227,2412	12	-24	7225,9891	5	-16
4	1	3	6435,4888	2	-4	6434,3873	2	-2	5960,0078	2	2	11	4	8	7227,2412	12	10	7225,9885	6	8
4	2	3	6435,6384	1	-1	6434,5559	2	0	5960,7028	2	0	11	4	7	7299,9187	1	0	7298,7515	9	-5
4	2	2	6458,0884	2	-4	6457,2190	2	-1	5989,7397	-5	11	5	7	7299,9020	4	-5	7298,7438	3	-6	
4	3	2	6462,0247	1	-1	6461,2997	2	0	5996,8012	4	0	11	5	6	7361,7543	4	-4	7360,5361	5	8
4	3	1	6470,9128	1	-4	6469,9176	1	-3	6007,3106	10	10	11	6	6	7361,7477	4	-9	7360,5854	4	-3
4	4	1	6484,7730	1	1	6484,0042	2	6	6028,9208	2	3	11	6	5	7409,5954	5	5	7409,3320	2	-8
4	4	0	6485,9173	2	0	6485,0783	3	0	6030,0788	-5	11	7	5	5	7413,6927	3	-6	7413,6959	2	-1
5	0	5	6450,7942	2	-2	6449,6550	3	1	5964,0825	21	10	11	7	4	7442,7231	4	22	7441,1650	2	1
5	1	5	6450,7942	2	-3	6449,6550	3	0	5964,0825	21	-17	11	8	4	7458,7439	3	1	7456,3738	1	3
5	1	4	6496,1530	2	-5	6495,0603	2	-2	6025,0036	2	0	11	8	3	7469,5655	4	-2	7468,2599	3	6
5	2	4	6496,1676	3	-4	6495,0787	2	-3	6025,1509	1	-6	11	9	3	7503,2075	4	-1	7549,0263	1	2
5	2	3	6530,8520	2	-3	6529,3185	2	-3	6069,9960	6	-2	11	10	2	7550,1039	5	-6	7549,6731	4	-5
5	3	3	6531,2810	1	-2	6529,8151	2	-2	6072,5269	3	-5	11	10	1	7057,4238	5	-6	7055,7097	2	-7
5	3	2	6551,0961	1	-5	6550,1445	2	-2	6096,9304	2	8	12	0	12	7057,4238	5	-6	7055,7097	2	-7
5	4	2	6558,9637	2	-2	6558,2657	2	0	6110,7044	4	7	12	1	12	7057,4238	5	-6	7055,7097	2	-7
5	4	1	6565,2937	2	-1	6564,3335	2	-3	6117,5417	7	16	12	1	11	7173,0026	2	2	7171,4370	3	7
5	5	1	6585,8448	2	4	6585,1306	2	3	6147,9908	3	-13	12	2	11	7173,0026	2	2	7171,4370	3	7
5	5	0	6510,3446	6	-1	6509,1540	4	-1	6148,5113	7	-8	12	2	10	7277,1849	3	-2	7275,7576	3	5
6	0	6	6510,3446	6	-1	6509,1540	4	-1	6023,9953	3	9	12	3	10	7277,1849	3	-2	7275,7576	3	5
6	1	6	6510,3446	6	-1	6509,1540	4	-1	6023,9950	3	1	12	3	9	7370,2722	4	-8	7368,9914	2	2
6	1	5	6565,7993	4	-6	6564,6707	5	0	6098,5845	3	9	12	4	9	7370,2722	4	9	7368,9914	2	0
6	2	5	6565,8006	2	-1	6564,6718	5	-3	6098,6132	4	-4	12	4	8	7452,7674	3	-9	7453,0231	2	-5
6	2	4	6610,6095	2	-4	6609,5416	2	-1	6157,9907	4	1	12	5	8	7452,7674	3	-9	7453,0231	2	-5
6	3	4	6610,6741	2	0	6609,6197	2	0	6158,6805	3	-1	12	5	7	7524,1696	2	-7	7523,0257	3	17
6	3	3	6642,6979	2	-5	6641,9717	2	1	6199,7238	6	16	12	6	7	7524,0973	4	2	7522,9769	2	-21

Табл. 3.5 (продолжение)

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	(111)		Δ	δ	Δ	δ	(050)		Δ	δ	Δ	δ	(210)		Δ	δ	(050)		Δ	δ	Δ	δ		
			2	3					4	5					6	7			8	9					10	
6	4	3	6645,8530	3	-2	6645,2886	1	1	6206,2325	4	-10	12	6	6	7584,8254	4	-5									
6	4	2	6662,2640	2	-1	6661,2462	2	-1	6225,1253	7	-1	12	7	6	7584,8575	3	5	7583,1589	2	-5						
6	5	2	6675,4864	1	0	6674,8341	2	0	6247,5236	6	2	12	7	5	7628,6259	4	0									
6	5	1	6679,5082	2	2	6678,6344	2	-4	6251,4115	4	0	12	8	5	7636,8511	4	-3	7636,9096	4	0						
6	6	1	6705,8156	2	5	6705,2686	2	-2	6290,2925	3	2	12	8	4	7659,4891	8	-22									
6	6	0	6706,0727	1	-7	6705,4530	2	-4	6290,5130	5	-9	12	9	3	7690,4567	3	10									
7	0	7	6578,9502	2	-6	6577,6991	2	-2	6092,7443	2	-4	12	10	2	7732,1665		-7									
7	1	7	6578,9502	2	-6	6577,6991	2	-2	6092,7443	2	-4	12	11	2	7782,0425	4	-4									
7	1	6	6644,4721	8	-1	6643,2949	4	1	6180,9427	5	7	13	0	13	7180,1103	1	1	7178,2670	2	-7	6690,5651	-10				
7	2	6	6644,4721	8	1	6643,2949	4	2	6180,9478	-3	3	13	1	13	7180,1103	1	2	7178,2670	2	-7	6690,5651	-10				
7	2	5	6699,3191	3	1	6698,2040	4	-3	6253,9916	2	-16	13	1	12	7305,6558	5	0	7303,9779	3	1						
7	3	5	6699,3239	5	0	6698,2129	3	-2	6254,1598	5	-13	13	2	12	7305,6558	5	0	7303,9799	3	1						
7	3	4	6742,4718	4	0	6742,4652	6	-7	6311,0068	-18		13	2	11	7419,5874	3	-3	7418,0614	3	-2						
7	4	4	6743,6357	3	0	6743,5623	3	-7	6313,2831	4	-15	13	3	11	7419,5874	3	-3	7418,0614	3	-2						
7	4	3	6772,8182	3	-3	6771,9140	4	4	6348,7121	7	-1	13	3	10	7522,2933	5	-1	7520,9082	4	-4						
7	5	3	6779,3687	2	-3	6778,7540	3	5				13	4	10	7522,2933	5	0	7520,9082	4	-6						
7	5	2	6791,9571	2	1	6790,9053	3	-1	6375,0384	9	-36	13	4	9	7614,0316	7	-14	7612,7859	3	-13						
7	6	2	6811,6123	2	-1	6811,0144	3	-4				13	5	9	7614,0316	7	5	7612,7859	3	-11						
7	6	1	6813,9026	5	0	6813,1600	4	0	6409,1144	6	1	13	5	8	7694,8837	3	-19	7693,7944	2	-8						
7	7	1	6846,2048	4	0	6845,7830	4	-8				13	6	8	7694,7607	4	-1									
7	7	0	6846,3240	4	3	6845,9235	3	-5	6455,3782	12	0	13	7	7	7765,2231	5	1									
8	0	8	6656,6030	3	-3	6655,2805	3	-2	6170,3286	1	-7	13	8	6	7825,0829	5	1									
8	1	8	6656,6030	3	-3	6655,2805	3	-2	6170,3286	1	-7	13	9	5	7877,5804	5	6									
8	1	7	6732,1702	2	-1	6730,9350	3	2	6272,1313	12	13	13	10	4	7927,3671	5	-3									
8	2	7	6732,1702	2	0	6730,9350	3	2	6272,1313	12	0	14	0	14	7311,7532	3	0	7309,7682	1	-4	6821,0266	24				
8	2	6	6796,9803	3	2	6795,8204	3	3				14	1	14	7311,7532	3	1	7309,7682	1	-4	6821,0266	24				
8	3	6	6796,9803	3	0	6795,8204	3	-4	6358,5616	3	0	14	1	13	7447,2520	2	2	7445,4505	3	4						
8	3	5	6851,0542	3	12	6849,9459	5	20				14	2	13	7447,2520	2	2	7445,4505	3	4						
8	4	5	6851,0855	2	5	6849,9886	2	-2	6430,2327	3	18	14	2	12	7570,8872	4	-12	7569,2553	4	-6						
8	4	4	6892,2112	2	-2	6891,2998	2	-1				14	3	12	7570,8872	4	-12	7569,2553	4	-6						
8	5	4	6894,9908	3	2	6893,1292	2	-18	6488,7596	5	11	14	3	11	7683,1211	5	-9	7681,6453	2	-6						
8	5	3	6920,1800	2	1	6919,1064	4	8				14	4	11	7683,1211	5	-9	7681,6453	2	-6						
8	6	3	6931,8532	2	-2	6931,1896	6	4	6539,2816	2	-3	14	4	10	7784,2838	5	-1	7782,9560	11	18						
8	6	2	6940,6649	2	1	6939,6328	2	2				14	5	10	7784,2838	5	1	7782,9560	11	-21						
8	7	2	6967,2966	1	-2	6966,7487	5	-3				14	5	9	7874,5768	2	3	7873,3901	8							
8	7	1	6968,4946	3	2	6967,8926	2	-3				14	6	9				7873,3876	18							
8	8	1	7006,2118	4	-10	7005,9056	7	-5				14	7	8				7954,0259	8	10						
8	8	0	7006,2674	2	-3	7005,9872	1	1				15	0	15	7452,3336	2	-2	7450,1927	2	-5						
9	0	9	6743,2908	3	-2	6741,8868	2	-4	6256,7429	3	-5	15	1	15	7452,3336	2	-1	7450,1927	2	-5						
9	1	9	6743,2908	3	-2	6741,8868	2	-4	6256,7429	3	-5	15	1	14	7597,7718	4	4	7595,8338	1	2						
9	1	8	6828,8866	2	1	6827,5830	2	0	6372,1641	10	7	15	2	14	7597,7718	4	4	7595,8338	1	2						
9	2	8	6828,8866	2	1	6827,5830	2	0	6372,1641	10	4	15	2	13	7731,0699	3	-9	7729,3211	1	-1						
9	2	7	6903,6070	4	-4	6902,3919	3	6	6471,7678	5	-5	15	3	13	7731,0699	3	-9	7729,3211	1	-1						
9	3	7	6903,6070	4	4	6902,3919	3	2				15	3	12	7852,7654	3	-13	7851,1909	9	8						

Табл. 3.5 (продолжение)

$J$	$K_a$	$K_c$	(111)	$\Delta$	$\delta$	(210)	$\Delta$	$\delta$	(050)	$\Delta$	$\delta$	(111)	$\Delta$	$\delta$	(210)	$\Delta$	$\delta$	(050)	$\Delta$	$\delta$	
$J$	$K_a$	$K_c$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	$K_a$	$K_c$	2	3	4	5	6	7	8
9	3	6	6967,5784	9	12	6966,4386	6	7				15	4	12	7852,7654	3	-13				
9	4	6	6967,5784	9	2	6966,4415	7	-3				15	4	11	7963,2569	6	4				
9	4	5	7020,7471	3	1	7019,4930	4	1				15	5	11	7963,2569	6	4				
9	5	5	7020,8226	4	0	7019,6156	2	-3				15	5	10	8062,8121	5	-4				
9	5	4	7059,4361	5	7	7058,2713	3	-3				15	6	10	8062,8121	5	8				
9	6	4	7064,5824	4	-11	7062,7178	3	-8				16	0	16	7601,8305	3	-5				
9	6	3	7085,0669	3	2	7083,8545	3	4				16	1	16	7601,8305	3	-5				
9	7	3	7103,3363	2	-5	7102,6022	3	0				16	1	15	7757,1946	5	9				
9	7	2	7108,9144	7	3	7107,9602	2	2				16	2	15	7757,1946	5	9				
9	8	2	7142,4093	3	0	7141,8818	4	-1				16	2	14	7900,1132	5	-5				
9	8	1	7143,0061	3	2	7142,5192	2	1				16	3	14	7900,1132	5	-5				
9	9	1	7185,6075	6	23	7185,3240	6	-1				16	3	13	8031,2077	2	-7				
9	9	0	7185,5933	7	-19	7185,4044	6	28				16	4	13	8031,2077	2	-7				
10	0	10	6839,0070	2	3	6837,4869	1	14	6351,9807	6	-4	16	4	12	8150,9443	2	4				
10	1	10	6839,0070	2	3	6837,4869	1	14	6351,9807	6	-4	16	5	12	8150,9443	2	5				
10	1	9	6934,6132	5	6	6933,2320	2	-5	6481,0505	3	9	16	5	11	8259,6554	5	-13				
10	2	9	6934,6132	5	6	6933,2320	2	-5	6481,0505	3	9	16	6	11	8259,6554	5	-9				
10	2	8	7019,1995	5	4	7017,9183	2	-1	6593,7938	12	7	17	0	17	7760,2215	6	-6				
10	3	8	7019,1995	5	4	7017,9183	2	1	6593,7938	12	-16	17	1	17	7760,2215	6	-6				
10	3	7	7092,9629	8	2	7091,7695	8	-9				18	0	18	7927,4834	4	4				
10	4	7	7092,9593	4	5	7091,7695	8	8				18	1	18	7927,4834	4	4				
10	4	6	7155,9419	5	0	7154,7993	2	-12				19	0	19	8103,5908	5	-4				
10	5	6	7156,1795	2	2	7154,8066	2	-11				19	1	19	8103,5908	5	-4				

$\Delta$  – это экспериментальная погрешность значения энергии верхнего уровня в единицах  $10^{-4}$  см $^{-1}$ ;  $\delta$  – это разность  $E^{exp}$  –  $E^{calc}$ , также в единицах  $10^{-4}$  см $^{-1}$ .  $\Delta$  отсутствует, когда верхняя энергия определялась из одного перехода и не использовалась в процедуре варьирования.

Таблица 3.6. Верхние энергии колебательных состояний (130) и (031) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>.

$J$	$K_a$	$K_c$	(130)	$\Delta$	$\delta$	(031)	$\Delta$	$\delta$	$J$	$K_a$	$K_c$	(130)	$\Delta$	$\delta$	(031)	$\Delta$	$\delta$
1	1	1	2	3	4	5	6	7	1	1	1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	6074,5814		-7	6077,5953		13	7	5	2	6612,2546	3	2	6616,0478	4	-5
1	0	1	6088,5922	1	-3	6091,7013	4	9	7	6	2	6637,7362		-17	6639,4718		-9
1	1	1	6090,4103	2	-7	6093,3856	1	2	7	6	1	6639,8490	4	6	6641,9169		7
1	1	0	6095,4974	1	-7	6098,4782	3	6	7	7	1	6678,7511		11	6678,4867	6	2
2	0	2	6112,9298	1	0	6116,1268	3	2	7	7	0	6678,8526	3	7	6678,6144		-1
2	1	2	6113,3536	1	1	6116,4976	2	1	8	0	8	6443,2396	3	-9	6448,3413	2	0
2	1	1	6128,5800	1	2	6131,7412	3	0	8	1	8	6443,2395	3	-9	6448,3413	2	0
2	2	1	6134,0379	1	-2	6136,7996	2	-5	8	1	7	6531,2908	4	1	6535,8387	8	19
2	2	0	6137,6879	2	-2	6140,5493	1	-2	8	2	7	6531,2908	4	5	6535,8387	8	-4
3	0	3	6145,8169	1	4	6149,1790	2	-6	8	2	6				6610,5737	3	2
3	1	3	6145,8856	1	6	6149,2364	1	-3	8	3	6	6606,4840	5	-8	6610,5889		5
3	1	2	6174,0568	1	4	6177,3509	1	-2	8	3	5	6668,7402	3	-6	6672,5898	4	3
3	2	2	6176,0317	1	0	6179,0909	3	1	8	4	5	6669,1094	5	-3	6672,8820	2	-2
3	2	1	6188,7602	1	7	6191,9841	2	-6	8	4	4	6716,3837	3	6	6720,6243	4	4
3	3	1	6199,5284	4	-1	6201,9702	2	-9	8	5	4	6719,9538	3	-8			
3	3	0	6201,7318	2	-5	6204,3116		-7	8	5	3	6747,0967		2	6751,5369	8	1
4	0	4	6187,4762	4	7	6191,0849	1	-6	8	6	3	6763,5343	3	0			
4	1	4	6187,4864	3	8	6191,0934	1	-2	8	6	2				6775,5900	6	1
4	1	3	6228,2771	2	4	6231,6497	1	-1	8	7	2	6805,8596	4	1			
4	2	3	6228,7377	3	7	6232,0353	3	0	8	7	1	6806,9009	1	5			
4	2	2	6254,4597	2	1	6257,8795	2	-15	8	8	1	6851,5417	4	-1			
4	3	2	6259,8037	3	16	6262,6448	2	8	9	0	9	6529,4720	6	3	6535,0421	2	2
4	3	1	6269,4567	1	3	6272,6736	2	-2	9	1	9	6529,4720	6	3	6535,0421	2	2
4	4	1	6286,9042	3	-3	6288,8836	2	-7	9	1	8	6629,2450	3	5	6634,2002	2	4
4	4	0	6288,0485	2	-5	6290,1503	4	-5	9	2	8	6629,2450	3	4	6634,2002	2	6
5	0	5	6238,0360	9	13	6241,9513	7	6	9	2	7	6715,9166	5	10			
5	1	5	6238,0360	9	-2	6241,9513	7	-6	9	3	7	6715,9166	5	-9	6720,3700		-5
5	1	4	6290,8193	4	3	6294,3895	1	2	9	3	6	6789,7349	3	-6			
5	2	4	6290,9073	3	3	6294,4604	3	2	9	4	6				6793,8891	4	5
5	2	3	6330,2288	2	-1	6333,7329	3	-2	9	4	5	6850,1695	3	-5			
5	3	3	6331,9309	4	7	6335,1697	2	0	9	5	4	6894,1899	2	5			
5	3	2	6354,0590	3	-1	6357,7004	3	-10	9	6	3	6923,1307	2	-1			
5	4	2	6364,6212	4	6	6367,2174	3	12	9	7	2	6953,1230		-3			
5	4	1	6371,1906	2	0	6374,2424		-8	10	0	10	6624,6046	2	0	6630,6773	2	0
5	5	1	6396,0649	2	-3	6397,4352	3	-1	10	1	10	6624,6046	2	0	6630,6773	2	0
5	5	0	6396,6019	4	-2	6398,0554	3		10	1	9	6736,1029	3	8	6741,4987	4	-1
6	0	6	6297,5161	2	1	6301,7858	3	-4	10	2	9	6736,1029	3	8	6741,4987	4	0
6	1	6	6297,5161	2	-1	6301,7858	3	-6	10	2	8	6834,2045	3	-2	6839,0570	7	-13
6	1	5	6362,0952		6	6365,9427	4	12	10	3	8	6834,2045	3	0	6839,0570	7	-4
6	2	5	6362,1107	3	2	6365,9552	3	12	10	3	7				6923,7233	2	0
6	2	4	6413,8863	6	-4	6417,4783	2	1	10	4	6				6995,6484		-2
6	3	4	6414,3025	4	4	6417,8163	2	7	10	8	2	7155,4442	3	-2			
6	3	3	6450,9147	3	-9	6454,5667	3	4	11	0	11	6728,6385	1	0	6735,2417		1
6	4	3	6455,5649	3	-20	6458,5741	2	0	11	1	11	6728,6385	1	0	6735,2417		1
6	4	2	6473,1490	3	-8	6476,9449	4	-5	11	1	10	6851,8622	4	-1	6857,7298	3	-15
6	5	2	6490,6117	2	3	6492,8380	4	6	11	2	10	6851,8622	4	-1	6857,7298	3	-15
6	5	1	6494,5505	2	-5	6497,2154	4	7	11	2	9	6961,3639	3	-2	6966,6042	2	4
6	6	1	6526,7906	2	3	6527,4094		4	11	3	9	6961,3664		20	6966,6042	2	11
6	6	0	6527,0277	1	0	6527,6952	2	3	11	4	8	7057,7125	4	5			
7	0	7	6365,9193	3	-2	6370,5860	7	-2	11	5	7	7141,0828	4	2			
7	1	7	6365,9193	3	-4	6370,5860	7	-2	11	11	0				7485,0933	3	1
7	1	6	6442,2429	6	11	6446,4212	4	29	12	0	12	6841,5283	2	-1	6848,6852	6	-1
7	2	6	6442,2440	13	-10	6446,4212	4	6	12	1	12	6841,5283	2	-1	6848,6852	6	-1
7	2	5	6505,8298	2	0	6509,6446	2	9	12	1	11				6982,8237	6	-1
7	3	5	6505,9207	2	2	6509,7154	3	2	12	2	11				6982,8237	6	-1
7	3	4	6556,0214	4	0	6557,4245	2	8	13	0	13	6963,2988		-4	6971,0499	1	0
7	4	4	6559,7616	4	-9	6560,9118	2	-2	13	1	13	6963,2988		-4	6971,0499	1	0
7	4	3	6589,8534	4	0	6593,9393	3	-6	14	0	14				7102,2905		-5
7	5	3	6599,3404	3	-3	6602,2374	3	-9	14	1	14				7102,2905		-5

<sup>a)</sup>  $\Delta$  – это экспериментальная погрешность значения верхнего энергии в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta$  – это разность  $E^{exp.} - E^{calc.}$  также в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .  $\Delta$  отсутствует, когда верхняя энергия определена из одного перехода и не использовалась в процедуре варьирования.

Таблица 3.7. Список переходов полосы  $\nu_2 + 2\nu_3$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  из спектра III.

Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Пропускание в %	Верхняя энергия (см <sup>-1</sup> )	Сред. знач. (см <sup>-1</sup> )	$\delta^a$ (10 <sup>-4</sup> см <sup>-1</sup> )
<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J'</i>	<i>K'<sub>a</sub></i>	<i>K'<sub>c</sub></i>					
1			2			3	4	5	6	7
6	2	4	5	5	1	6411,0091	90,5	6707,1136	6707,1138	-8
			7	7	1	6150,2075	96,1	6707,1140		
6	3	4	5	4	1	6429,9233	95,8	6707,2609	6707,2612	9
			6	6	1	6290,6855	94,8	6707,2612		
			7	6	1	6180,6081	98,0	6707,2615		
7	1	6	6	4	3	6381,1313	16,5	6740,4975	6740,4975	7
			7	4	3	6253,2622	38,1	6740,4974		
			7	6	1	6213,8439	93,0	6740,4973		
			8	6	3	6094,0379	97,3	6740,4973		
			7	2	5	6325,0204	98,1	6740,4978		
7	2	6	6	3	3	6384,1116	76,9	6740,6266	6740,6268	8
			7	5	3	6247,2584	83,6	6740,6270		
8	3	6	7	4	3	6408,1842	79,6	6895,4194	6895,4195	-21
			9	4	5	6157,5587	63,4	6895,4197		
			7	6	1	6368,7662	66,5	6895,4196		
			8	6	3	6248,9600	88,8	6895,4194		
			9	6	3	6094,1347	91,6	6895,4195		
			9	2	7	6271,0062	96,9	6895,4193		
9	3	6	8	4	5	6497,1278	59,9	7065,0095	7065,0094	15
			9	4	5	6327,1485	56,7	7065,0095		
			8	6	3	6418,5495	86,1	7065,0089		
			9	6	3	6263,7245	96,3	7065,0092		
			10	6	5	6137,9072	69,0	7065,0094		
			9	8	1	6208,2541	99,3	7065,0098		
9	4	6	8	5	3	6430,6495	63,7	7066,0578	7066,0576	20
			9	5	5	6327,5897	98,1	7066,0573		
			9	7	3	6247,3591	74,8	7066,0576		
10	5	6	9	6	3	6453,6516	62,2	7254,9363	7254,9363	1
			11	6	5	6125,1719	97,6	7254,9362		
			9	8	1	6398,1810	91,3	7254,9367		
			10	4	7	6440,4701	99,9	7254,9361		
11	5	6	10	6	5	6532,6901	81,5	7459,7923	7459,7921	-1
			11	6	5	6330,0285	92,1	7459,7928		
			10	8	3	6449,6807	95,3	7459,7920		
			11	8	3	6271,5563	96,3	7459,7913		
			12	8	5	6101,6634	93,3	7459,7922		

<sup>a</sup>  $\delta = (E_{exp.} - E_{calc.})$  – это разность между средним значением верхней энергии из столбца 6 и соответствующим значением, рассчитанным с параметрами из таблиц 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8. Спектроскопические параметры колебательных состояний второй гексады молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a)</sup>.

Параметр	(210)	(012)	(130)	(050)	(111)	(031)
1	2	3	4	5	6	7
$E$	6330,2122(40)	6343,3060(62)	6074,58214(33)	5797,23502(42)	6289,17304(25)	6077,59401(33)
$A$	10,24557(79)	10,42579(83)	11,35963(32)	12,516460(89)	10,330831(73)	11,27657(31)
$B$	9,05874(84)	8,97679(78)	9,56199(30)	10,231370(81)	9,020562(77)	9,61262(28)
$C$	4,62526(88)	4,45962(83)	4,46980(25)	4,422649(78)	4,545192(19)	4,49800(25)
$\Delta_K \times 10^3$	4,3254(66)	4,1089(72)	6,8028(87)	10,680(21)	4,4143(39)	6,7916(73)
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2,6525(52)	-2,4239(58)	-3,8690(53)	-5,8480(64)	-2,7449(31)	-3,9314(62)
$\Delta_J \times 10^3$	0,82803(71)	0,7515(46)	0,888(18)	1,4695(39)	0,775167(87)	1,04439(14)
$\delta_K \times 10^3$	-0,019544(76)	-0,019544	0,3266(58)	0,9398(38)	-0,019544	0,2597(27)
$\delta_J \times 10^3$	0,37603(91)	0,34731(84)	0,48466(92)	0,7063(20)	0,34478(71)	0,49286(88)
$H_K \times 10^6$	2,7864(82)	2,683(56)	7,494(81)	17,46(16)	2,5644(82)	7,899(57)
$H_{KJ} \times 10^6$	0,99673(93)	0,99673	-0,7639(45)	-5,100(82)	0,99673	-0,7639
$H_{JK} \times 10^6$	-1,6822(67)	-1,6822	-2,581(33)	-4,693(86)	-1,6822	-2,581
$H_J \times 10^6$	0,40258(84)	0,3748(73)	0,71176(82)	1,461(53)	0,3710(43)	0,71176
$h_K \times 10^6$	2,3730(73)	2,1223(81)	4,881(58)	10,418(81)	2,3180(72)	4,814(38)
$h_{JK} \times 10^6$	-0,62452(53)	-0,62452	-1,1669(61)	-1,149(51)	-0,62452	-1,1669
$h_J \times 10^6$	0,186968(74)	0,186968	0,3459(39)	0,7349(27)	0,186968	0,3459
$L_K \times 10^9$	-12,991(62)	-12,991	-29,45(32)		-12,991	-29,45
$L_{KKJ} \times 10^9$	12,641(85)	12,641	27,259(88)		12,641	27,259
$L_{JK} \times 10^9$	-6,4092(47)	-6,4092	-9,80(81)		-6,4092	-9,80
$L_{JJK} \times 10^9$	1,4788(58)	1,4788	2,582(35)		1,4788	2,582
$L_J \times 10^9$	-0,21671(77)	-0,21671	-0,877(47)		-0,21671	-0,877
$l_K \times 10^9$	-4,3308(67)	-4,3308	-10,851(74)		-4,3308	-10,851
$l_{KJ} \times 10^9$	-0,5267(37)	-0,5267	2,555(62)		-0,5267	2,555
$l_{JK} \times 10^9$	0,47523(85)	0,47523	0,70(18)		0,47523	0,70
$l_J \times 10^9$	-0,10858(53)	-0,10858	-0,36(10)		-0,10858	-0,36
$P_K \times 10^{12}$	16,806(47)	16,806			16,806	
$p_K \times 10^{12}$	11,616(53)	11,616			11,616	

<sup>a)</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы. Когда значения представлены без скобок, соответствующие значения не использовались в процедуре варьирования (подробности см. в тексте).

Таблица 3.9. Параметры резонансного взаимодействия для колебательных состояний второй гексады молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$^{1,2}F_0$	48,17(32)	$^{1,2}F_K \times 10$	-0,354(21)	$^{1,2}F_J \times 10$	0,12836(81)
$^{1,2}F_{JJ} \times 10^4$	-0,613(33)	$^{1,2}F_{Kxy} \times 10^4$	-0,604(28)		
$^{1,3}F_K \times 10$	-0,401(24)	$^{1,3}F_J$	-0,1474(32)	$^{1,3}F_{JK} \times 10^3$	0,749(31)
$^{1,3}F_{KKK} \times 10^5$	0,601(50)	$^{1,3}F_{KKJ} \times 10^5$	-0,601(46)	$^{1,3}F_{xy} \times 10$	0,1215(15)
$^{1,3}F_{Jxy} \times 10^3$	0,1492(87)	$^{1,3}F_{JJxy} \times 10^6$	-0,4195(55)		
$^{2,3}F_J$	-0,1013(24)	$^{2,3}F_{KKK} \times 10^5$	0,508(23)	$^{2,3}F_{KKJ} \times 10^5$	-0,4778(83)
$^{2,3}F_{KJJ} \times 10^5$	0,1514(73)	$^{2,3}F_{Kxy} \times 10^4$	-0,227(81)	$^{2,3}F_{JKxy} \times 10^5$	0,1085(74)
$^{2,3}F_{JJxy} \times 10^6$	-0,3687(73)				
$^{3,4}F_K \times 10$	0,913(64)	$^{3,4}F_{JK} \times 10^2$	-0,1748(62)	$^{3,4}F_{JJ} \times 10^3$	0,214(33)
$^{3,4}F_{KKK} \times 10^5$	0,994(55)	$^{3,4}F_{JJJ} \times 10^5$	-0,1913(76)	$^{3,4}F_{Kxy} \times 10^3$	-0,605(39)
$^{3,4}F_{KKxy} \times 10^4$	0,3455(73)	$^{3,4}F_{JJxy} \times 10^5$	-0,1117(60)	$^{3,4}F_{KKJxy} \times 10^6$	-0,1933(75)
$^{1,5}C^1 \times 10^2$	0,954(51)	$^{1,5}C_K^1 \times 10^4$	-0,500(86)	$^{1,5}C^2$	0,22908(21)
$^{1,5}C_K^2 \times 10^4$	0,965(61)	$^{1,5}C_J^2 \times 10^3$	-0,1001(78)	$^{1,5}C_{JK}^2 \times 10^6$	-0,180(22)
$^{2,5}C^1 \times 10^2$	-0,917(49)	$^{2,5}C^2$	-0,17328(58)	$^{2,5}C_K^2 \times 10^4$	0,498(23)
$^{2,5}C_{KK}^2 \times 10^6$	-0,431(19)	$^{2,5}C_{JJ}^2 \times 10^6$	0,2643(90)		
$^{1,6}C_{KK}^1 \times 10^4$	0,376(22)				
$^{2,6}C_J^1 \times 10^3$	-0,2555(67)	$^{2,6}C_{KK}^1 \times 10^4$	0,3666(73)	$^{2,6}C_{JJ}^1 \times 10^5$	0,188(39)
$^{3,6}C^1$	0,14446(76)	$^{3,6}C_J^1 \times 10^3$	-0,1637(63)	$^{3,6}C_{KK}^1 \times 10^5$	-0,271(62)
$^{3,6}C_{JJ}^1 \times 10^5$	0,190(42)	$^{3,6}C^2$	0,1447(18)	$^{3,6}C_K^2 \times 10^3$	0,1192(74)
$^{3,6}C_{JK}^2 \times 10^5$	-0,277(21)	$^{3,6}C_{JJ}^2 \times 10^5$	0,362(24)	$^{3,6}C_{KJJ}^2 \times 10^7$	0,2086(73)
$^{3,6}C_{JJJ}^2 \times 10^7$	-0,3143(81)				
$^{4,6}C_K^1 \times 10$	0,1540(40)	$^{4,6}C_{JK}^1 \times 10^4$	-0,970(26)	$^{4,6}C_K^2 \times 10^3$	0,567(31)
$^{4,6}C_{JK}^2 \times 10^5$	-0,908(31)	$^{4,6}C_{KKK}^2 \times 10^7$	-0,800(52)	$^{4,6}C_{KKJ}^2 \times 10^6$	0,1070(49)
$^{5,6}F_K \times 10$	-0,105(25)	$^{5,6}F_J \times 10$	0,389(12)	$^{5,6}F_{KK} \times 10^3$	0,4015(79)
$^{5,6}F_{JK} \times 10^3$	-0,2114(81)	$^{5,6}F_{JJ} \times 10^4$	0,171(41)	$^{5,6}F_{KKK} \times 10^5$	-0,117(11)
$^{5,6}F_{KJJ} \times 10^6$	-0,228(31)	$^{5,6}F_{xy} \times 10$	-0,3085(82)	$^{5,6}F_{Kxy} \times 10^3$	0,1577(29)
$^{5,6}F_{KKKxy} \times 10^8$	-0,637(25)				

<sup>a</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы.

Таблица 3.10. Верхние энергии колебательных состояний (111) и (210) молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>.

$J$	$K_a$	$K_c$	(111)	$\Delta$	$\delta$	(210)	$\Delta$	$\delta$	$J$	$K_a$	$K_c$	(111)	$\Delta$	$\delta$	(210)	$\Delta$	$\delta$
1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
0	0	0				6283,0129		4	7	7	1	6839,3997	3	2	6839,0231		13
1	0	1	6297,3658	3	1	6296,5137		1	7	7	0				6839,1727		19
1	1	1	6298,8315		5	6298,0036		4	8	0	8	6650,8075	2	0	6649,5589	4	-2
1	1	0	6303,2709		5	6302,3298		1	8	1	8	6650,8075	2	0	6649,5589	4	-2
2	0	2	6321,1790	1	1	6320,1896	3	4	8	1	7	6726,2530	3	-1	6725,0921	3	-4
2	1	2	6321,3904	2	1	6320,4135	2	4	8	2	7	6726,2530	3	-1	6725,0921	3	-4
2	1	1	6334,6195	2	0	6333,7163		-3	8	2	6	6790,9689	4	3	6789,8841	5	7
2	2	1	6338,8189	1	0	6337,9883	2	-1	8	3	6	6790,9689	4	-3	6789,8841	5	-3
2	2	0	6342,1427	2	-1	6341,2246		1	8	3	5	6844,9922	8	22	6843,9538		-19
3	0	3	6353,5571	1	6	6352,5687	3	2	8	4	4				6885,2647	4	0
3	1	3	6353,5777	3	0	6352,5924	2	2	8	5	3	6914,3583	3	3	6913,3549	1	-3
3	1	2	6377,6931	4	1	6377,0122	4	0	8	6	3	6925,5289	4	1	6924,9042	3	0
3	2	2	6379,2339	3	0				8	6	2				6933,6456		1
3	2	1	6390,5724	4	-1	6389,6535	3	0	8	7	2	6960,5611	3	-5	6960,0514	3	-13
3	3	1	6398,8761	4	4	6398,0966	2	-7	8	7	1	6961,8292	3	-2	6961,2623	2	-9
3	3	0	6400,9987	2	-2	6400,1360	1	-4	8	8	1	6998,9349	3	-2	6998,6667		-16
4	0	4	6394,9168	3	0	6393,8983		7	9	0	9	6737,3589	3	4	6736,0277	1	4
4	1	4	6394,9183	5	0	6393,8999		3	9	1	9	6737,3589	3	4	6736,0277	1	4
4	1	3	6430,0498	1	-6	6429,0317		4	9	1	8	6822,8161	4	3	6821,5855	4	-2
4	2	3	6430,1928	1	0	6429,1910	3	0	9	2	8	6822,8161	4	3	6821,5855	4	-2
4	2	2	6452,7068	3	-1	6451,9016	1	4	9	2	7	6897,4241	4	-12	6896,2829	9	4
4	3	2	6456,4925	4	3	6455,8214	4	-4	9	3	7	6897,4241	4	-8	6896,2829	9	6
4	3	1	6465,4741	2	-1	6464,5533	3	-3	9	3	6	6961,3150	2	0	6960,2499	4	7
4	4	1	6479,0261		1	6478,3230	1	-5	9	4	6	6961,3167	4	5			
4	4	0	6480,2033	2	1	6479,4330		-11	9	4	5	7014,4393	4	8	7013,2802	3	-6
5	0	5	6445,3238	5	0	6444,2623	4	0	9	5	5	7014,5220	4	2	7013,4055	4	-4
5	1	5	6445,3238	5	0	6444,2623	4	-2	9	6	3	7079,0755	5	3			
5	1	4	6490,6133	3	-1	6489,5997	1	-1	9	7	2	7102,4783	1	-5			
5	2	4	6490,6276	1	0	6489,6183		7	9	8	2	7135,2082	3	2			
5	2	3	6524,3159	2	1				9	8	1				7135,3877	4	16
5	3	3	6525,6859	3	0	6525,2800	5	0	9	9	0				7177,6400		-3
5	3	2	6545,6286	2	-3				10	0	10	6832,9246	1	2			
5	4	2	6553,2258	2	1	6552,5800	2	-4	10	1	10	6832,9246	1	2			
5	4	1	6559,6782	3	2	6558,7870	3	-1	10	1	9	6928,3746	3	8	6927,0653	2	0
5	5	1	6579,2432	4	6	6578,6362		-2	10	2	9	6928,3746	3	8	6927,0653	2	0
5	5	0	6579,8315		5	6579,1784	4	1	10	2	8	7012,8319	4	-1	7011,6247	7	12
6	0	6	6504,7799	4	0	6503,6665	3	4	10	3	8	7012,8319	4	0	7011,6247	7	12
6	1	6	6504,7799	4	0	6503,6665	3	4	10	3	7				7085,3778		8
6	1	5	6560,1480	7	2				10	4	7				7085,3768	4	4
6	2	5	6560,1480	7	-6				10	4	6	7149,4151	3	-7			
6	2	4	6604,8992	3	-9				10	6	4	7236,6767	2	-2			
6	3	4	6604,9622	4	-14				11	0	11	6937,4653	2	1	6935,9360		3
6	3	3	6637,0852	5	4				11	1	11	6937,4653	2	1	6935,9360		3
6	4	3	6640,0682	3	5	6639,5380	5	15	11	1	10	7042,8785	2	5			
6	4	2	6656,6753	1	1				11	2	10	7042,8785	2	5			
6	5	2				6668,8781	3	0	12	0	12	7050,9975	1	0	7049,3525	3	-3
6	5	1	6673,6291	1	3	6672,8148	2	0	12	1	12	7050,9975	1	0	7049,3525	3	-3
6	6	1	6699,4253	3	5	6698,9307		9	12	1	11	7166,3868	2	-3			
6	6	0	6699,6974	4	-12	6699,1437	4	5	12	2	11	7166,3868	2	-3			
7	0	7	6573,2775	3	-1	6572,1015	3	0	13	0	13	7173,4904		0			
7	1	7	6573,2775	3	-1	6572,1015	3	0	13	1	13	7173,4904		0			
7	1	6	6638,6941	3	-3	6637,5935	3	0	13	1	12	7298,8303	2	-4			
7	2	6	6638,6941	3	-3	6637,5935	3	0	13	2	12	7298,8303	2	-4			
7	2	5				6692,4273	2	4	14	0	14	7304,9264		-1			
7	3	5	6693,4707	2	-2	6692,4365		7	14	1	14	7304,9264		-1			
7	4	4	6737,7327	2	-6				14	1	13	7440,2025		3			
7	4	3	6767,1096	5	0				14	2	13	7440,2025		3			
7	5	3	6773,3431	2	-2				15	0	15	7445,2855	3	-5			
7	5	2	6786,1849	2	3	6785,2011	4	11	15	1	15	7445,2855	3	-5			
7	6	2				6804,7217	1	0	16	0	16	7594,5475	2	1			
7	6	1	6807,6695	6	5	6806,9729	1	-3	16	1	16	7594,5475	2	1			

<sup>a)</sup>  $\Delta$  – это экспериментальная погрешность значения энергии верхнего уровня в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta$  – это разность  $E^{exp.} - E^{calc.}$  также в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .  $\Delta$  отсутствует, когда верхняя энергия определялась из одного перехода и не использовалась в процедуре варьирования.

Таблица 3.11. Спектроскопические параметры колебательных состояний второй гексады молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a)</sup>

Параметр	(210)	(012)	(130)	(050)	(111)	(031)
1	2	3	4	5	6	7
$E$	6325,55067(65)	6337,56	6069,32	5791,87	6283,95839(21)	6072,04
$A$	10,21342(91)	10,43854 (93)	11,212	12,330	10,297196(74)	11,131
$B$	9,02374(83)	8,98898(89)	9,561	10,229	9,018080(72)	9,610
$C$	4,58387(87)	4,46908(87)	4,440	4,385	4,5380404(78)	4,468
$\Delta_K \times 10^3$	4,3679(79)	4,071	6,716	10,571	4,4121(61)	6,718
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2,7515(87)	-2,415	-3,851	-5,825	-2,7656(65)	-3,916
$\Delta_J \times 10^3$	0,7752(45)	0,749	0,887	1,468	0,78095(87)	1,042
$\delta_K \times 10^3$	-0,028	-0,034	0,310	0,915	-0,021	0,240
$\delta_J \times 10^3$	0,3475(51)	0,346	0,484	0,706	0,3420(13)	0,492
$H_K \times 10^6$	2,728	2,655	7,395	17,320	2,521	7,815
$H_{KJ} \times 10^6$	1,036	1,036	-0,647	-4,905	1,038	-0,647
$H_{JK} \times 10^6$	-1,681	-1,681	-2,578	-4,688	-1,681	-2,578
$H_J \times 10^6$	0,402	0,374	0,709	1,456	0,37471(26)	0,709
$h_K \times 10^6$	2,537(35)	2,113	4,852	10,370	2,318(25)	4,785
$h_{JK} \times 10^6$	-0,626	-0,626	-1,171	-1,155	-0,6530(17)	-1,171
$h_J \times 10^6$	0,187	0,187	0,345	0,733	0,187	0,345
$L_K \times 10^9$	-12,991	-12,991	-29,450		-12,991	-29,450
$L_{KKJ} \times 10^9$	12,641	12,641	27,259		12,641	27,259
$L_{JK} \times 10^9$	-6,409	-6,409	-9,800		-6,409	-9,800
$L_{JJK} \times 10^9$	1,479	1,479	2,582		1,479	2,582
$L_J \times 10^9$	-0,217	-0,217	-0,877		-0,217	-0,877
$l_K \times 10^9$	-4,331	-4,331	-10,851		-4,331	-10,851
$l_{KJ} \times 10^9$	-0,527	-0,527	2,555		-0,527	2,555
$l_{JK} \times 10^9$	0,475	0,475	0,700		0,475	0,700
$l_J \times 10^9$	-0,109	-0,109	-0,360		-0,109	-0,360
$P_K \times 10^{12}$	16,806	16,806			16,806	
$p_K \times 10^{12}$	11,616	11,616			11,616	

<sup>a)</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы. Когда значения представлены без скобок, соответствующие значения не использовались в процедуре варьирования (подробности см. в тексте).

Таблица 3.12. Параметры резонансного взаимодействия для колебательных состояний второй гексады молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$1,2F_0$	48,17	$1,2F_{KJ} \times 10^4$	-0,414(89)	$1,2F_{Kxy} \times 10^4$	-0,436(36)
$1,2F_{Jxy} \times 10^4$	0,3307(78)				
$1,3F_J$	-0,261(36)	$1,3F_{JJ} \times 10^4$	-0,66(14)	$1,3F_{KKK} \times 10^5$	0,601
$1,3F_{KKJ} \times 10^5$	-0,601	$1,3F_{xy} \times 10$	0,1215	$1,3F_{Jxy} \times 10^3$	0,1492
$1,3F_{JJxy} \times 10^6$	-0,419				
$2,3F_J$	-0,1013	$2,3F_{KKK} \times 10^5$	0,508	$2,3F_{KKJ} \times 10^5$	-0,4778
$2,3F_{KJJ} \times 10^5$	0,1514	$2,3F_{Kxy} \times 10^4$	0,227	$2,3F_{JKxy} \times 10^5$	0,1085
$2,3F_{JJxy} \times 10^6$	-0,3687				
$3,4F_K \times 10$	0,913	$3,4F_{JK} \times 10^2$	-0,1748	$3,4F_{JJ} \times 10^3$	0,214
$3,4F_{KKK} \times 10^5$	0,994	$3,4F_{JJJ} \times 10^5$	-0,1913	$3,4F_{Kxy} \times 10^3$	-0,605
$3,4F_{KKxy} \times 10^4$	0,3455	$3,4F_{JJxy} \times 10^5$	-0,1117	$3,4F_{KKJxy} \times 10^6$	-0,1933
$1,5C^1 \times 10^2$	0,954	$1,5C_K^1 \times 10^4$	-0,500	$1,5C^2$	0,22677(28)
$1,5C_K^2 \times 10^3$	0,1172(82)	$1,5C_J^2 \times 10^3$	-0,1282(37)		
$2,5C^1 \times 10^2$	-0,917	$2,5C^2$	-0,16778(25)	$2,5C_K^2 \times 10^4$	0,498
$2,5C_{KK}^2 \times 10^6$	-0,431	$2,5C_{JJ}^2 \times 10^6$	0,2643		
$1,6C_{KK}^1 \times 10^4$	0,376				
$2,6C_J^1 \times 10^3$	-0,2555	$2,6C_{KK}^1 \times 10^4$	0,3666	$2,6C_{JJ}^1 \times 10^5$	0,188
$3,6C^1$	0,14446	$3,6C_J^1 \times 10^3$	-0,1637	$3,6C_{KK}^1 \times 10^5$	-0,271
$3,6C_{JJ}^1 \times 10^5$	0,1899	$3,6C^2$	0,1447	$3,6C_K^2 \times 10^3$	0,1192
$3,6C_{JK}^2 \times 10^5$	-0,277	$3,6C_{JJ}^2 \times 10^5$	0,362	$3,6C_{KJJ}^2 \times 10^7$	0,2086
$3,6C_{JJJ}^2 \times 10^7$	-0,3143				
$4,6C_K^1 \times 10$	0,1540	$4,6C_{JK}^1 \times 10^4$	-0,970	$4,6C_K^2 \times 10^3$	0,567
$4,6C_{JK}^2 \times 10^5$	-0,908	$4,6C_{KKK}^2 \times 10^7$	-0,800	$4,6C_{KKJ}^2 \times 10^6$	0,1070
$5,6F_K \times 10^2$	0,868(81)	$5,6F_J \times 10$	0,389	$5,6F_{JK} \times 10^3$	-0,2114
$5,6F_{JJ} \times 10^4$	0,171	$5,6F_{KKK} \times 10^5$	0,1245(77)	$5,6F_{KKJ} \times 10^6$	-0,228
$5,6F_{xy} \times 10$	-0,4665(88)	$5,6F_{Kxy} \times 10^3$	0,2068(78)	$5,6F_{KKKxy} \times 10^8$	-0,637

<sup>a</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы.

Таблица 3.13. Верхние энергии колебательного состояния (111) молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>.

$J$ $K_a$ $K_c$	(111)	$\Delta$	$\delta$	$J$ $K_a$ $K_c$	(111)	$\Delta$	$\delta$	$J$ $K_a$ $K_c$	(111)	$\Delta$	$\delta$
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1 0 1	6299,8889	-	-3	5 1 4	6493,2959	-	0	7 2 5	6696,2977	5	1
1 1 1	6301,3765	4	3	5 2 4	6493,3108	-3	-3	7 3 5	6696,3055	4	7
1 1 0	6305,8137	-	1	5 3 3	6528,3956	3	10	7 4 4	6740,5912	4	-1
2 0 2	6323,7306	6	3	5 3 2	6548,2775	-	2	7 5 2	6788,9784	-	-7
2 1 2	6323,9468	-	6	5 4 2	6556,0042	3	0	7 7 1	6842,6952	5	9
2 1 1	6337,1662	3	-4	5 5 1	6582,1660	3	-2	7 7 0	6842,8176	2	2
2 2 1	6341,4144	2	-3	5 5 0	6582,7435	-	9	8 0 8	6653,6136	2	0
2 2 0	6344,7264	3	-6	6 0 6	6507,4740	2	-2	8 1 8	6653,6136	2	0
3 0 3	6356,1378	-	28	6 1 6	6507,4740	2	-2	8 1 7	6729,1185	5	-7
3 1 3	6356,1567	1	1	6 1 5	6562,8849	4	3	8 2 7	6729,1185	5	-8
3 2 2	6381,8400	3	2	6 2 5	6562,8849	4	-7	8 2 6	6793,8795	4	8
3 2 1	6393,1531	4	0	6 2 4	6607,6641	3	26	8 3 6	6793,8795	4	-3
3 3 1	6401,5503	-	0	6 3 4	6607,7284	2	-3	8 6 2	6937,5454	2	6
4 0 4	6397,5271	2	0	6 3 3	6639,8040	7	-2	8 7 1	6965,0555	2	-4
4 1 4	6397,5287	6	-1	6 4 3	6642,8694	4	5	8 8 0	7002,5156	-	-4
4 1 3	6432,6839	5	9	6 4 2	6659,3818	4	-3	9 0 9	6740,2305	4	-4
4 2 3	6432,8298	4	-4	6 5 1	6676,4760	5	24	9 1 9	6740,2305	4	-4
4 2 2	6455,3129	1	2	6 6 1	6702,5190	2	-1	10 0 10	6835,8691	7	9
4 3 2	6459,1716	-	5	6 6 0	6702,7844	4	-2	10 1 10	6835,8691	7	9
4 3 1	6468,1081	4	-3	7 0 7	6576,0256	2	12	11 0 11	6940,4895	7	-7
4 4 1	6481,8081	2	-15	7 1 7	6576,0256	2	12	11 1 11	6940,4895	7	-7
4 4 0	6482,9703	2	-1	7 1 6	6641,4912	-	-10	12 0 12	7054,1081	-	1
5 0 5	6447,9728	6	1	7 2 6	6641,4912	-	-10	12 1 12	7054,1081	-	1
5 1 5	6447,9728	6	0								

<sup>a)</sup>  $\Delta$  – это экспериментальная погрешность значения энергии верхнего уровня в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta$  – это разность  $E^{exp.} - E^{calc.}$  также в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .  $\Delta$  отсутствует, когда верхняя энергия определялась из одного перехода и не использовалась в процедуре варьирования.

Таблица 3.14. Спектроскопические параметры колебательных состояний второй гексады молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a)</sup>.

Параметр	(210)	(012)	(130)	(050)	(111)	(031)
1	2	3	4	5	6	7
$E$	6327,7650(59)	6340,43	6071,95	5794,55	6286,48405(26)	6074,82
$A$	10,230	10,432	11,286	12,423	10,31317(19)	11,204
$B$	9,041	8,983	9,562	10,230	9,019726(89)	9,611
$C$	4,61535(29)	4,464	4,455	4,404	4,541472(11)	4,483
$\Delta_K \times 10^3$	4,347	4,090	6,759	10,626	4,413	6,755
$\Delta_{JK} \times 10^3$	-2,700	-2,419	-3,860	-5,837	-2,755	-3,924
$\Delta_J \times 10^3$	0,802	0,751	0,888	1,469	0,778	1,043
$\delta_K \times 10^3$	-0,024	-0,027	0,318	0,927	-0,020	0,250
$\delta_J \times 10^3$	0,362	0,347	0,484	0,706	0,343	0,492
$H_K \times 10^6$	2,757	2,669	7,445	17,390	2,543	7,857
$H_{KJ} \times 10^6$	1,016	1,016	-0,705	-5,003	1,017	-0,705
$H_{JK} \times 10^6$	-1,682	-1,682	-2,580	-4,691	-1,682	-2,580
$H_J \times 10^6$	0,402	0,374	0,710	1,459	0,373	0,710
$h_K \times 10^6$	2,455	2,118	4,867	10,394	2,318	4,800
$h_{JK} \times 10^6$	-0,625	-0,625	-1,169	-1,152	-0,639	-1,169
$h_J \times 10^6$	0,187	0,187	0,345	0,734	0,187	0,345
$L_K \times 10^9$	-12,991	-12,991	-29,450		-12,991	-29,450
$L_{KKJ} \times 10^9$	12,641	12,641	27,259		12,641	27,259
$L_{JK} \times 10^9$	-6,409	-6,409	-9,800		-6,409	-9,800
$L_{JJK} \times 10^9$	1,479	1,479	2,582		1,479	2,582
$L_J \times 10^9$	-0,217	-0,217	-0,877		-0,217	-0,877
$l_K \times 10^9$	-4,331	-4,331	-10,851		-4,331	-10,851
$l_{KJ} \times 10^9$	-0,527	-0,527	2,555		-0,527	2,555
$l_{JK} \times 10^9$	0,475	0,475	0,700		0,475	0,700
$l_J \times 10^9$	-0,109	-0,109	-0,360		-0,109	-0,360
$P_K \times 10^{12}$	16,806	16,806			16,806	
$p_K \times 10^{12}$	11,616	11,616			11,616	

<sup>a)</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы. Когда значения представлены без скобок, соответствующие значения не использовались в процедуре варьирования (подробности см. в тексте).

Таблица 3.15. Параметры резонансного взаимодействия для колебательных состояний второй гексады молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$1,2F_0$	48,17	$1,2F_K \times 10$	-0,2388(96)	$1,2F_J \times 10$	0,1346(82)
$1,2F_{JJ} \times 10^4$	-0,613	$1,2F_{xy} \times 10^2$	-0,746(74)		
$1,3F_K \times 10$	-0,401	$1,3F_J$	-0,1474	$1,3F_{JK} \times 10^3$	0,749
$1,3F_{KKK} \times 10^5$	0,601	$1,3F_{KKKJ} \times 10^5$	-0,601	$1,3F_{xy} \times 10$	0,1215
$1,3F_{Jxy} \times 10^3$	0,1492	$1,3F_{JJxy} \times 10^6$	0,419		
$2,3F_J$	-0,1013	$2,3F_{KKK} \times 10^5$	0,508	$2,3F_{KKKJ} \times 10^5$	-0,4778
$2,3F_{KJJ} \times 10^5$	0,1514	$2,3F_{Kxy} \times 10^4$	0,227	$2,3F_{JKxy} \times 10^5$	0,1085
$2,3F_{JJxy} \times 10^6$	-0,3687				
$3,4F_K \times 10$	0,913	$3,4F_{JK} \times 10^2$	-0,1748	$3,4F_{JJ} \times 10^3$	0,214
$3,4F_{KKK} \times 10^5$	0,994	$3,4F_{JJJ} \times 10^5$	-0,1913	$3,4F_{Kxy} \times 10^3$	-0,605
$3,4F_{KKxy} \times 10^4$	0,3455	$3,4F_{JJxy} \times 10^5$	-0,1117	$3,4F_{KKJxy} \times 10^6$	-0,1933
$1,5C^1 \times 10^2$	0,954	$1,5C_K^1 \times 10^3$	-0,484(22)	$1,5C_J^1 \times 10^3$	0,3859(64)
$1,5C^2$	0,22659(59)	$1,5C_K^2 \times 10^3$	0,1039(28)	$1,5C_J^2 \times 10^3$	-0,1059(36)
$1,5C_{JK}^2 \times 10^6$	-0,180				
$2,5C^1 \times 10^2$	-0,917	$2,5C^2$	-0,17328	$2,5C_K^2 \times 10^4$	0,498
$2,5C_{KK}^2 \times 10^6$	-0,431	$2,5C_{JJ}^2 \times 10^6$	0,2643		
$1,6C_{KK}^1 \times 10^4$	0,376				
$2,6C_J^1 \times 10^3$	-0,2555	$2,6C_{KK}^1 \times 10^4$	0,3666	$2,6C_{JJ}^1 \times 10^5$	0,188
$3,6C^1$	0,14446	$3,6C_J^1 \times 10^3$	-0,1637	$3,6C_{KK}^1 \times 10^5$	-0,271
$3,6C_{JJ}^1 \times 10^5$	0,1899	$3,6C^2$	0,1447	$3,6C_K^2 \times 10^3$	0,1192
$3,6C_{JK}^2 \times 10^5$	-0,277	$3,6C_{JJ}^2 \times 10^5$	0,362	$3,6C_{KJJ}^2 \times 10^7$	0,2086
$3,6C_{JJJ}^2 \times 10^7$	-0,3143				
$4,6C_K^1 \times 10$	0,1540	$4,6C_{JK}^1 \times 10^4$	-0,970	$4,6C_K^2 \times 10^3$	0,567
$4,6C_{JK}^2 \times 10^5$	-0,908	$4,6C_{KKK}^2 \times 10^7$	-0,800	$4,6C_{KKJ}^2 \times 10^6$	0,1070
$5,6F_K \times 10$	-0,105	$5,6F_J \times 10$	0,389	$5,6F_{KK} \times 10^3$	0,4015
$5,6F_{JK} \times 10^3$	-0,2114	$5,6F_{JJ} \times 10^4$	0,171	$5,6F_{KKK} \times 10^5$	-0,117
$5,6F_{KJJ} \times 10^6$	-0,228	$5,6F_{xy} \times 10$	-0,3085	$5,6F_{Kxy} \times 10^3$	0,1577
$5,6F_{KKKxy} \times 10^8$	-0,637				

<sup>a</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы.

### 3.4. Анализ колебательно-вращательного спектра полосы $4\nu_2$ молекулы $\text{H}_2^M\text{S}$ ( $M = 32, 34$ )

Первая гексада состоит из шести взаимодействующих колебательных состояний (200), (040), (002), (120), (101) и (021). Предметом исследования в данном параграфе является колебательное состояние (040) (слабая полоса  $4\nu_2$ ) молекулы  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 34$ ). Эта полоса ранее обсуждалась в работе [25], а информация о положениях линий (колебательно-вращательных энергетических уровнях колебательного состояния (040)) представлена в работах [26, 27].

Полоса  $4\nu_2$  расположена отдельно от других пяти полос, и по этой причине её можно рассматривать как изолированную полосу. Тем не менее, существуют слабые резонансные взаимодействия между отдельными колебательно-вращательными уровнями колебательного состояния (040) с определёнными колебательно-вращательными уровнями состояний (210) и (012), что приводит к определённому возмущению колебательно-вращательной структуры состояния (040). По этой причине для анализа была использована модель эффективного гамильтониана в виде (2.1.1), учитывающая резонансные взаимодействия между тремя колебательными состояниями: (021,  $B_1$ ), (120,  $A_1$ ) и (040,  $A_1$ ).

#### 3.4.1. Изотополог $\text{H}_2^{32}\text{S}$

В верхней части рисунка 3.5 представлен обзорный спектр в диапазоне  $4500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ , в пределах которого расположена полоса  $4\nu_2$  с центром полосы около  $4660\text{ см}^{-1}$ , а также указаны более сильные полосы  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$ . Чтобы проиллюстрировать качество экспериментальных данных, в верхних частях рисунков 3.6 и 3.7 показаны фрагменты спектра высокого разрешения в районах  $P$ - и  $R$ -ветвей полосы  $4\nu_2$ .

Поиск переходов производился методом комбинационных разностей. Необходимые для анализа вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами из работы [73]. В результате анализа были найдены 505 переходов с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{max.} = 17$  и  $K_a^{max.} = 8$  для полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (сравнение с предыдущими исследованиями можно найти в таблице 3.16, где представлена статистическая информация). Полный список найденных переходов представлен в столбце 3 таблицы 3.17. В столбце 4 таблицы 3.17 показаны (также для сравнения) значения  $\delta_\nu^M = \nu^{tw} - \nu^M$  разностей между положениями линий из нашего эксперимента и соответствующими положениями линий из работы [27].

Из всех переходов, найденных в экспериментальных спектрах, были определены 132

значения верхних энергий колебательного состояния (040), которые представлены в столбце 2 таблицы 3.18; в столбце 3 таблицы 3.18 приведены соответствующие погрешности, полученные для переходов на один и тот же верхний энергетический уровень. Полученные значения верхних энергий затем использовались в качестве исходных данных в процедуре варьирования для определения параметров эффективного гамильтониана. В этом случае вес любого колебательно-вращательного энергетического уровня  $E$  принимался пропорциональным значению  $|\Delta^{-2}|$  (см. столбец 3 таблицы 3.18; для энергетических уровней с  $\Delta \leq 1$  вес был принят равным 1; энергетические уровни, которые были определены из единственного найденного перехода, не использовались в процедуре варьирования). Как упоминалось выше, чтобы результаты анализа были более корректными, три колебательных состояния (021), (120) и (040) рассматривались вместе. В этом случае значения всех параметров центробежных искажений колебательных состояний (120) и (021) были зафиксированы значениям соответствующих параметров состояния (020) из работы [70]. Для более точной оценки значений центров полос и вращательных постоянных полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  были рассмотрены также их верхние энергии со значениями квантовых чисел  $J, K_a \leq 2$ . При этом переходы полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  были найдены в экспериментальных спектрах. Они представлены в столбце 4 таблицы 3.19 вместе с экспериментальными погрешностями, указанными в скобках. В столбце 6 таблицы 3.19 приведены значения соответствующих верхних энергий.

В результате процедуры варьирования были определены 22 спектроскопических параметра полосы  $4\nu_2$  и 6 параметров резонансных взаимодействий, которые представлены в таблицах 3.20 и 3.21 вместе с их  $1\sigma$  доверительными интервалами в скобках. Полученный набор параметров воспроизводит начальные 132 значения колебательно-вращательных энергий с  $d_{\text{rms}} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (см. также статистику процедуры варьирования для верхних энергий и переходов на рисунке 3.8). Чтобы проиллюстрировать качество результатов, в столбце 4 таблицы 3.18 представлены разности между “экспериментальными” и расчетными значениями колебательно-вращательных энергий в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (также см. статистическую информацию в таблице 3.16). В нижних частях рисунков 3.5-3.7 показаны смоделированные спектры в соответствующих спектральных диапазонах (для моделирования спектров использовались параметры из таблиц 3.20-3.21 и параметры эффективного дипольного момента, представленные ниже в разделе 3.5). Из сравнения верхней и нижней частей рисунков 3.5-3.7 видно хорошее соответствие экспериментальных и смоделированных спектров.

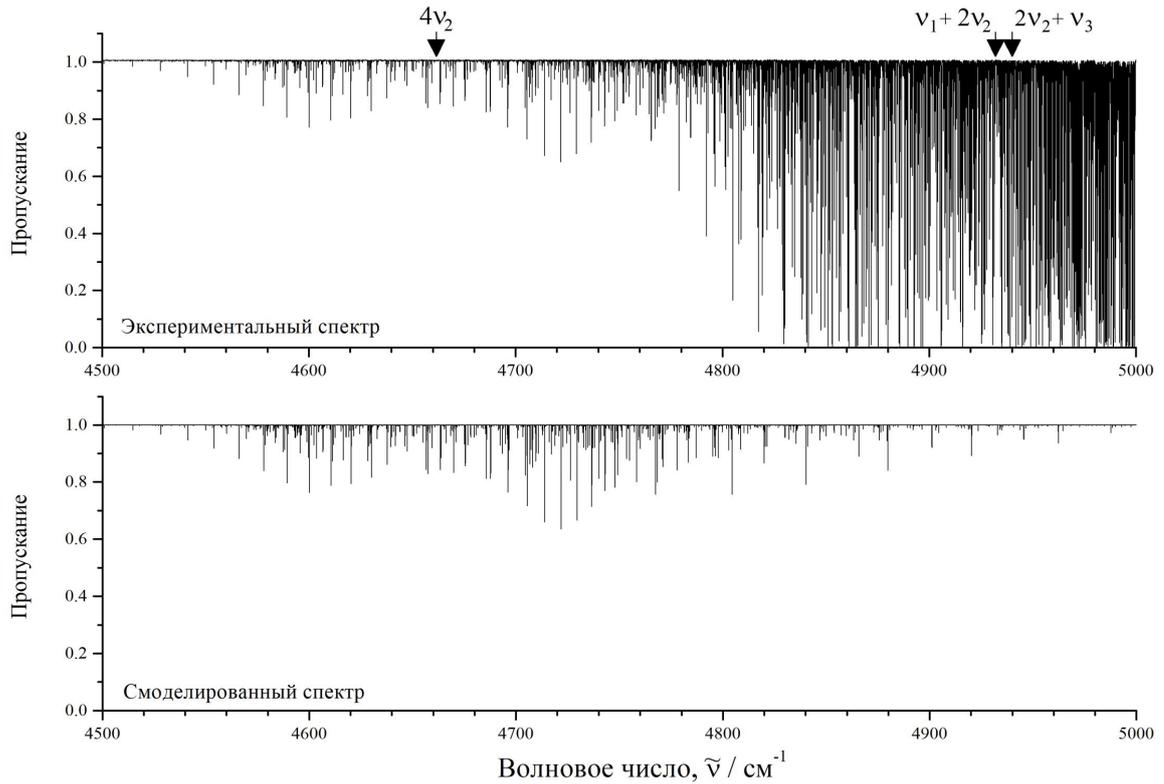


Рисунок 3.5. Экспериментальный обзорный спектр молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  в диапазоне  $4500\text{--}5000\text{ см}^{-1}$  (верхняя часть): давление -  $2000\text{ Па}$ , оптическая длина пути -  $163,2\text{ м}$ , оптическое разрешение -  $0,010\text{ см}^{-1}$ . Детальные условия эксперимента см. в разделе 3.2. В нижней части рисунка показан смоделированный спектр: условия моделирования см. в разделе 3.5.

### 3.4.2. Изотополог $\text{H}_2^{34}\text{S}$

В зарегистрированном спектре полосы  $4\nu_2$  (см. рисунок 3.6) был обнаружен набор регулярно расположенных слабых линий в  $P$ -ветви. Это позволило однозначно найти некоторые переходы полосы  $4\nu_2$  изотополога  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ .

Полный список из 69 найденных переходов для молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ , приведен в столбце 3 таблицы 3.22 (необходимые параметры основного состояния молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  для поиска переходов были взяты из работы [75]).

В столбце 4 данной таблицы представлены значения соответствующих интенсивностей линий (в единицах  $10^{-26}\text{ см}^{-1}/(\text{молекула}\cdot\text{см}^{-2})$ ), рассчитанные с параметрами из таблицы 3.24 при природном содержании и температуре  $296\text{ К}$ . В столбце 5 представлены значения верхних энергий, определенных из найденных переходов, и их средние значения (в столбце 6), которые использовались в процедуре варьирования для определения параметров эффективного гамильтониана молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  (здесь надо отметить значения в столбце 6 как «взвешенные» средние значения, а именно, для верхних энергий, полученных из переходов

высокого качества (переходы линии которых являются не смешенными, не слишком слабыми и не слишком сильными), «среднее» значение в столбце 6 было определено как среднее арифметическое значение соответствующих энергий из столбца 5; энергии, полученные от линий худшего качества, взяты с меньшим весом). В таблице 3.23 представлены спектроскопические параметры, полученные в результате процедуры варьирования, вместе с их  $1\sigma$  статистическими доверительными интервалами в скобках. Следует отметить, что

- 1) все параметры (за исключением центров полос), представленные в таблице 3.23 без скобок, были равны значениям соответствующих параметров молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  из таблицы 3.20 и не использовались в процедуре варьирования;
- 2) учтены резонансных взаимодействий между тремя колебательными состояниями, а их значения были зафиксированы значениям соответствующих параметров изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  из таблицы 3.21;
- 3) центры полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  были оценены с помощью теории изотопозамещения, а также были зафиксированы в процедуре варьирования.

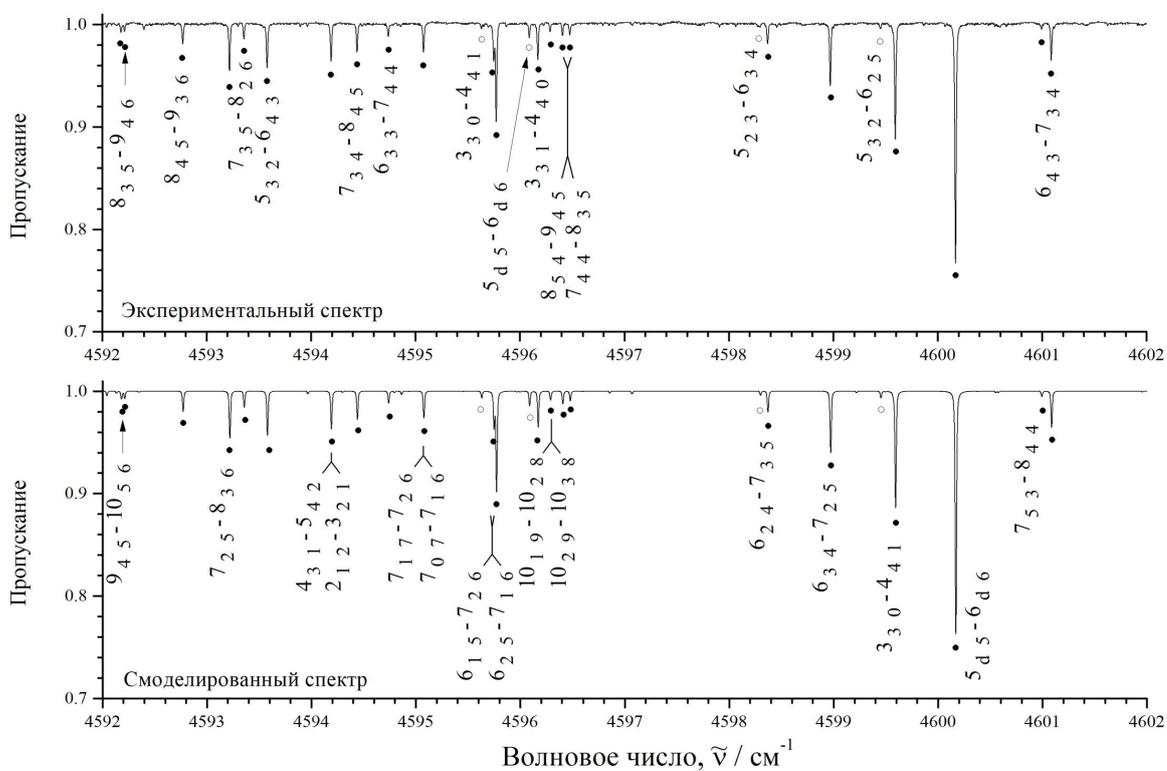


Рисунок 3.6. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения (верхняя часть) и смоделированного спектра (нижняя часть) в районе  $P$ -ветви полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Линии изотопологов  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  отмечены тёмными кругами и окружностями, соответственно.

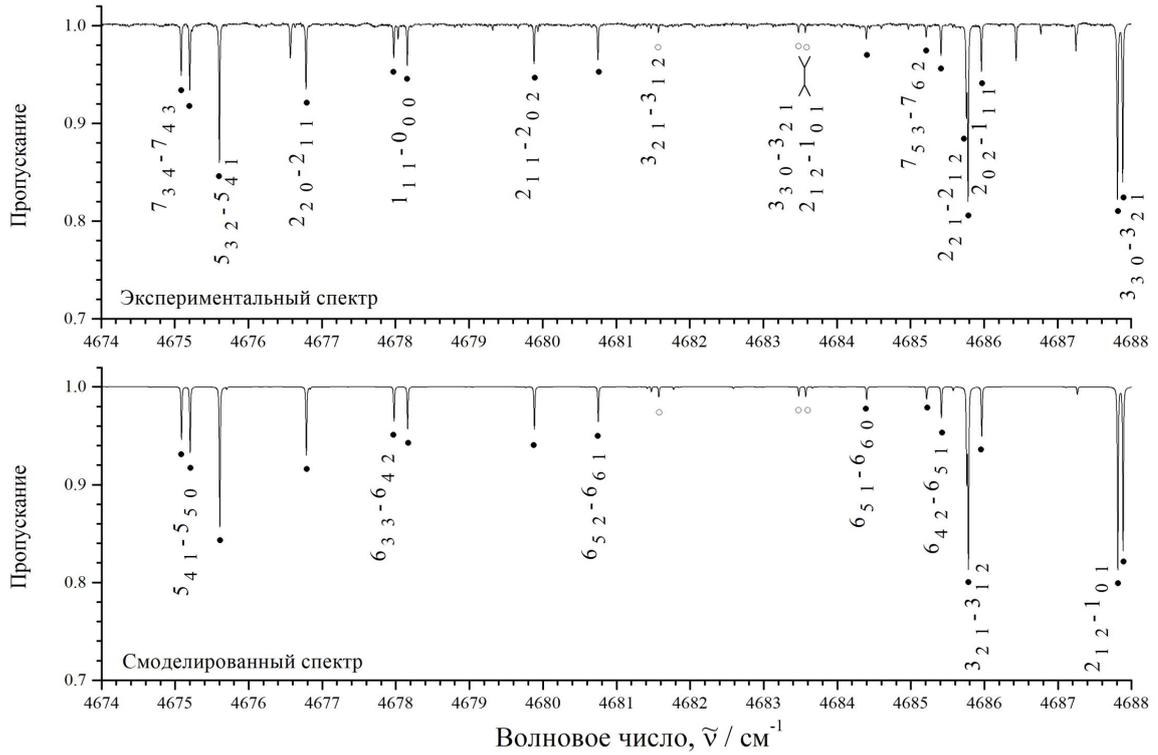


Рисунок 3.7. Небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения (верхняя часть) и смоделированного спектра (нижняя часть) в районе  $R$ -ветви полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ . Линии изотопологов  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  отмечены тёмными кругами и окружностями, соответственно.

Набор из семи параметров, полученных в результате процедуры варьирования, воспроизводит начальные 38 значений верхних энергии (69 переходов) с  $d_{\text{rms}} = 4,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . На рисунках 3.6 и 3.7 линии изотопологов  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  отмечены тёмными кругами и окружностями, соответственно. Можно видеть, что интенсивности линий молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  меньше, чем у  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (те же параметры дипольного момента для изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  из таблицы 3.24 были использованы для построения смоделированных спектров на рисунках 3.6 и 3.7). Соответствующие смоделированные спектры обоих изотопологов показывают хорошее соответствие с экспериментальным спектром в обоих случаях.

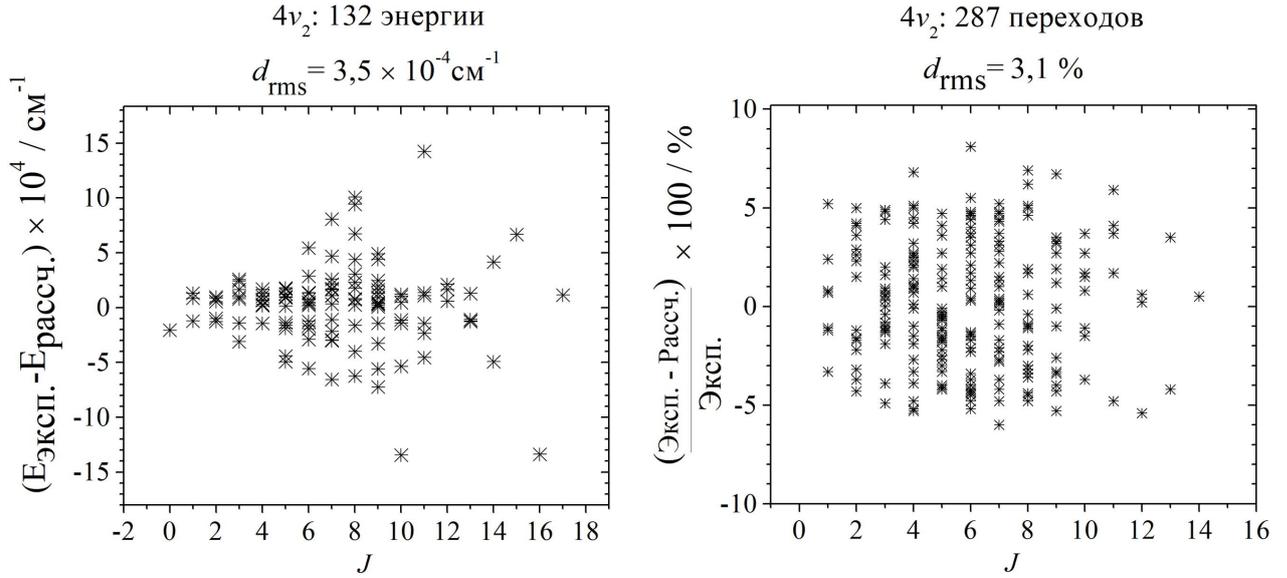


Рисунок 3.8. Экспериментальные минус рассчитанные значения верхних энергий (в  $\text{см}^{-1}$ ), включая статистику процедуры варьирования, для колебательного состояния (040) (левая часть) и экспериментальные минус рассчитанные значения интенсивностей линий (в процентах), включая статистику процедуры варьирования (правая часть), для полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ .

Таблица 3.16. Статистическая информация для полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 34$ ).

Изотополог	Центр/ $\text{см}^{-1}$	$J^{max.}$	$K_a^{max.}$	$N_t^a)$	$N_l^b)$	$d_{rms}^{\Delta c)}$	$m_1^d)$	$m_2^d)$	$m_3^d)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{H}_2^{32}\text{S}$ , tw <sup>e)</sup>	4661,67291	17	8	505	132	2,6	75,0	12,1	12,9
$\text{H}_2^{32}\text{S}$ , [25] <sup>f)</sup>	4661,6770	9	7		54				
$\text{H}_2^{32}\text{S}$ , [26] <sup>f)</sup>		13	7		102				
$\text{H}_2^{32}\text{S}$ , [27] <sup>f)</sup>		16	8	419	137	10,7	2,9	17,4	79,7
$\text{H}_2^{34}\text{S}$ , tw <sup>e)</sup>	4657,49340	13	5	69	38	4,1	39,5	39,5	21,0

<sup>a)</sup>  $N_t$  – это число найденных переходов. <sup>b)</sup>  $N_l$  – это число верхних энергий. <sup>c)</sup>  $d_{rms}^{\Delta}$  – среднеквадратичное значение “экспериментальных” погрешностей значений колебательно-вращательных энергий в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . <sup>d)</sup> Здесь  $m_i = n_i/N_l \times 100 \%$  ( $i = 1, 2, 3$ );  $n_1, n_2$ , and  $n_3$  – числа энергий верхнего состояния, для которых разности  $\delta = E^{exp} - E^{calc}$  удовлетворяют условиям  $\delta \times 10^4 \leq 2 \text{ см}^{-1}$ ,  $2 \text{ см}^{-1} < \delta \times 10^4 \leq 4 \text{ см}^{-1}$  и  $\delta \times 10^4 > 4 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. <sup>e)</sup> “tw” означает “эта работа”. <sup>f)</sup> Соответствует данным из работ [25–27].

Таблица 3.17. Список найденных переходов полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  a)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. $\text{см}^{-1}$	$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta E_M(d)$	Int. (293,25) <sup>e)</sup>	$\delta_S(f)$	Int. (296) <sup>g)</sup>	Int. <sup>h)</sup>	Int. <sup>i)</sup>	$A_{21}^j$	$A_{21}^k$	$A_{21}^l$	
$J$	$K_a$	$K_c$	$J'$													$K'_a$
15	0	15	16	1	16	4471,77144	-6,7	-713,8	4,91(67)E-27	-17,9	4,792E-27	4,19E-27	4,703E-27	3,072E-04	2,68E-04	2,998E-04
15	1	15	16	0	16	4471,77144		-713,8			1,597E-27	1,40E-27	3,072E-04	3,072E-04	2,68E-04	
14	0	14	15	1	15	4486,51866	-192,4	-560,3	1,14(10)E-26	-8,8	3,235E-27	2,80E-27	4,921E-26	3,148E-04	2,72E-04	1,588E-03
14	1	14	15	0	15	4486,51866		-560,3			9,705E-27	8,41E-27	4,921E-26	3,148E-04	2,72E-04	
7	2	5	8	5	4	4497,79252	-1,4	45,6	3,41(32)E-27	17,0	2,874E-27	2,52E-27	4,563E-27	1,009E-05	8,82E-06	1,593E-05
6	2	5	7	3	4	4500,24711	14,9	258,4	3,06(32)E-27	-23,4	3,806E-27	3,49E-27	5,786E-27	7,343E-06	6,72E-06	1,110E-05
13	1	13	14	0	14	4500,86526	-129,4	-399,1	2,07(17)E-26	-18,1	6,315E-27	5,36E-27	1,331E-26	3,269E-04	2,77E-04	6,852E-04
13	0	13	14	1	14	4500,86526	-129,4	-399,1			1,894E-26	1,61E-26	3,993E-26	3,269E-04	2,77E-04	6,852E-04
12	0	12	13	1	13	4514,79980	11,0	9,0	-254,1	-2,0	1,148E-26	9,75E-27	1,401E-26	3,323E-04	2,82E-04	4,035E-04
12	1	12	13	0	13	4514,79980	11,0	9,0	-254,1		3,443E-26	2,93E-26	4,205E-26	3,323E-04	2,82E-04	4,037E-04
11	1	11	12	0	12	4528,31389*	1,9	-0,1	-125,7	3,7	1,997E-26	1,69E-26	1,975E-26	3,406E-04	2,87E-04	3,350E-04
11	0	11	12	1	12	4528,31389*	1,9	-0,1	-125,5		5,991E-26	5,06E-26	5,930E-26	3,406E-04	2,87E-04	3,353E-04
13	1	12	14	2	13	4529,07323	-1,7	-673,7	1,50(10)E-26	19,6	9,301E-27	8,07E-27	2,359E-26	3,069E-04	2,65E-04	7,741E-04
13	2	12	14	1	13	4529,07323		-673,7			3,100E-27	2,69E-27	3,069E-04	3,069E-04	2,65E-04	
12	1	12	12	2	11	4530,43492	24,8	-266,0	3,55(33)E-27	-5,1	2,883E-27	2,44E-27	5,017E-27	2,597E-05	2,19E-05	4,495E-05
12	0	12	12	1	11	4530,43492		-266,0			9,612E-28	8,14E-28	2,597E-05	2,597E-05	2,19E-05	
8	5	4	9	6	3	4532,98496	0,5	-198,5	3,35(32)E-27	-13,0	3,885E-27	3,22E-27	7,734E-27	3,087E-05	2,55E-05	6,111E-05
4	1	4	5	2	3	4533,55378	-1,8	498,1	4,47(32)E-27	-29,2	5,765E-27	5,72E-27	7,551E-27	5,746E-06	5,70E-06	7,486E-06
5	2	3	6	5	2	4539,59968	-6,0	342,1	5,83(30)E-27	-28,8	7,554E-27	7,15E-27	8,222E-27	1,247E-05	1,18E-05	1,350E-05
12	1	11	13	2	12	4539,74954	-26,3	-512,9	2,47(16)E-26	7,3	5,922E-27	5,06E-27	6,049E-27	3,126E-04	2,66E-04	3,175E-04
12	2	11	13	1	12	4539,74954	-26,3	-513,0			1,777E-26	1,52E-26	1,814E-26	3,126E-04	2,66E-04	3,174E-04
10	1	10	11	0	11	4541,40071*	2,1	1,5	1,387(11)E-25	2,7	9,779E-26	8,31E-26	8,295E-26	3,452E-04	2,93E-04	2,912E-04
10	0	10	11	1	11	4541,40071*	2,1	1,5	-1,6		3,260E-26	2,77E-26	2,765E-26	3,452E-04	2,93E-04	2,912E-04
11	0	11	11	1	10	4544,21227	-15,3	-175,9	6,35(32)E-27	-10,4	5,386E-27	4,71E-27	8,562E-27	2,854E-05	2,49E-05	4,512E-05
11	1	11	11	2	10	4544,21227		-176,1			1,795E-27	1,57E-27	2,854E-05	2,854E-05	2,49E-05	
4	1	3	5	4	2	4549,81485	7,9	455,6	4,29(32)E-27	5,4	4,061E-27	3,81E-27	4,423E-27	1,400E-05	1,31E-05	1,516E-05
11	1	10	12	2	11	4550,06940*	-2,0	-2,0	4,607(18)E-26	5,9	3,176E-26	2,71E-26	3,448E-26	3,137E-04	2,67E-04	3,387E-04
11	2	10	12	1	11	4550,06940*	-2,0	-2,0	-359,8		1,059E-26	9,03E-27	1,150E-26	3,137E-04	2,67E-04	3,389E-04
13	2	11	14	3	12	4551,90226	-12,4	-888,5	6,36(29)E-27	4,3	4,789E-27	4,29E-27	5,302E-27	2,857E-04	2,55E-04	3,145E-04
13	3	11	14	2	12	4551,90226		-888,8			1,596E-27	1,43E-27	2,857E-04	2,857E-04	2,55E-04	
6	4	3	7	5	2	4553,21159	-0,1	68,0	1,97(18)E-26	-15,7	2,298E-26	1,82E-26	2,714E-26	5,728E-05	4,52E-05	6,727E-05
9	0	9	10	1	10	4554,05236*	0,6	0,1	2,039(11)E-25	-3,3	1,519E-25	1,29E-25	1,419E-25	3,515E-04	2,99E-04	3,266E-04
9	1	9	10	0	10	4554,05236*	0,6	0,1			5,065E-26	4,31E-26	4,730E-26	3,515E-04	2,99E-04	3,266E-04
5	3	3	6	4	2	4554,18931	6,7	268,2	7,43(28)E-27	-11,4	8,317E-27	6,97E-27	1,014E-26	3,902E-05	3,27E-05	4,732E-05
7	5	3	8	6	2	4554,36558	16,5	-190,2	7,85(27)E-27	24,1	6,061E-27	4,47E-27	8,061E-26	8,124E-05	5,98E-05	1,075E-04
8	6	3	9	7	2	4557,15234	2,2	-536,5	1,10(17)E-26	-8,7	1,228E-26	8,33E-27	1,704E-26	1,102E-04	7,46E-05	1,522E-04
10	1	10	10	2	9	4557,57631	7,9	-28,5	1,43(20)E-26	7,5	1,006E-26	8,66E-27	1,411E-26	3,306E-05	2,84E-05	4,611E-05
10	0	10	10	1	9	4557,57631		-28,5			3,353E-27	2,89E-27	4,703E-27	3,306E-05	2,84E-05	4,611E-05
4	2	3	5	3	2	4557,76285	2,9	428,4	2,10(13)E-26	-6,5	2,235E-26	1,96E-26	2,599E-26	2,486E-05	2,18E-05	2,876E-05
12	3	10	13	2	11	4559,64190	-28,0	-396,6	9,27(32)E-27	13,6	6,245E-27	3,48E-27	1,466E-26	1,895E-04	1,05E-04	4,425E-04
12	2	10	13	3	11	4559,64190	-28,0	-395,8			2,082E-27	1,16E-27	4,890E-27	1,895E-04	1,05E-04	4,428E-04
10	1	9	11	2	10	4560,01642*	6,2	-212,6	7,309(70)E-26	-1,5	1,801E-26	1,53E-26	1,846E-26	3,157E-04	2,68E-04	3,219E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta^M(b)$	$\delta^H(c)$	$\delta^E(M,d)$	$\delta_S(f)$	Int. (296)g	Int. h	Int. i	$A_{21}^g$	$A_{21}^h$	$A_{21}^i$	$A_{21}^j$
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>												
10	2	9	11	1	10	4560,01642*	-213,1		5,403E-26	4,59E-26	5,555E-26	3,157E-04	2,68E-04	2,329E-04	3,217E-04
3	0	3	4	3	2	4560,61300	580,0	-4,9	1,052E-26	9,86E-27	1,132E-26	9,741E-06	9,12E-06	9,12E-06	1,042E-05
3	1	3	4	2	2	4564,32841	545,8	31,3	4,534E-27	4,12E-27	5,043E-27	1,239E-05	1,13E-05	1,13E-05	1,371E-05
8	1	8	9	0	9	4566,26195*	214,5	-2,2	2,219E-25	1,90E-25	2,082E-25	3,561E-04	3,05E-04	3,05E-04	3,324E-04
8	0	8	9	1	9	4566,26195*	214,7		7,395E-26	6,34E-26	6,940E-26	3,561E-04	3,05E-04	3,05E-04	3,324E-04
11	2	9	12	3	10	4567,24447	-531,5	-1,5	1,792E-26	1,47E-26	1,504E-26	2,912E-04	2,38E-04	2,38E-04	2,431E-04
11	3	9	12	2	10	4567,24447	-535,5		5,973E-27	4,90E-27	5,011E-27	2,912E-04	2,38E-04	2,38E-04	2,430E-04
9	7	2	10	8	3	4569,20744	-703,2	3,7	7,029E-27	5,22E-27	1,175E-26	1,401E-04	1,04E-04	1,04E-04	2,329E-04
3	1	2	4	4	1	4569,32025	541,6	17,4	9,239E-27	8,91E-27	8,732E-27	9,539E-06	9,20E-06	9,20E-06	8,967E-06
9	1	8	10	2	9	4569,57434*	-77,8	3,3	8,611E-26	7,34E-26	8,528E-26	3,144E-04	2,68E-04	2,68E-04	3,097E-04
9	2	8	10	1	9	4569,57434*	-79,8		2,870E-26	2,45E-26	2,842E-26	3,144E-04	2,68E-04	2,68E-04	3,096E-04
7	6	2	8	7	1	4569,92528	-706,8	5,9	1,158E-26	9,85E-27	1,426E-26	1,778E-04	1,51E-04	1,51E-04	2,177E-04
9	0	9	9	1	8	4570,51071	77,8	-15,9	1,712E-26	1,52E-26	1,748E-26	3,683E-05	3,26E-05	3,26E-05	3,740E-05
9	1	9	9	2	8	4570,51071	78,1		5,707E-27	5,06E-27	5,826E-27	3,683E-05	3,26E-05	3,26E-05	3,740E-05
6	5	2	7	6	1	4570,67447*	-273,4	-3,4	5,618E-26	4,90E-26	5,445E-26	1,562E-04	1,36E-04	1,36E-04	1,505E-04
8	7	2	9	8	1	4571,05839	-1191,1	-7,1	1,835E-26	1,51E-26	2,355E-26	1,941E-04	1,59E-04	1,59E-04	2,478E-04
8	7	1	9	8	2	4572,65222	-1112,3	12,5	7,034E-27	5,20E-27	8,090E-27	2,227E-04	1,64E-04	1,64E-04	2,548E-04
7	6	1	8	7	2	4573,18897	-591,9	-0,7	4,082E-26	3,19E-26	3,961E-26	2,079E-04	1,62E-04	1,62E-04	2,007E-04
5	4	2	6	5	1	4573,27113	47,0	13,2	2,505E-26	2,23E-26	2,533E-26	1,284E-04	1,14E-04	1,14E-04	1,291E-04
10	2	8	11	3	9	4574,37320	-355,9	0,2	1,021E-26	8,62E-27	1,957E-26	2,810E-04	2,37E-04	2,37E-04	5,356E-04
10	3	8	11	2	9	4574,37320	-372,4		3,063E-26	2,59E-26	5,868E-26	2,810E-04	2,37E-04	2,37E-04	5,354E-04
9	8	1	10	9	2	4574,82385	-1728,3	-12,0	9,818E-27	6,74E-27	1,163E-26	2,395E-04	1,64E-04	1,64E-04	2,822E-04
9	6	3	10	7	4	4575,19917	63,5	-25,1	7,715E-27	4,83E-27	1,083E-26	1,271E-04	7,93E-05	7,93E-05	1,774E-04
12	2	11	12	3	10	4575,68389	-559,4	-4,5	3,940E-27	3,10E-27	5,632E-27	5,913E-05	4,64E-05	4,64E-05	8,407E-05
12	1	11	12	2	10	4575,68389	-559,4		1,313E-27	1,03E-27	1,03E-27	5,913E-05	4,64E-05	4,64E-05	
7	5	2	8	6	3	4576,20278	-0,2	-0,2	2,994E-26	2,47E-26	3,327E-26	1,295E-04	1,07E-04	1,07E-04	1,431E-04
6	5	1	7	6	2	4576,90219	-134,8	-6,9	2,354E-26	1,92E-26	5,324E-26	1,947E-04	1,58E-04	1,58E-04	4,379E-04
4	3	2	5	4	1	4577,83593*	300,1	-4,8	8,108E-26	7,31E-26	8,107E-26	9,720E-05	8,76E-05	8,76E-05	9,667E-05
7	1	7	8	0	8	4578,02266*	307,1	-2,1	1,020E-25	8,78E-26	9,611E-26	3,617E-04	3,11E-04	3,11E-04	3,388E-04
7	0	7	8	1	8	4578,02266*	307,7		3,061E-25	2,63E-25	2,883E-25	3,617E-04	3,11E-04	3,11E-04	3,388E-04
8	2	7	9	1	8	4578,72851*	44,3	-3,2	1,297E-25	1,11E-25	1,275E-25	3,131E-04	2,67E-04	2,67E-04	3,060E-04
8	1	7	9	2	8	4578,72851*	53,6		4,324E-26	3,69E-26	4,250E-26	3,131E-04	2,67E-04	2,67E-04	3,060E-04
7	7	1	8	8	0	4579,39311	-1427,3	-13,3	1,647E-26	1,44E-26	1,505E-26	3,013E-04	2,63E-04	2,63E-04	2,738E-04
7	7	0	8	8	1	4579,54279	-1470,1	-0,4	4,356E-26	4,21E-26	4,558E-26	2,656E-04	2,56E-04	2,56E-04	2,764E-04
6	6	1	7	7	0	4579,89235*	-858,7	-5,2	9,074E-26	8,04E-26	9,075E-26	2,935E-04	2,60E-04	2,60E-04	2,920E-04
6	6	0	7	7	1	4580,24561	-844,9	-6,0	3,000E-26	2,70E-26	3,517E-26	2,911E-04	2,62E-04	2,62E-04	3,393E-04
11	3	8	12	4	9	4580,40608	-603,4	3,6	9,910E-27	8,17E-27	1,159E-26	2,514E-04	2,07E-04	2,07E-04	2,924E-04
8	5	3	9	6	4	4580,77029	232,2	-14,7	5,877E-27	4,18E-27	7,255E-27	1,298E-04	9,22E-05	9,22E-05	1,593E-04
8	8	1	9	9	0	4581,09320	-2022,8	-8,5	2,421E-26	2,07E-26	1,642E-26	3,116E-04	2,66E-04	2,66E-04	2,102E-04
9	3	7	10	2	8	4581,10307	-268,3	1,9	1,697E-26	1,42E-26	1,293E-26	2,783E-04	2,33E-04	2,33E-04	2,108E-04
9	2	7	10	3	8	4581,10307	-197,6		5,092E-26	4,26E-26	3,881E-26	2,783E-04	2,33E-04	2,33E-04	2,110E-04
8	8	0	9	1	8	4581,16801	-1908,8	-0,2	7,852E-27	6,91E-27	7,852E-27	3,032E-04	2,66E-04	2,66E-04	
5	5	1	6	6	0	4582,78857*	-383,6	4,1	4,835E-26	4,42E-26	1,581E-25	2,867E-04	2,56E-04	2,56E-04	9,136E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta E_M(d)$	Int. (293,25) <sup>(e)</sup>	$\delta_S(f)$	Int. (296) <sup>(g)</sup>	Int. <sup>(h)</sup>	Int. <sup>(i)</sup>	$A_{21}^j$	$A_{21}^{(k)}$	$A_{21}^{(l)}$	
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>													
8	1	8	8	7	4583,01370	-6,0	189,4	3,74(13)E-26	-2,4	2,897E-26	2,54E-26	3,510E-26	4,318E-05	3,78E-05	3,78E-05	5,203E-05
8	0	8	8	7	4583,01370	-6,0	187,5			9,658E-27	8,47E-27	1,169E-26	4,318E-05	3,78E-05	3,78E-05	5,199E-05
5	5	0	6	6	4583,58864*	-1,6	-360,3	1,561(07)E-25	-0,1	1,492E-25	1,35E-25	1,448E-25	2,887E-04	2,61E-04	2,61E-04	2,787E-04
5	4	1	6	5	4583,99863*	10,3	203,6	1,184(05)E-25	2,7	1,099E-25	9,23E-26	9,841E-26	1,849E-04	1,55E-04	1,55E-04	1,648E-04
3	2	2	4	3	4584,68741	-11,9	485,8	2,55(14)E-26	10,5	2,268E-26	2,06E-26	2,396E-26	6,638E-05	6,04E-05	6,04E-05	6,976E-05
10	3	7	11	4	4584,88470	-15,0	-468,4	5,35(32)E-27	-11,9	6,177E-27	4,96E-27	6,584E-27	2,532E-04	2,03E-04	2,03E-04	2,685E-04
10	4	7	11	3	4584,92360	3,4	-451,6	1,57(12)E-26	-14,3	1,854E-26	1,49E-26	1,975E-26	2,533E-04	2,03E-04	2,03E-04	2,684E-04
11	1	10	11	2	4586,16186	0,4	-394,3	1,21(20)E-26	14,3	8,019E-27	6,26E-27	1,018E-26	6,751E-05	5,26E-05	5,26E-05	8,524E-05
11	2	10	11	3	4586,16186					2,673E-27	2,09E-27	2,09E-27	6,751E-05	5,26E-05	5,26E-05	
9	5	4	10	6	4587,31874	-14,6	74,9	1,29(18)E-26	27,3	9,709E-27	7,63E-27	1,317E-26	1,303E-04	1,02E-04	1,02E-04	1,758E-04
8	2	6	9	3	4587,40420	-13,0	-66,8	2,16(15)E-26	-17,8	2,580E-26	2,19E-26	2,576E-26	2,666E-04	2,26E-04	2,26E-04	2,647E-04
8	3	6	9	2	4587,43553*	-4,7	-64,5	7,770(05)E-26	-3,4	7,744E-26	6,59E-26	7,729E-26	2,667E-04	2,26E-04	2,26E-04	2,648E-04
7	1	6	8	2	4587,46154*	8,4	172,4	2,569(02)E-25	1,0	1,824E-25	1,57E-25	1,691E-25	3,087E-04	2,65E-04	2,65E-04	2,846E-04
7	2	6	8	1	4587,46154*	8,4	125,5			6,081E-26	5,23E-26	5,637E-26	3,087E-04	2,65E-04	2,65E-04	2,847E-04
7	4	3	8	5	4587,48614		290,5	3,73(06)E-26	-4,0	3,945E-26	3,08E-26	4,364E-26	1,441E-04	1,12E-04	1,12E-04	1,585E-04
4	4	1	5	5	4588,20736*	4,6	-0,4	2,271(09)E-25	2,6	2,100E-25	1,89E-25	1,745E-25	2,778E-04	2,50E-04	2,50E-04	2,296E-04
9	3	6	10	4	4588,87566	9,6	289,0	2,85(11)E-26	-3,1	3,007E-26	2,51E-26	3,194E-26	2,335E-04	1,95E-04	1,95E-04	2,467E-04
6	1	6	7	0	4589,32820*	3,0	382,0	5,422(09)E-25	-2,3	3,953E-25	3,43E-25	3,663E-25	3,663E-04	3,17E-04	3,17E-04	3,376E-04
6	0	6	7	1	4589,32820*	3,0	393,0			1,318E-25	1,14E-25	1,221E-25	3,663E-04	3,17E-04	3,17E-04	3,376E-04
11	4	7	12	5	4589,79693		-599,9	6,80(30)E-27	11,4	6,284E-27	4,63E-27	7,356E-27	2,362E-04	1,73E-04	1,73E-04	2,750E-04
4	4	0	5	5	4589,93528*	1,8	33,3	7,776(42)E-26	1,4	7,283E-26	6,60E-26	7,341E-26	2,884E-04	2,61E-04	2,61E-04	2,892E-04
8	4	4	9	5	4590,97816	26,9	61,0	7,91(26)E-27	-9,5	8,858E-27	7,30E-27	1,015E-26	1,596E-04	1,31E-04	1,31E-04	1,819E-04
10	5	6	11	4	4592,04282		-494,4	9,23(24)E-27	-12,2	1,072E-26	8,70E-27	1,253E-26	2,071E-04	1,68E-04	1,68E-04	2,409E-04
9	4	5	10	5	4592,18041		-221,2	2,20(16)E-26	17,3	1,868E-26	1,45E-26	1,611E-26	2,028E-04	1,52E-04	1,52E-04	2,114E-04
8	3	5	9	4	4592,21377	-9,3	-99,3	1,48(16)E-26	-5,7	1,588E-26	1,31E-26	1,611E-26	2,224E-04	1,83E-04	1,83E-04	2,244E-04
8	4	5	9	3	4592,77228*	-3,2	-140,4	4,905(07)E-25	-0,9	4,788E-26	3,95E-26	5,001E-26	2,235E-04	1,84E-04	1,84E-04	2,322E-04
7	2	5	8	3	4593,22001*	5,1	71,8	1,164(09)E-25	0,3	1,113E-25	9,45E-26	1,045E-25	2,563E-04	2,17E-04	2,17E-04	2,393E-04
7	3	5	8	2	4593,35811	-4,9	66,4	3,54(12)E-26	-3,4	3,716E-26	3,16E-26	4,114E-26	2,567E-04	2,18E-04	2,18E-04	2,826E-04
5	3	2	6	4	4593,57977*	-5,3	441,4	1,061(09)E-25	-1,6	1,026E-25	8,88E-26	1,028E-25	1,510E-04	1,30E-04	1,30E-04	1,505E-04
9	5	5	10	4	4593,96536	-30,0	-364,0	6,47(30)E-27	2,3	6,320E-27	4,99E-27	6,681E-27	1,987E-04	1,57E-04	1,57E-04	2,089E-04
4	3	1	5	4	4594,19279*	-1,1	431,1	9,599(66)E-26	0,9	5,243E-26	4,51E-26	5,508E-26	1,843E-04	1,58E-04	1,58E-04	1,925E-04
2	1	2	3	2	4594,19279*	-1,1	591,0			3,754E-26	3,43E-26	4,051E-26	3,571E-05	3,27E-05	3,27E-05	3,833E-05
7	3	4	8	4	4594,44144*	24,4	100,9	6,627(68)E-26	-2,7	6,546E-26	5,55E-26	7,099E-26	1,947E-04	1,65E-04	1,65E-04	2,100E-04
7	0	7	7	1	4595,07758	-3,2	275,0	6,73(11)E-26	10,9	4,510E-26	4,05E-26	5,355E-26	4,941E-05	4,43E-05	4,43E-05	5,835E-05
7	1	7	7	2	4595,07758	-3,2	287,0			1,503E-26	1,35E-26	1,784E-26	4,941E-05	4,43E-05	4,43E-05	5,832E-05
6	1	5	7	2	4595,75048*	1,8	272,9	8,783(65)E-26	4,6	7,985E-26	6,90E-26	6,655E-26	3,029E-04	2,61E-04	2,61E-04	2,511E-04
6	2	5	7	1	4595,77411*	6,1	266,7	2,406(17)E-25	-4,5	2,396E-25	2,07E-25	2,506E-25	3,030E-04	2,62E-04	2,62E-04	3,152E-04
3	3	1	4	4	4596,17299*	-0,1	286,7	8,603(72)E-26	-1,9	8,290E-26	7,49E-26	8,187E-26	2,612E-04	2,36E-04	2,36E-04	2,566E-04
10	1	9	10	2	4596,29009	0,9	-253,3	1,80(16)E-26	-5,5	4,855E-27	4,01E-27	4,861E-27	7,250E-05	5,98E-05	5,98E-05	7,219E-05
10	2	9	10	3	4596,29009	0,9	-250,5			1,457E-26	1,20E-26	1,458E-26	7,250E-05	5,98E-05	5,98E-05	7,218E-05
8	5	4	9	4	4596,40968	25,8	-223,1	2,77(10)E-26	0,8	2,809E-26	2,35E-26	3,025E-26	1,686E-04	1,41E-04	1,41E-04	1,806E-04
7	4	4	8	3	4596,47932	5,8	-15,8	2,44(13)E-26	9,5	2,234E-26	1,90E-26	2,223E-26	1,994E-04	1,69E-04	1,69E-04	1,973E-04
6	2	4	7	3	4598,37147*	-10,3	212,9	5,110(79)E-26	1,3	4,817E-26	4,15E-26	4,800E-26	2,369E-04	2,04E-04	2,04E-04	2,348E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.		$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta_{S'}^f$	Int. (296g)	Int. (h)	Int. (i)	$\Lambda_{21}^g$	$\Lambda_{21}^h$	$\Lambda_{21}^i$			
J	$K_a$	$K_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
6	3	4	7	5	4598,97177*	-1,3	-1,1	179,9	1,498(08)E-25	-1,7	1,456E-25	1,26E-25	1,441E-25	1,441E-25	2,386E-04	2,06E-04	2,350E-04
3	3	0	4	1	4599,59433*	6,3	5,2	332,3	2,974(14)E-25	0,8	2,789E-25	2,52E-25	2,952E-25	2,952E-25	2,917E-04	2,64E-04	3,072E-04
5	0	5	6	1	4600,17138*	2,8	3,1	468,9	6,684(10)E-25	-0,4	4,766E-25	4,15E-25	4,383E-25	4,383E-25	3,713E-04	3,23E-04	3,396E-04
5	1	5	6	0	4600,17138*	2,8	3,1	446,1			1,589E-25	1,38E-25	1,461E-25	1,461E-25	3,713E-04	3,23E-04	3,396E-04
7	5	3	8	4	4600,99428		14,4	-188,8	1,15(22)E-26	-4,9	1,225E-26	1,05E-26	1,148E-26	1,148E-26	1,336E-04	1,14E-04	1,245E-04
6	4	3	7	3	4601,08756*	0,6	0,6	57,6	8,707(93)E-26	-1,4	8,452E-26	7,27E-26	8,550E-26	8,550E-26	1,704E-04	1,46E-04	1,715E-04
5	2	3	6	3	4602,33896*	-0,4	-0,4	374,6	1,752(08)E-25	-2,7	1,711E-25	1,47E-25	1,633E-25	1,633E-25	2,140E-04	1,84E-04	2,032E-04
5	1	4	6	2	4603,54399*	5,9	5,3	367,2	3,022(10)E-25	-0,7	2,889E-25	2,52E-25	2,743E-25	2,743E-25	2,926E-04	2,55E-04	2,763E-04
5	2	4	6	1	4603,66997*	-0,3	-0,6	360,2	9,947(12)E-26	-2,2	9,645E-26	8,40E-26	9,010E-26	9,010E-26	2,930E-04	2,55E-04	2,723E-04
4	2	2	5	3	4604,57038*	9,8	9,8	514,2	6,787(78)E-26	6,8	5,997E-26	5,25E-26	6,494E-26	6,494E-26	1,859E-04	1,63E-04	2,003E-04
5	3	3	6	2	4604,70188*	8,8	8,8	266,9	5,998(95)E-26	-0,5	5,735E-26	4,99E-26	5,768E-26	5,768E-26	2,152E-04	1,87E-04	2,153E-04
8	6	3	9	5	4605,04781	19,1	19,1	-492,6	1,65(16)E-26	7,9	1,398E-26	1,19E-26	1,948E-26	1,948E-26	1,015E-04	8,66E-05	1,407E-04
9	2	8	9	3	4606,05775	-3,5	-3,5	-94,5	3,32(13)E-26	-6,3	8,965E-27	7,34E-27	1,069E-26	1,069E-26	8,355E-05	6,83E-05	9,909E-05
9	1	8	9	2	4606,05775	-3,5	-3,5	-109,0			2,690E-26	2,20E-26	3,206E-26	3,206E-26	8,356E-05	6,83E-05	9,906E-05
2	2	1	3	3	4606,66790*	8,0	7,7	493,8	2,483(17)E-25	2,3	2,286E-25	2,07E-25	2,455E-25	2,455E-25	2,296E-04	2,08E-04	2,452E-04
6	1	6	6	2	4606,69632*	-11,8	-11,5	376,6	1,014(63)E-25	4,0	6,928E-26	6,15E-26	5,798E-26	5,798E-26	5,945E-05	5,28E-05	4,948E-05
6	0	6	6	1	4606,69632*	-11,8	-11,5	303,2			2,310E-26	2,05E-26	1,934E-26	1,934E-26	5,946E-05	5,28E-05	4,952E-05
3	2	1	4	3	4606,87326*	2,6	2,1	552,3	2,226(08)E-25	-1,1	2,127E-25	1,86E-25	2,312E-25	2,312E-25	2,009E-04	1,75E-04	2,172E-04
5	4	2	6	3	4608,64365	-20,5	-20,5	62,0	2,52(12)E-26	-5,0	2,659E-26	2,34E-26	2,973E-26	2,973E-26	1,165E-04	1,02E-04	1,296E-04
6	5	2	7	4	4610,09330	20,0	20,0	-228,7	3,24(11)E-26	-2,9	3,369E-26	2,97E-26	3,408E-26	3,408E-26	7,865E-05	6,92E-05	7,914E-05
4	0	4	5	1	4610,54023*	23,3	-23,5	-524,3	1,967(07)E-25	5,0	1,765E-25	1,55E-25	9,760E-26	9,760E-26	3,754E-04	3,29E-04	2,065E-04
4	1	4	5	0	4610,55480*	8,0	-10,1	-525,1	5,754(05)E-25	2,5	5,296E-25	4,65E-25	5,876E-25	5,876E-25	3,755E-04	3,29E-04	4,144E-04
4	1	3	5	2	4610,65552*	5,2	4,6	466,5	1,163(11)E-25	4,5	1,051E-25	9,19E-26	1,097E-25	1,097E-25	2,768E-04	2,42E-04	2,873E-04
4	2	3	5	1	4611,28453*	2,3	2,0	436,9	3,374(11)E-25	1,0	3,161E-25	2,77E-25	3,144E-25	3,144E-25	2,775E-04	2,43E-04	2,745E-04
4	3	2	5	2	4611,82997*	-14,3	-14,8	306,3	1,676(09)E-25	-3,9	1,650E-25	1,45E-25	8,563E-26	8,563E-26	1,702E-04	1,50E-04	8,785E-05
2	2	0	3	3	4612,58501*	9,1	9,1	523,6	1,144(08)E-25	4,1	1,034E-25	9,31E-26	1,037E-25	1,037E-25	3,091E-04	2,78E-04	3,085E-04
8	2	7	8	3	4615,44717*	2,7	2,7	40,6	6,688(57)E-26	6,9	4,478E-26	3,84E-26	4,113E-26	4,113E-26	9,184E-05	7,86E-05	8,391E-05
8	1	7	8	2	4615,44717*	2,7	2,7	-35,6			1,493E-26	1,28E-26	1,372E-26	1,372E-26	9,187E-05	7,86E-05	8,397E-05
12	3	10	12	4	4615,52055	-333,2	67,5	-333,2	7,57(28)E-27	35,3	3,809E-27	2,33E-27	4,554E-27	4,554E-27	9,029E-05	5,50E-05	1,073E-04
12	2	10	12	3	4615,52055	-336,8		-336,8			1,270E-27	7,76E-28			9,029E-05	5,50E-05	
3	1	2	4	2	4616,56454*	-1,6	-2,2	569,6	3,345(15)E-25	4,9	3,001E-25	2,65E-25	3,144E-25	3,144E-25	2,514E-04	2,22E-04	2,620E-04
5	1	5	5	2	4617,85287	17,7	8,7	443,0	3,27(10)E-26	-0,8	3,287E-26	2,97E-26	2,448E-26	2,448E-26	7,104E-05	6,41E-05	5,262E-05
5	0	5	5	1	4617,89857*	-14,3	1,7	446,8	9,037(09)E-25	-0,7	9,880E-26	8,92E-26	9,922E-26	9,922E-26	7,116E-05	6,42E-05	7,108E-05
3	2	4	1	3	4619,19482*	-14,8	-14,8	487,5	1,927(08)E-26	-4,9	9,825E-26	8,69E-26	1,057E-25	1,057E-25	2,468E-04	2,18E-04	2,642E-04
1	1	1	2	2	4619,79338*	6,8	6,8	621,7	5,141(91)E-26	5,2	4,581E-26	4,14E-26	4,759E-26	4,759E-26	1,736E-04	1,57E-04	1,794E-04
3	0	3	4	1	4620,40120*	5,0	0,5	579,0	5,592(15)E-25	-1,2	5,331E-25	4,70E-25	5,183E-25	5,183E-25	3,787E-04	3,34E-04	3,662E-04
3	1	3	4	0	4620,49372*	0,2	0,0	575,1	1,918(20)E-25	1,6	1,778E-25	1,57E-25	1,758E-25	1,758E-25	3,789E-04	3,34E-04	3,727E-04
4	4	1	5	3	4621,14671	4,1	-10,9	33,1	4,18(05)E-26	9,2	3,801E-26	3,57E-26	4,154E-26	4,154E-26	4,346E-05	4,08E-05	4,725E-05
2	1	1	3	2	4621,50951*	-4,9	1,5	623,6	9,346(63)E-26	-4,3	9,174E-26	8,11E-26	8,389E-26	8,389E-26	2,512E-04	2,22E-04	2,285E-04
3	3	1	4	2	4622,63971	27,1	11,1	301,5	2,82(10)E-26	-3,5	2,900E-26	2,65E-26	2,597E-26	2,597E-26	7,42E-05	7,42E-05	7,240E-05
11	2	9	11	3	4623,22593	15,3	15,3	-548,4	1,27(25)E-26	12,5	8,597E-27	6,59E-27	2,081E-26	2,081E-26	1,091E-04	8,35E-05	2,626E-04
11	3	9	11	4	4623,22593	-532,6		-532,6			2,865E-27	2,20E-27			1,091E-04	8,34E-05	
7	2	6	7	3	4624,43687	19,7	19,7	135,7	2,49(11)E-26	0,2	2,499E-26	2,12E-26	2,021E-26	2,021E-26	1,077E-04	9,14E-05	8,665E-05

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.		$\delta_{\nu}^{M(b)}$	$\delta_{\nu}^{H(c)}$	$\delta_{\nu}^{EM(d)}$	Int. (293,25) <sup>(e)</sup>	$\delta_{S(f)}$	Int. (296) <sup>(g)</sup>	Int. <sup>(h)</sup>	Int. <sup>(i)</sup>	$\Lambda_{21}^{(j)}$	$\Lambda_{21}^{(k)}$	$\Lambda_{21}^{(l)}$	
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J'	K' <sub>a</sub>	K' <sub>c</sub>	см <sup>-1</sup>											
7	1	6	7	2	5	4624,47804*	3,4	145,3	7,894(88)E-26	0,4	7,506E-26	6,37E-26	7,381E-26	1,078E-04	9,15E-05	1,055E-04	
1	1	0	2	2	1	4628,45648*	5,8	628,1	3,324(08)E-25	2,4	3,049E-25	2,74E-25	2,771E-25	3,807E-04	3,42E-04	3,441E-04	
4	1	4	4	2	3	4628,47958*	8,8	508,7	1,465(08)E-25	1,1	1,366E-25	1,22E-25	1,612E-25	8,948E-05	8,01E-05	1,050E-04	
4	0	4	4	1	3	4628,74415*	1,5	514,8	4,921(52)E-26	0,9	4,601E-26	4,11E-26	4,961E-26	9,027E-05	8,07E-05	9,683E-05	
2	2	1	3	1	2	4629,00369*	-1,1	500,3	1,958(08)E-25	4,2	1,765E-25	1,59E-25	1,737E-25	1,606E-04	1,45E-04	1,572E-04	
2	0	2	3	1	3	4629,59089*	-1,1	627,9	1,682(06)E-25	1,5	1,558E-25	1,38E-25	1,494E-25	3,793E-04	3,36E-04	3,617E-04	
2	1	2	3	0	3	4630,13795*	4,5	610,9	4,906(07)E-25	-1,2	4,666E-25	4,14E-25	4,404E-25	3,786E-04	3,36E-04	3,554E-04	
10	3	8	10	4	7	4630,50451	-25,9	-386,9	2,37(23)E-26	4,9	1,737E-26	1,33E-26	1,950E-26	1,243E-04	9,46E-05	1,388E-04	
10	2	8	10	3	7	4630,50451	-25,9	-460,0			5,792E-27	4,42E-27	6,509E-27	1,243E-04	9,46E-05	1,390E-04	
6	2	5	6	3	4	4632,97945*	5,5	253,0	1,215(11)E-25	1,3	1,141E-25	1,00E-25	1,206E-25	1,223E-04	1,07E-04	1,286E-04	
6	1	5	6	2	4	4633,18449	6,9	248,9	3,84(10)E-26	0,3	3,835E-26	3,36E-26	4,114E-26	1,233E-04	1,08E-04	1,315E-04	
9	3	7	9	4	6	4637,43250	-6,0	-228,1	1,09(19)E-26	7,3	1,033E-26	8,44E-27	1,061E-26	1,320E-04	1,08E-04	1,348E-04	
9	2	7	9	3	6	4637,46616	12,6	-231,8	2,89(07)E-26	-5,2	3,103E-26	2,53E-26	2,569E-26	1,321E-04	1,08E-04	1,088E-04	
1	0	1	2	1	2	4637,80109*	2,9	665,6	3,639(17)E-25	-1,1	3,454E-25	3,07E-25	3,456E-25	3,989E-04	3,55E-04	3,970E-04	
3	1	3	3	2	2	4638,27347*	31,7	566,0	6,024(55)E-26	-1,0	5,727E-26	5,19E-26	4,953E-26	1,128E-04	1,02E-04	9,705E-05	
3	0	3	3	1	2	4639,52261*	2,1	570,9	2,003(09)E-25	2,0	1,847E-25	1,66E-25	1,857E-25	1,206E-04	1,08E-04	1,206E-04	
1	1	1	2	0	2	4640,14612*	-2,8	625,5	1,053(05)E-25	-1,2	1,000E-25	8,95E-26	1,086E-25	3,464E-04	3,10E-04	3,741E-04	
5	5	0	6	4	3	4640,79836		-308,7	9,12(25)E-27	-13,0	1,035E-26	9,81E-27	4,813E-27	1,54E-05	1,47E-05	7,190E-06	
5	2	4	5	3	3	4640,87226*	-3,4	350,3	6,055(95)E-26	1,0	5,679E-26	4,96E-26	5,808E-26	1,463E-04	1,28E-04	1,489E-04	
5	1	4	5	2	3	4641,80286*	0,6	356,6	1,860(09)E-25	-0,3	1,769E-25	1,54E-25	1,587E-25	1,512E-04	1,31E-04	1,349E-04	
8	3	6	8	4	5	4643,96598*	-71,2	-89,8	5,649(60)E-26	-4,5	5,677E-26	4,60E-26	1,053E-25	1,522E-04	1,23E-04	2,808E-04	
8	2	6	8	3	5	4644,12140	-5,0	-88,9	1,70(19)E-26	-10,2	1,902E-26	1,54E-26	4,517E-26	1,529E-04	1,23E-04	3,611E-04	
2	1	2	2	2	1	4646,40060*	6,0	604,4	1,961(11)E-25	4,1	1,768E-25	1,60E-25	1,889E-25	1,334E-04	1,20E-04	1,419E-04	
3	3	0	4	2	3	4646,83761		350,2	1,12(21)E-26	9,9	1,010E-26	9,34E-27	6,304E-27	8,572E-06	7,92E-06	5,322E-06	
4	2	3	4	3	2	4647,53457*	0,7	427,9	2,375(08)E-25	2,1	2,197E-25	1,98E-25	2,332E-25	1,642E-04	1,48E-04	1,734E-04	
2	0	2	2	1	1	4649,91608*	1,8	623,9	9,884(07)E-26	2,9	9,015E-26	8,07E-26	8,026E-26	2,005E-04	1,80E-04	1,776E-04	
7	3	5	7	4	4	4649,97729	5,9	44,3	3,37(12)E-26	9,3	3,081E-26	2,63E-26	3,106E-26	1,656E-04	1,41E-04	1,661E-04	
4	1	3	4	2	2	4650,58458*	-2,2	459,5	9,715(56)E-26	2,7	8,931E-26	7,87E-26	9,155E-26	1,970E-04	1,73E-04	2,009E-04	
7	2	5	7	3	4	4650,63781*	2,1	62,9	1,025(06)E-25	3,1	9,508E-26	8,06E-26	8,712E-26	1,698E-04	1,44E-04	1,547E-04	
3	2	2	3	3	1	4651,99459*	2,9	-1,1	478,2	7,669(77)E-26	0,5	7,186E-26	6,44E-26	1,561E-04	1,40E-04	1,482E-04	
6	3	4	6	4	3	4655,08283*	3,3	167,6	1,610(11)E-25	3,1	1,487E-25	1,26E-25	1,448E-25	1,901E-04	1,61E-04	1,842E-04	
11	3	8	11	4	7	4656,13224		-651,2	1,01(22)E-26	11,8	9,252E-27	6,55E-27	8,736E-27	1,679E-04	1,19E-04	1,576E-04	
1	0	1	1	1	0	4656,72346*	5,6	665,3	4,188(08)E-25	0,7	3,899E-25	3,51E-25	3,627E-25	4,141E-04	3,73E-04	3,832E-04	
6	2	4	6	3	3	4657,37898*	3,8	213,3	5,521(81)E-26	-4,3	5,483E-26	4,61E-26	4,743E-26	2,076E-04	1,74E-04	1,787E-04	
3	1	2	3	2	1	4657,61454*	8,4	564,2	4,622(09)E-25	0,3	4,340E-25	3,83E-25	3,986E-25	3,031E-04	2,68E-04	2,769E-04	
5	3	3	5	4	2	4658,51397*	-18,3	257,8	6,611(39)E-26	-3,3	6,480E-26	5,81E-26	6,373E-26	1,916E-04	1,72E-04	1,874E-04	
4	3	2	4	4	1	4659,51237*	-2,3	297,8	1,931(14)E-25	-2,7	1,875E-25	1,67E-25	9,301E-26	1,566E-04	1,39E-04	7,725E-05	
2	1	1	2	2	0	4659,53312*	205,2	621,6	1,712(12)E-25	3,6	1,550E-25	1,39E-25	8,729E-26	3,587E-04	3,23E-04	2,009E-04	
10	4	7	10	5	6	4660,78423	14,3	-462,7	2,18(07)E-26	21,1	1,768E-26	1,37E-26	2,888E-26	1,727E-04	1,34E-04	2,805E-04	
10	3	7	10	4	6	4660,90220		-472,9	6,74(30)E-27	14,6	5,924E-27	4,59E-27	5,764E-27	1,734E-04	1,34E-04	1,678E-04	
3	2	1	3	3	0	4663,44835*	3,5	549,4	4,137(10)E-25	0,0	3,900E-25	3,51E-25	3,669E-25	2,867E-04	2,58E-04	2,683E-04	
5	2	3	5	3	2	4663,74646*	-1,4	372,7	2,968(08)E-25	-1,8	2,865E-25	2,46E-25	2,658E-25	2,730E-04	2,35E-04	2,519E-04	
9	3	6	9	4	5	4665,48154	10,4	-290,3	3,59(10)E-26	1,7	3,607E-26	2,77E-26	5,606E-26	1,996E-04	1,53E-04	3,085E-04	

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta E_M(d)$	Int. (293,25) <sup>(e)</sup>	$\delta S(f)$	Int. (296) <sup>(g)</sup>	Int. <sup>(h)</sup>	Int. <sup>(i)</sup>	$A_{21}^j$	$A_{21}^k$	$A_{21}^l$		
$J$	$K_a$	$K_c$	$J'$													$K'_a$	$K'_c$
4	2	2	4	3	1	4666,31413*	1,3	1,4	510,0	1,634(07)E-25	0,7	1,533E-25	1,33E-25	1,451E-25	3,616E-04	3,14E-04	3,404E-04
4	3	1	4	4	0	4668,49569*	0,9	0,9	419,1	9,400(88)E-26	2,0	8,712E-26	7,90E-26	8,671E-26	2,203E-04	2,00E-04	2,181E-04
8	4	5	8	5	4	4668,53665*	26,5	1,5	-154,1	6,511(84)E-26	1,9	6,155E-26	5,11E-26	4,961E-26	2,054E-04	1,70E-04	1,647E-04
5	4	2	5	5	1	4669,05493*	0,3	0,3	40,4	4,600(66)E-26	-3,3	4,516E-26	3,99E-26	5,163E-26	1,514E-04	1,34E-04	1,722E-04
1	1	0	1	0	1	4669,87162*	8,2	3,3	628,3	4,534(09)E-25	0,8	4,220E-25	3,78E-25	4,011E-25	4,385E-04	3,93E-04	4,146E-04
8	3	5	8	4	4	4670,17810	-12,0	-12,0	-98,2	2,04(13)E-26	-6,8	2,209E-26	1,80E-26	2,464E-26	2,190E-04	1,78E-04	2,430E-04
7	4	4	7	5	3	4670,80761	10,1	10,1	-30,4	3,75(13)E-26	8,7	3,530E-26	2,91E-26	4,074E-26	2,266E-04	1,86E-04	2,602E-04
6	4	3	6	5	2	4671,08242*	6,2	6,5	37,7	1,434(07)E-25	-1,5	1,388E-25	1,24E-25	1,297E-25	2,053E-04	1,84E-04	1,908E-04
7	3	4	7	4	3	4675,08817*	9,7	7,4	108,5	1,315(00)E-25	-4,2	1,313E-25	1,06E-25	1,296E-25	2,732E-04	2,21E-04	2,682E-04
5	4	1	5	5	0	4675,20575*	1,5	4,7	197,6	1,694(00)E-25	3,6	1,551E-25	1,43E-25	1,393E-25	1,743E-04	1,61E-04	1,557E-04
5	3	2	5	4	1	4675,60827*	4,7	4,9	440,6	3,775(08)E-25	-1,5	3,638E-25	3,10E-25	3,329E-25	3,722E-04	3,17E-04	3,388E-04
2	2	0	2	1	1	4676,78558*	3,8	3,4	529,5	1,730(11)E-25	-3,2	1,676E-25	1,49E-25	1,677E-25	3,771E-04	3,36E-04	3,753E-04
6	3	3	6	4	2	4677,97860*	-1,0	-1,0	328,2	8,380(70)E-26	-4,0	8,308E-26	6,98E-26	9,155E-26	3,480E-04	2,92E-04	3,814E-04
1	1	1	0	0	0	4678,16207*	-6,3	2,7	622,4	1,047(11)E-25	-3,3	1,013E-25	9,13E-26	1,049E-25	2,966E-04	2,67E-04	3,054E-04
2	1	1	2	0	2	4679,88609*	-2,1	-2,1	627,7	1,077(07)E-25	-1,6	1,027E-25	9,09E-26	1,041E-25	2,170E-04	1,92E-04	2,189E-04
6	5	2	6	6	1	4680,75201*	-7,9	-7,9	-295,5	9,008(75)E-26	0,4	8,572E-26	7,53E-26	8,389E-26	1,464E-04	1,28E-04	1,425E-04
6	5	3	6	6	0	4684,39982	15,2	15,2	-153,7	3,08(13)E-26	7,5	2,868E-26	2,72E-26	2,138E-26	1,473E-04	1,40E-04	1,092E-04
7	5	3	7	6	2	4685,21489	10,9	10,9	-233,0	2,82(07)E-26	0,7	2,805E-26	2,53E-26	4,033E-26	2,107E-04	1,90E-04	3,012E-04
6	4	2	6	5	1	4685,41596*	6,6	6,6	323,5	8,053(77)E-26	0,9	7,615E-26	6,37E-26	6,534E-26	3,466E-04	2,90E-04	2,958E-04
11	4	7	11	5	6	4685,57688	5,8	5,8	-660,1	7,57(28)E-27	-13,2	8,891E-27	6,52E-27	1,976E-26	2,187E-04	1,60E-04	4,833E-04
2	2	1	2	1	2	4685,76254*	11,4	11,2	505,7	2,306(16)E-25	-2,2	2,213E-25	1,99E-25	1,813E-25	1,566E-04	1,41E-04	1,276E-04
3	2	1	3	1	2	4685,78399*	4,9	5,0	554,4	4,934(24)E-25	-1,2	4,702E-25	4,14E-25	4,598E-25	3,130E-04	2,75E-04	3,045E-04
2	0	2	1	1	1	4685,96608*	8,8	8,5	624,8	1,225(08)E-25	-3,7	1,191E-25	1,08E-25	1,221E-25	2,258E-04	2,05E-04	2,303E-04
10	5	6	10	6	5	4687,26791	5,4	5,0	-500,9	1,55(17)E-26	-19,9	1,925E-26	1,41E-26	1,502E-26	2,440E-04	1,78E-04	1,894E-04
8	5	4	8	6	3	4687,81554*	5,4	5,0	602,6	5,413(08)E-25	2,6	4,318E-25	3,91E-25	4,175E-25	2,713E-04	2,45E-04	2,609E-04
3	3	0	3	2	1	4687,88746*	6,6	5,5	207,1	4,238E-25	-1,1	4,238E-25	3,75E-25	3,908E-25	2,999E-04	2,65E-04	2,056E-04
9	5	5	9	6	4	4688,33059	-18,6	-18,6	-368,0	1,26(19)E-26	9,2	1,173E-26	9,49E-27	1,029E-26	2,428E-04	1,96E-04	2,118E-04
9	4	5	9	5	4	4691,59047	5,7	6,7	-196,6	4,31(05)E-26	6,3	4,132E-26	3,22E-26	4,074E-26	2,788E-04	2,17E-04	2,734E-04
7	4	3	7	5	2	4692,45354*	4,4	4,0	299,0	1,845(17)E-25	1,5	1,744E-25	1,44E-25	1,520E-25	4,001E-04	3,29E-04	3,468E-04
3	1	2	3	0	3	4693,55854*	1,4	0,8	572,5	2,565(09)E-25	-0,4	2,421E-25	2,14E-25	2,276E-25	1,442E-04	1,28E-04	1,348E-04
8	4	4	8	5	3	4694,03722	-75,8	-75,8	80,4	2,72(07)E-26	-11,3	3,086E-26	2,40E-26	2,298E-26	3,522E-04	2,74E-04	2,608E-04
7	6	2	7	7	1	4694,70828	19,1	19,1	-708,8	1,68(17)E-26	4,5	1,627E-26	1,43E-26	8,905E-27	1,437E-04	1,26E-04	7,823E-05
4	3	1	4	2	2	4694,96211*	2,1	2,4	430,9	1,684(16)E-25	-1,0	1,607E-25	1,41E-25	1,471E-25	3,613E-04	3,16E-04	3,290E-04
3	2	2	3	1	3	4695,87032*	11,2	10,7	491,6	8,126(70)E-26	-3,9	7,940E-26	7,06E-26	6,562E-26	1,420E-04	1,26E-04	1,167E-04
7	5	2	7	6	1	4696,00835*	7,5	7,7	111,8	1,220(07)E-25	-3,7	1,214E-25	9,99E-26	8,857E-26	3,088E-04	2,54E-04	2,240E-04
3	0	3	2	1	2	4696,28134*	2,4	1,8	575,1	6,890(47)E-25	4,8	6,154E-25	5,58E-25	5,997E-25	3,123E-04	2,83E-04	3,028E-04
3	3	1	3	2	2	4696,58278*	3,8	3,6	301,8	9,996(04)E-26	4,4	8,993E-26	8,17E-26	6,574E-26	1,816E-04	1,65E-04	1,321E-04
7	6	1	7	7	0	4696,62392	-9,8	-2,1	-611,3	4,71(05)E-26	6,0	4,484E-26	4,44E-26	4,804E-26	1,322E-04	1,31E-04	1,409E-04
3	1	3	2	0	2	4696,64996*	-0,4	-0,8	569,2	2,238(00)E-25	0,6	2,087E-25	1,89E-25	2,191E-25	3,174E-04	2,87E-04	3,314E-04
4	2	2	4	1	3	4700,82232*	2,2	2,4	519,5	1,158(07)E-25	1,4	1,077E-25	9,42E-26	1,004E-25	2,180E-04	1,91E-04	2,021E-04
8	6	3	8	7	2	4700,95933*	5,3	5,3	-591,2	4,634(94)E-26	0,6	4,452E-26	4,08E-26	4,800E-26	2,114E-04	1,93E-04	2,267E-04
4	4	0	4	3	1	4703,39113*	-2,7	-2,7	58,8	1,062(06)E-25	2,3	9,804E-26	8,64E-26	9,559E-26	2,349E-04	2,07E-04	2,278E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.		$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta_{EM}^d$	Int. (296)g	Int. <sup>h</sup>	Int. <sup>i</sup>	$A_{21}^j$	$A_{21}^k$	$A_{21}^l$			
J	$K_a$	$K_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2	1	1	1	0	4704,68432*	10,2	4,2	499,5	4,695(11)E-25	-1,7	4,478E-25	4,04E-25	4,174E-25	2,912E-04	2,62E-04	2,700E-04	2,700E-04
4	0	4	3	1	3 4705,41944*	0,4	3,0	516,8	2,848(23)E-25	5,1	2,642E-25	2,31E-25	2,631E-25	3,550E-04	3,23E-04	3,656E-04	3,656E-04
4	1	4	3	0	3 4705,47411*	6,1	4,3	516,9	8,128(20)E-25	0,1	7,637E-25	6,95E-25	7,385E-25	3,555E-04	3,23E-04	3,420E-04	3,420E-04
9	6	4	9	7	3 4705,96256		25,7	-513,7	1,15(20)E-26	4,3	1,136E-26	8,83E-27	8,001E-27	2,841E-04	2,20E-04	1,991E-04	1,991E-04
4	3	2	4	2	3 4706,75450*	10,0	10,0	304,2	3,948(46)E-25	0,1	3,019E-25	2,67E-25	2,909E-25	2,045E-04	1,81E-04	1,960E-04	1,960E-04
4	1	3	4	0	4 4706,75450*	10,0	10,0	534,9			7,009E-26	6,19E-26	7,127E-26	1,206E-04	1,07E-04	1,219E-04	1,219E-04
8	5	3	8	6	2 4706,84243	21,3	1,3	233,0	3,51(12)E-26	8,4	3,275E-26	2,65E-26	3,642E-26	4,137E-04	3,35E-04	4,576E-04	4,576E-04
4	2	3	4	1	4 4707,32419*	0,9	6,4	441,1	2,165(10)E-25	-3,3	2,107E-25	1,87E-25	1,967E-25	1,208E-04	1,07E-04	1,122E-04	1,122E-04
5	4	1	5	3	2 4708,14436*	3,6	4,3	223,7	3,881(22)E-25	-0,6	3,705E-25	3,24E-25	3,584E-25	3,598E-04	3,14E-04	3,462E-04	3,462E-04
10	6	5	10	7	4 4709,08008	-29,2	-29,2	-557,7	1,50(16)E-26	-12,9	1,758E-26	1,39E-26	2,126E-26	2,775E-04	2,19E-04	3,338E-04	3,338E-04
5	3	2	5	2	3 4709,60260*	5,0	4,9	449,7	3,337(14)E-25	-0,5	3,178E-25	2,74E-25	2,887E-25	2,797E-04	2,41E-04	2,527E-04	2,527E-04
3	1	2	2	1	4709,82111*	2,1	2,0	565,2	2,500(13)E-25	-0,8	2,368E-25	2,15E-25	2,168E-25	1,312E-04	1,19E-04	1,195E-04	1,195E-04
4	4	1	4	3	2 4710,91777*	2,7	3,0	26,0	2,447(23)E-25	-1,5	2,347E-25	2,18E-25	2,305E-25	1,803E-04	1,67E-04	1,761E-04	1,761E-04
8	7	2	8	8	1 4710,94899	-82,1	-81,8	-1234,5	2,39(13)E-26	-4,0	2,539E-26	2,25E-26	5,655E-26	1,446E-04	1,28E-04	3,202E-04	3,202E-04
2	2	0	1	1	1 4712,83537*	3,7	3,7	528,3	9,800(86)E-26	5,0	7,770E-26	7,07E-26	8,712E-26	1,490E-04	1,36E-04	1,662E-04	1,662E-04
11	5	6	11	6	5 4712,83537*			-501,7			1,009E-26	6,91E-27		3,163E-04	2,16E-04		
9	5	4	9	6	3 4713,13752*	1,2	1,2	130,1	5,549(70)E-26	-4,3	5,624E-26	4,21E-26	5,445E-26	4,322E-04	3,23E-04	4,162E-04	4,162E-04
5	1	5	4	0	4 4713,93941*	-59,9	59,1	387,0	1,180(08)E-24	1,9	2,727E-25	2,48E-25	9,309E-26	3,849E-04	3,50E-04	1,307E-04	1,307E-04
5	0	5	4	1	4 4713,93941*	59,1	59,1	462,8			8,178E-25	7,44E-25	2,791E-25	3,848E-04	3,50E-04	1,306E-04	1,306E-04
3	2	2	2	1	1 4716,19501*	0,1	0,3	482,6	1,510(00)E-25	-1,1	1,433E-25	1,30E-25	1,454E-25	2,343E-04	2,13E-04	2,364E-04	2,364E-04
5	1	4	5	0	5 4718,80284*	6,4	6,0	373,2	1,840(10)E-25	-0,5	1,746E-25	1,54E-25	1,575E-25	1,061E-04	9,38E-05	9,519E-05	9,519E-05
5	2	4	5	1	5 4718,92054*	-15,6	11,7	367,7	5,935(83)E-26	-4,0	5,827E-26	5,16E-26	5,029E-26	1,062E-04	9,40E-05	9,119E-05	9,119E-05
5	3	3	5	2	4 4719,35484*	5,4	0,4	270,7	8,914(91)E-26	1,4	8,317E-26	7,40E-26	7,946E-26	1,877E-04	1,67E-04	1,784E-04	1,784E-04
6	4	2	6	3	3 4720,78819*	104,9	104,9	335,6	9,380(76)E-26	2,7	8,690E-26	7,35E-26	4,193E-26	3,381E-04	2,86E-04	1,623E-04	1,623E-04
9	6	3	9	7	2 4721,24247	24,7	15,7	83,8	4,63(05)E-26	3,0	4,572E-26	3,67E-26	4,719E-26	3,942E-04	3,16E-04	4,047E-04	4,047E-04
6	0	6	5	1	5 4721,95426*	2,6	3,5	384,4	1,100(01)E-24	-1,7	2,640E-25	2,40E-25	2,438E-25	4,078E-04	3,71E-04	3,745E-04	3,745E-04
6	1	6	5	0	5 4721,95426*	2,6	3,5	373,5			7,922E-25	7,21E-25	7,314E-25	4,078E-04	3,71E-04	3,745E-04	3,745E-04
9	7	2	9	8	1 4722,56300	11,0	11,0	-735,1	2,73(13)E-26	6,0	2,632E-26	2,12E-26	2,936E-26	2,660E-04	2,14E-04	2,950E-04	2,950E-04
5	5	0	5	4	1 4722,82692*	3,2	4,8	-308,9	1,911(12)E-25	-4,1	1,887E-25	1,67E-25	1,785E-25	1,970E-04	1,74E-04	1,854E-04	1,854E-04
3	3	0	3	0	3 4723,83201		10,7	357,1	6,50(30)E-27	5,3	6,098E-27	5,72E-27	4,304E-27	3,678E-06	3,45E-06	2,582E-06	2,582E-06
4	1	3	3	2	2 4724,52778*	-0,2	2,8	461,1	1,627(06)E-25	-0,1	1,532E-25	1,39E-25	1,109E-25	2,435E-04	2,22E-04	1,754E-04	1,754E-04
10	7	4	10	8	3 4725,23309		9,3	-840,1	1,56(13)E-26	1,2	1,596E-26	1,21E-26	9,542E-27	3,079E-04	2,33E-04	1,830E-04	1,830E-04
6	5	1	6	4	2 4725,81587*	11,7	0,7	-92,4	7,546(96)E-26	-5,2	7,569E-26	6,69E-26	7,663E-26	3,236E-04	2,86E-04	3,258E-04	3,258E-04
4	2	3	3	1	2 4726,44550*	3,0	2,9	432,0	5,269(11)E-25	-1,5	5,034E-25	4,54E-25	4,570E-25	2,652E-04	2,39E-04	2,395E-04	2,395E-04
6	3	3	3	6	2 4726,49194*	5,4	5,4	334,6	7,678(14)E-26	5,5	6,903E-26	6,04E-26	5,727E-26	2,311E-04	2,02E-04	1,907E-04	1,907E-04
5	5	1	5	4	2 4728,52981	16,1	16,1	-327,4	6,62(08)E-26	14,5	5,659E-26	5,42E-26	4,638E-26	1,723E-04	1,65E-04	1,405E-04	1,405E-04
7	7	0	8	4	5 4728,52981			-1269,4			1,431E-27	1,01E-29		4,508E-06	3,19E-08		
7	0	7	6	1	6 4729,48510*	4,0	3,4	291,9	9,705(12)E-25	-2,8	7,087E-25	6,43E-25	6,426E-25	4,279E-04	3,88E-04	3,860E-04	3,860E-04
7	1	7	6	0	6 4729,48510*	4,0	3,4	290,3			2,362E-25	2,14E-25	2,141E-25	4,279E-04	3,88E-04	3,858E-04	3,858E-04
6	1	5	6	0	6 4730,15805*		7,1	276,7	4,945(72)E-26	1,7	4,603E-26	4,07E-26	4,677E-26	9,624E-05	8,50E-05	9,727E-05	9,727E-05
6	2	5	6	1	6 4730,18053*	15,3	15,3	272,6	1,512(11)E-25	3,5	1,381E-25	1,22E-25	1,359E-25	9,626E-05	8,51E-05	9,421E-05	9,421E-05
6	2	4	6	1	5 4732,29921*	-13,9	8,1	222,7	6,689(13)E-26	-1,3	6,429E-26	5,64E-26	7,623E-26	1,746E-04	1,53E-04	2,060E-04	2,060E-04
6	3	4	6	2	5 4732,84698*	2,8	3,1	188,4	1,961(12)E-25	-4,2	1,940E-25	1,70E-25	1,660E-25	1,757E-04	1,54E-04	1,495E-04	1,495E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta E_M(d)$	Int. (293,25) <sup>(e)</sup>	$\delta_S(f)$	Int. (296) <sup>(g)</sup>			Int. <sup>(h)</sup>	Int. <sup>(i)</sup>	$\Lambda_{21}^j$	$\Lambda_{21}^k$	$\Lambda_{21}^l$
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J'							K' <sub>a</sub>	K' <sub>c</sub>	7					
4	2	2	3	3	1	4733,62253*	1,3	1,6	514,6	4,380(61)E-26	-1,9	4,203E-26	3,86E-26	4,683E-26	7,353E-05	6,75E-05	8,150E-05
6	4	3	6	3	4	4733,82095*	8,5	1,2	62,7	2,077(16)E-25	-4,4	2,063E-25	1,85E-25	1,948E-25	2,310E-04	2,07E-04	2,169E-04
3	3	1	2	2	0	4734,60654*	3,4	3,3	301,3	2,052(11)E-25	0,9	1,912E-25	1,73E-25	1,765E-25	3,262E-04	2,96E-04	2,995E-04
7	5	2	7	4	3	4735,42667*	8,7	-0,3	151,4	1,782(12)E-25	-3,7	1,771E-25	1,47E-25	1,652E-25	3,781E-04	3,14E-04	3,508E-04
8	0	8	7	1	7	4736,53842*	4,2	3,8	195,0	8,258(30)E-25	-0,4	1,969E-25	1,78E-25	1,859E-25	4,459E-04	4,03E-04	4,187E-04
8	1	8	7	0	7	4736,53842*	4,2	3,8	194,7			5,907E-25	5,35E-25	5,578E-25	4,459E-04	4,03E-04	4,188E-04
5	1	4	4	2	3	4736,72810*	7,0	4,7	361,6	5,650(14)E-25	-2,5	5,464E-25	4,99E-25	4,941E-25	3,066E-04	2,80E-04	2,758E-04
5	2	4	4	1	3	4737,12394*	-12,6	8,4	353,0	1,959(44)E-25	-1,7	1,843E-25	1,68E-25	1,730E-25	3,099E-04	2,83E-04	2,894E-04
11	8	3	11	7	4	4737,12394*			322,9			1,194E-26	8,44E-27	1,730E-25	4,424E-04	3,12E-04	
6	5	2	6	4	3	4737,96159*	-1,1	4,5	-245,3	2,007(09)E-25	-2,1	1,952E-25	1,71E-25	1,740E-25	2,585E-04	2,27E-04	2,292E-04
3	3	0	2	2	1	4740,09412*	4,2	4,4	345,2	4,983(11)E-25	-1,3	4,741E-25	4,37E-25	4,320E-25	2,661E-04	2,45E-04	2,412E-04
7	4	3	7	3	4	4740,33036*	-4,4	6,6	297,1	1,603(15)E-25	4,8	1,461E-25	1,26E-25	1,472E-25	2,710E-04	2,34E-04	2,716E-04
7	1	6	7	0	7	4740,98659*	-1,1	5,9	181,0	1,444(22)E-25	-0,9	1,038E-25	9,20E-26	8,647E-26	8,900E-05	7,88E-05	7,371E-05
7	2	6	7	1	7	4740,98659*	-1,1	5,9	136,3			3,462E-26	3,07E-26	2,883E-26	8,900E-05	7,88E-05	7,373E-05
9	0	9	8	1	8	4743,11763*	4,3	4,1	90,0	6,245(14)E-25	-3,4	4,616E-25	4,16E-25	4,420E-25	4,621E-04	4,16E-04	4,402E-04
9	1	9	8	0	8	4743,11763*	4,3	4,1	90,0			1,539E-25	1,39E-25	1,473E-25	4,621E-04	4,16E-04	4,401E-04
6	6	0	6	5	1	4745,26329	42,9	31,9	-772,4	3,78(12)E-26	-2,8	3,907E-26	3,50E-26	3,030E-26	1,824E-04	1,63E-04	1,407E-04
7	2	5	7	1	6	4746,16576*	3,6	6,6	80,7	1,484(06)E-25	2,2	1,383E-25	1,24E-25	1,355E-25	1,616E-04	1,45E-04	1,575E-04
7	3	5	7	2	6	4746,29358*	13,8	13,8	70,3	5,031(12)E-26	3,7	4,615E-26	4,15E-26	3,807E-26	1,618E-04	1,45E-04	1,328E-04
7	3	4	7	2	5	4746,84597*	0,7	0,1	109,9	1,486(11)E-25	-4,2	1,479E-25	1,29E-25	1,330E-25	2,238E-04	1,94E-04	2,002E-04
4	3	2	3	2	1	4747,80532*	-1,8	2,4	307,0	4,591(46)E-25	4,2	4,141E-25	3,80E-25	4,263E-25	2,337E-04	2,14E-04	2,393E-04
6	1	5	5	2	4	4747,83754*	2,4	2,7	253,6	2,365(40)E-25	8,1	1,814E-25	1,65E-25	1,544E-25	3,506E-04	3,19E-04	2,969E-04
6	2	5	5	1	4	4747,90745	2,5	-6,8	247,8	6,89(06)E-25	7,3	5,453E-25	4,97E-25	5,554E-25	3,513E-04	3,20E-04	3,559E-04
7	4	4	7	3	5	4748,65423*	3,3	3,3	-8,2	5,372(92)E-26	2,2	5,016E-26	4,38E-26	5,687E-26	2,280E-04	1,99E-04	2,571E-04
6	6	1	6	5	2	4749,03722*	-19,8	13,3	-783,2	1,182(12)E-25	4,8	1,074E-25	1,08E-25	8,696E-26	1,642E-04	1,65E-04	1,322E-04
10	0	10	9	1	9	4749,22616*	4,6	2,6	-26,7	4,574(17)E-25	-3,7	1,134E-25	1,01E-25	1,029E-25	4,783E-04	4,27E-04	4,316E-04
10	1	10	9	0	9	4749,22616*	4,6	2,6	-26,7			3,403E-25	3,04E-25	3,085E-25	4,783E-04	4,27E-04	4,313E-04
7	5	3	7	4	4	4750,89077*	14,7	14,7	-194,6	4,998(49)E-26	2,8	4,651E-26	4,26E-26	4,759E-26	2,610E-04	2,39E-04	2,656E-04
8	1	7	8	0	8	4751,33516*	2,6	2,6	62,8	1,034(08)E-25	-1,0	2,489E-26	2,21E-26	2,450E-26	8,385E-05	7,43E-05	8,310E-05
8	2	7	8	1	8	4751,33516*	2,6	2,6	53,8			7,468E-26	6,62E-26	7,442E-26	8,385E-05	7,43E-05	8,312E-05
8	5	3	8	4	4	4753,47179	-13,1	-12,8	241,0	2,90(11)E-26	-4,2	3,072E-26	2,62E-26	8,087E-26	3,155E-04	2,69E-04	8,261E-04
5	2	3	4	3	2	4753,86859*	4,6	4,3	372,0	3,021(08)E-25	-1,2	2,887E-25	2,66E-25	2,532E-25	1,848E-04	1,70E-04	1,612E-04
11	0	11	10	1	10	4754,86859*	5,9	3,1	-150,8	3,124(11)E-25	-4,8	2,860E-25	2,10E-25	2,178E-25	4,918E-04	4,37E-04	4,514E-04
11	1	11	10	0	10	4754,86859*	5,9	3,1	-151,0			7,868E-26	7,01E-26	7,260E-26	4,918E-04	4,37E-04	4,514E-04
3	3	1	2	0	2	4754,95894			301,7	1,60(16)E-26	17,2	1,316E-26	1,21E-26	1,237E-26	2,051E-05	1,89E-05	1,918E-05
5	5	0	5	2	3	4756,82286	16,6	16,6	-283,7	1,83(20)E-26	20,4	1,455E-26	1,39E-26	2,436E-26	1,306E-05	1,25E-05	2,175E-05
5	3	2	4	4	1	4757,28464*	8,4	7,8	437,6	6,117(16)E-26	-1,1	5,845E-26	5,46E-26	4,182E-26	4,162E-05	3,89E-05	2,962E-05
7	6	2	7	5	3	4758,24470	12,0	11,8	-640,4	3,93(10)E-26	-3,1	4,096E-26	3,61E-26	6,800E-26	2,729E-04	2,41E-04	4,506E-04
7	2	6	6	1	5	4758,35334*	-127,6	7,0	32,8			1,613E-25	1,47E-25	1,319E-25	3,839E-04	3,51E-04	3,123E-04
7	1	6	6	2	5	4758,35334*	7,4	7,0	154,7	7,105(97)E-25	4,4	4,837E-25	4,42E-25	3,956E-25	3,838E-04	3,51E-04	3,122E-04
5	3	3	4	2	2	4759,28385*	3,5	3,4	263,2	1,419(11)E-25	4,7	1,276E-25	1,15E-25	1,140E-25	2,413E-04	2,17E-04	2,144E-04
8	2	6	8	1	7	4759,32449		-12,5	-56,4	2,99(12)E-26	-8,3	3,268E-26	2,90E-26	3,291E-26	1,576E-04	1,40E-04	1,578E-04
8	3	6	8	2	7	4759,35330*	7,0	7,2	-60,8	9,954(98)E-26	-3,0	9,809E-26	8,70E-26	9,498E-26	1,576E-04	1,40E-04	1,518E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta E_M(d)$	Int. (293,25) <sup>(e)</sup>	$\delta S(f)$	Int. (296) <sup>(g)</sup>	Int. <sup>(h)</sup>	Int. <sup>(i)</sup>	$\Lambda_{21}^j$	$\Lambda_{21}^k$	$\Lambda_{21}^l$
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>												
12	1	12	11 0	11	4760,04964	12,4	-278,9	3,49(07)E-25	37,0	1,557E-25	1,37E-25	1,363E-25	5,070E-04	4,46E-04	4,415E-04
12	0	12	11 1	11	4760,04964	12,4	-278,9			5,189E-26	4,57E-26	4,544E-26	5,070E-04	4,46E-04	4,416E-04
9	1	8	9 0	9	4761,22483*	1,3	-69,6	7,112(13)E-26	-0,1	5,112E-26	4,55E-26	5,537E-26	7,982E-05	7,10E-05	8,599E-05
9	2	8	9 1	9	4761,22483*	1,3	-71,5			1,704E-26	1,52E-26	1,844E-26	7,982E-05	7,10E-05	8,591E-05
5	4	1	5 1	4	4761,66710	13,7	242,8	6,12(30)E-27	-15,3	7,041E-27	8,10E-27	4,533E-27	5,392E-06	6,20E-06	3,453E-06
8	4	4	8 3	5	4761,74920	6,0	70,6	3,27(13)E-26	6,8	3,089E-26	2,66E-26	4,614E-26	2,610E-04	2,24E-04	3,878E-04
8	3	5	8 2	6	4763,45400	-85,0	-96,0	3,48(06)E-26	9,4	3,190E-26	2,93E-26	4,275E-26	2,091E-04	1,92E-04	2,787E-04
8	4	5	8 3	6	4763,96357*	8,7	8,9	9,905(09)E-26	-1,1	9,612E-26	8,86E-26	8,192E-26	2,101E-04	1,93E-04	1,781E-04
13	0	13	12 1	12	4764,77244*	4,4	4,6	-430,9	-4,2	9,634E-26	8,48E-26	8,872E-26	5,165E-04	4,53E-04	4,731E-04
13	1	13	12 0	12	4764,77244*	4,4	4,6	-430,9		3,211E-26	2,83E-26	2,958E-26	5,165E-04	4,53E-04	4,732E-04
8	5	4	8 4	5	4766,38808*	5,8	5,2	-229,4	4,6	9,636E-26	8,38E-26	9,668E-26	2,722E-04	2,36E-04	2,716E-04
4	4	1	3 3	0	4767,49282*	-4,8	141,6	6,580(53)E-25	-5,2	6,519E-25	6,00E-25	1,939E-25	3,895E-04	3,58E-04	1,152E-04
8	2	7	7 1	6	4768,39055*	4,5	3,9	25,8	1,7	3,977E-25	3,63E-25	4,129E-25	4,140E-04	3,77E-04	4,275E-04
8	1	7	7 2	6	4768,39055*	4,5	3,9	47,4		1,326E-25	1,21E-25	1,376E-25	4,140E-04	3,77E-04	4,274E-04
4	3	1	3 2	2	4768,90536*	-3,4	-3,8	433,0	-5,3	6,829E-26	6,13E-26	5,981E-26	1,106E-04	9,92E-05	9,635E-05
14	1	14	13 0	13	4769,04414*	-1,6	-1,4	-590,4	0,5	5,708E-26	4,96E-26	4,084E-26	5,299E-04	4,60E-04	3,771E-04
14	0	14	13 1	13	4769,04414*	-1,6	-1,4	-590,4		1,903E-26	1,65E-26	1,361E-26	5,299E-04	4,60E-04	3,770E-04
6	2	4	5 3	3	4769,50118*	2,8	2,5	209,6	2,1	1,167E-25	1,08E-25	1,134E-25	2,687E-04	2,48E-04	2,597E-04
7	7	0	7 6	1	4769,75478*	-9,2	-9,2	-1335,8	4,7	6,170E-26	5,95E-26	5,768E-26	1,619E-04	1,56E-04	1,505E-04
10	2	9	10 1	10	4770,67196*	9,6	143,9	-195,8	3,7	3,352E-26	2,99E-26	5,036E-26	7,701E-05	6,86E-05	1,151E-04
10	1	9	10 0	10	4770,67196*	9,6	143,9	-195,3		1,117E-26	9,97E-27	1,679E-26	7,701E-05	6,86E-05	1,151E-04
4	4	0	3 3	1	4770,69974*	17,4	17,6	65,5	3,2	2,074E-25	1,95E-25	1,927E-25	3,686E-04	3,47E-04	3,406E-04
8	6	3	8 5	4	4770,69974*	17,4	17,6	-525,1		8,078E-26	7,69E-26	7,123E-26	2,815E-04	2,68E-04	2,469E-04
6	3	4	5 2	3	4771,10573*	1,3	1,6	176,6	1,3	3,668E-25	3,38E-25	3,713E-25	2,803E-04	2,58E-04	2,822E-04
9	2	7	9 1	8	4771,94205*	-3,5	-3,5	-188,7	6,7	6,235E-26	5,82E-26	6,171E-26	1,462E-04	1,36E-04	1,439E-04
9	3	7	9 2	8	4771,94205*	-3,5	-3,5	-255,8		2,079E-26	1,94E-26	2,057E-26	1,462E-04	1,36E-04	1,439E-04
7	7	1	7 6	2	4771,96934	17,4	17,6	-1300,0	6,2	2,027E-26	2,20E-26	1,416E-26	1,579E-04	1,71E-04	1,097E-04
8	7	1	8 6	2	4773,60315	63,5	-990,3	1,97(11)E-26	2,2	1,969E-26	1,92E-26	3,703E-26	2,558E-04	2,49E-04	4,785E-04
16	1	16	15 0	15	4776,26056	-3,4	-3,4	-925,4	3,1	1,676E-26	1,46E-26	1,794E-26	5,414E-04	4,69E-04	5,765E-04
16	0	16	15 1	15	4776,26056	-3,4	-3,4	-925,4		5,585E-27	4,85E-27	5,980E-27	5,414E-04	4,69E-04	5,765E-04
9	5	4	9 4	5	4776,56159*	-1,1	-1,1	99,0	1,9	5,050E-26	4,28E-26	5,768E-26	2,929E-04	2,48E-04	3,327E-04
4	2	2	3 1	3	4777,49655	-42,5	510,9	1,48(19)E-26	-5,3	1,548E-26	1,47E-26	2,206E-26	2,229E-05	2,12E-05	3,160E-05
9	2	8	8 1	7	4777,97655*	6,5	6,5	-99,0	-2,6	1,010E-25	9,23E-26	9,861E-26	4,393E-04	4,01E-04	4,265E-04
9	1	8	8 2	7	4777,97655*	6,5	6,5	-95,0		3,031E-25	2,77E-25	2,958E-25	4,393E-04	4,01E-04	4,264E-04
9	7	2	9 6	3	4778,03422*	8,2	-579,7	4,651(13)E-26	-4,0	4,702E-26	3,91E-26	4,868E-26	3,713E-04	3,08E-04	3,824E-04
9	3	6	9 2	7	4778,92928*	-7,2	-273,4	6,338(39)E-26	-5,3	6,432E-26	5,73E-26	6,433E-26	2,151E-04	1,91E-04	2,140E-04
9	4	6	9 3	7	4779,06253	2,148E-26	-290,3	2,42(07)E-26	12,6	2,148E-26	1,92E-26	2,155E-04	2,155E-04	1,92E-04	
17	0	17	16 1	16	4779,22274	-1075,0	-1075,0	1,59(37)E-26	34,9	8,194E-27	7,30E-27	5,314E-04	4,72E-04	4,72E-04	
17	1	17	16 0	16	4779,22274	-1075,0	-1075,0			2,731E-27	2,43E-27	5,314E-04	4,72E-04	4,72E-04	
11	1	10	11 0	11	4779,68709	10,9	10,9	-342,0	-0,6	2,090E-26	1,88E-26	2,287E-26	7,462E-05	6,70E-05	8,119E-05
11	2	10	11 1	11	4779,68709	10,9	10,9	-342,0		6,968E-27	6,26E-27	7,622E-27	7,462E-05	6,70E-05	8,118E-05
8	7	2	8 6	3	4781,35460*	0,0	0,0	-1100,2	-4,8	6,902E-26	6,19E-26	6,748E-26	2,874E-04	2,57E-04	2,795E-04
9	4	5	9 3	6	4781,47837*	5,7	5,5	-212,0	-1,0	5,386E-26	5,10E-26	4,755E-26	2,438E-04	2,31E-04	2,141E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta E_M(d)$	Int. (293,25) <sup>(e)</sup>	$\delta S(f)$	Int. (296) <sup>(g)</sup>	Int. <sup>(h)</sup>	Int. <sup>(i)</sup>	$A_{21}^{(j)}$	$A_{21}^{(k)}$	$A_{21}^{(l)}$		
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>														
6	3	3	5	4	2	4782,30292*	-6,8	-6,8	314,4	4,979(87)E-26	-3,7	4,901E-26	4,64E-26	1,292E-04	1,22E-04	1,512E-04	
5	4	2	4	3	1	4782,51087*	1,7	1,2	66,8	1,332(08)E-25	-0,6	1,267E-25	1,19E-25	2,568E-04	2,40E-04	2,409E-04	
9	5	5	9	4	6	4783,07056	-3,4	-3,4	-332,3	1,94(16)E-26	8,3	1,819E-26	1,74E-26	2,472E-04	2,36E-04	3,489E-04	
7	2	5	6	3	4	4783,37091*	4,1	4,0	65,1	3,402(20)E-25	-1,7	3,291E-25	3,03E-25	3,261E-04	3,00E-04	3,022E-04	
7	3	5	6	2	4	4783,72855*	-12,5	-12,5	55,9	1,112(10)E-25	-4,8	1,109E-25	1,02E-25	3,292E-04	3,02E-04	2,158E-04	
4	3	2	3	0	3	4783,74896	191,6	191,6	311,7	4,11(05)E-26	-2,9	4,187E-26	4,03E-26	3,223E-26	1,94E-05	1,542E-05	
10	3	8	10	2	9	4784,07305*	1,5	1,5	-356,8	5,764(01)E-26	0,8	4,141E-26	3,76E-26	1,499E-04	1,36E-04	1,579E-04	
10	2	8	10	1	9	4784,07305*	1,5	1,5	-341,0			1,380E-26	1,25E-26	1,462E-26	1,499E-04	1,36E-04	1,579E-04
9	6	4	9	5	5	4786,19161	7,4	7,4	-486,0	1,92(17)E-26	8,9	1,788E-26	1,56E-26	1,550E-26	1,32E-04	2,701E-04	2,701E-04
10	2	9	9	1	8	4787,12998*	2,8	2,2	-232,5	2,977(13)E-25	-1,1	2,169E-25	1,98E-25	4,632E-04	4,22E-04	4,439E-04	4,439E-04
10	1	9	9	2	8	4787,12998*	2,8	2,2	-231,7			7,230E-26	6,59E-26	6,968E-26	4,632E-04	4,22E-04	4,440E-04
12	2	11	12	1	12	4788,28463		-20,4	-497,9	1,80(19)E-26	9,4	1,250E-26	1,13E-26	7,311E-05	6,59E-05	8,823E-05	8,823E-05
12	1	11	12	0	12	4788,28463		-20,4	-497,8			4,167E-27	3,76E-27	5,060E-27	7,311E-05	6,59E-05	8,828E-05
4	4	1	3	1	2	4789,82888*	-1,2	-1,0	31,9	4,716(12)E-26	-5,3	4,675E-26	4,42E-26	2,530E-05	2,39E-05	2,401E-05	2,401E-05
12	3	10	13	0	13	4791,24745*	1,5	1,8	-324,5	2,602(332)E-25	0,6	1,982E-25	2,47E-25	1,867E-25	2,155E-03	2,68E-03	2,018E-03
12	2	10	13	1	13	4791,24745*	1,5	1,8	-323,7			6,606E-26	8,23E-26	6,225E-26	2,154E-03	2,68E-03	2,019E-03
10	3	7	10	2	8	4793,68249	-1,1	7,2	-436,2	1,35(18)E-26	14,3	1,186E-26	1,20E-26	1,254E-26	1,926E-04	1,95E-04	2,026E-04
10	4	7	10	3	8	4793,71618	6,8	-9,2	-448,5	3,81(14)E-26	8,5	3,558E-26	3,61E-26	3,759E-26	1,926E-04	1,95E-04	2,024E-04
6	4	3	5	3	2	4795,22789*	0,9	8,3	55,2	3,093(10)E-25	4,7	2,797E-25	2,53E-25	2,939E-25	2,384E-04	2,15E-04	2,492E-04
11	2	9	11	1	10	4795,74526	-27,4	-27,1	-503,7	3,36(10)E-26	11,9	2,226E-26	2,41E-26	4,178E-26	1,314E-04	1,42E-04	2,452E-04
11	3	9	11	2	10	4795,74526	-27,4	-27,1	-507,6			7,420E-27	8,04E-27	1,392E-26	1,314E-04	1,42E-04	2,451E-04
11	2	10	10	1	9	4795,86264*	-23,6	16,1	-369,5	2,049(01)E-25	1,7	4,859E-26	4,43E-26	1,702E-26	4,843E-04	4,41E-04	1,687E-04
11	1	10	10	2	9	4795,86264*	-23,6	16,1	-369,4			1,458E-25	1,33E-25	5,104E-26	4,843E-04	4,41E-04	1,686E-04
8	2	6	7	3	5	4796,29715*	17,5	-24,1	-72,9	9,069(09)E-26	-3,6	8,970E-26	8,34E-26	1,047E-25	3,670E-04	3,41E-04	4,261E-04
8	3	6	7	2	5	4796,37071*	-4,9	3,9	-78,8	2,766(35)E-25	-2,0	2,695E-25	2,51E-25	2,505E-25	3,675E-04	3,41E-04	3,397E-04
13	1	12	13	0	13	4796,47829		-1,7	-667,2	9,09(18)E-27	-1,1	7,095E-27	6,48E-27	8,952E-27	7,156E-05	6,52E-05	8,981E-05
13	2	12	13	1	13	4796,47829		-1,7	-667,2			2,365E-27	2,16E-27		7,156E-05	6,52E-05	
8	8	1	8	7	2	4796,81952	16,2	16,2	-1873,4	3,35(06)E-26	8,9	3,115E-26	3,75E-26	3,166E-26	1,540E-04	1,85E-04	1,557E-04
5	4	1	4	3	2	4797,91602*	1,2	5,2	222,6	3,087(26)E-25	-1,7	2,967E-25	2,69E-25	2,608E-25	1,934E-04	1,75E-04	1,691E-04
10	5	6	10	4	7	4799,90125	22,5	22,5	-511,8	5,81(03)E-26	41,3	3,495E-26	3,16E-26	5,243E-26	2,687E-04	2,42E-04	4,009E-04
9	8	1	9	7	2	4801,76304	21,4	21,4	-1543,1	3,54(19)E-26	23,9	2,756E-26	2,99E-26	5,780E-26	2,458E-04	2,66E-04	5,127E-04
5	5	1	4	4	0	4802,83280*	3,0	3,3	-338,5	2,209(20)E-25	-3,0	2,152E-25	2,03E-25	2,021E-25	4,713E-04	4,43E-04	4,402E-04
7	3	4	6	4	3	4802,95722*	11,2	11,4	99,5	1,969(21)E-25	-3,7	1,945E-25	1,83E-25	1,963E-25	2,294E-04	2,16E-04	2,303E-04
10	6	5	10	5	6	4803,60729	19,9	19,9	-533,1	2,83(07)E-26	8,7	2,661E-26	2,70E-26	2,80E-26	2,761E-04	2,79E-04	2,272E-04
12	1	11	11	2	10	4804,18408*	-25,2	-25,0	-537,5	1,203(16)E-25	-5,4	3,077E-26	2,81E-26	3,811E-26	5,029E-04	4,58E-04	6,196E-04
12	2	11	11	1	10	4804,18408*	-25,2	-25,0	-537,6			9,230E-26	8,43E-26	1,144E-25	5,029E-04	4,58E-04	6,199E-04
5	5	0	4	4	1	4804,50305*	0,5	4,2	-315,1	6,793(16)E-25	1,4	6,332E-25	6,13E-25	5,796E-25	4,599E-04	4,45E-04	4,188E-04
5	3	2	4	2	3	4804,52780*	14,0	-13,5	-454,3	9,172(05)E-26	-4,2	9,015E-26	8,77E-26	1,106E-25	5,205E-05	5,06E-05	6,351E-05
7	5	2	6	6	1	4806,08606		-1,1	91,4	1,06(20)E-26	-7,1	1,143E-26	1,15E-26	5,395E-27	1,783E-05	1,79E-05	8,371E-06
7	4	4	6	3	3	4807,66139*	-31,1	-31,1	-11,3	8,163(29)E-26	4,3	7,445E-26	7,01E-26	1,028E-25	2,604E-04	2,45E-04	3,576E-04
11	3	8	11	2	9	4807,86331	-36,9	-36,9	-614,6	2,98(07)E-26	-3,6	2,389E-26	2,25E-26	2,428E-26	2,210E-04	2,08E-04	2,234E-04
11	4	8	11	3	9	4807,86331			-706,0			7,964E-27	7,50E-27	2,211E-04	2,08E-04		
10	7	4	10	6	5	4808,24099	-39,1	-4,1	-772,8	2,50(07)E-26	-3,0	2,661E-26	2,34E-26	2,739E-26	3,550E-04	3,11E-04	3,634E-04

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta M(b)$	$\delta H(c)$	$\delta E_M(d)$	Int. (293,25) <sup>(e)</sup>	$\delta_S(f)$	Int. (296) <sup>(g)</sup>	Int. <sup>(h)</sup>	Int. <sup>(i)</sup>	$A_{21}^j$	$A_{21}^k$	$A_{21}^l$	
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>													
9	2	7	8	3	6	4808,65767*	-3,3	-11,3	-222,8	2,199(44)E-25	2,035E-25	1,89E-25	1,901E-25	4,054E-04	3,76E-04	3,767E-04
9	3	7	8	2	6	4808,67315	151,5	143,5	-220,6	6,17(03)E-26	6,787E-26	6,30E-26	6,342E-26	4,056E-04	3,76E-04	3,770E-04
13	1	12	12	2	11	4812,11082*	-5,8	0,3	-706,0	7,825(82)E-26	5,530E-26	5,05E-26	5,557E-26	5,204E-04	4,74E-04	5,201E-04
13	2	12	12	1	11	4812,11082*	-5,8	0,3	-706,0		1,843E-26	1,68E-26	1,852E-26	5,204E-04	4,74E-04	5,200E-04
5	2	3	4	1	4	4813,30802		5,0	387,6	3,27(06)E-26	3,549E-26	3,19E-26	3,670E-26	1,741E-05	1,57E-05	1,791E-05
5	4	2	4	1	3	4817,01951		7,9	80,8	2,35(07)E-26	2,232E-26	2,22E-26	2,337E-26	3,880E-05	3,86E-05	4,042E-05
13	2	11	13	1	12	4817,80709		-38,8	-900,3	1,20(16)E-26	7,921E-27	5,91E-27	1,012E-26	1,453E-04	1,08E-04	1,847E-04
13	3	11	13	2	12	4817,80709			-900,6		2,640E-27	1,97E-27	1,453E-04	1,08E-04		
14	1	13	13	2	12	4819,65608	-23,2	-20,6	-885,2	4,50(10)E-26	1,039E-26	9,56E-27	1,282E-26	5,328E-04	4,89E-04	6,539E-04
14	2	13	13	1	12	4819,65608	-23,2	-20,6	-885,2		3,117E-26	2,87E-26	3,845E-26	5,328E-04	4,89E-04	6,537E-04
6	5	2	5	4	1	4819,99028*	8,8	3,3	-244,2	3,628(14)E-25	3,290E-25	3,18E-25	3,238E-25	3,027E-04	2,93E-04	2,963E-04
8	3	5	7	4	4	4820,07449*	-6,1	-6,6	-105,0	6,024(75)E-26	5,947E-26	5,59E-26	5,574E-26	3,031E-04	2,85E-04	2,825E-04
10	3	8	9	2	7	4820,55661*	-6,9	5,6	-386,5	1,899(42)E-25	1,415E-25	1,33E-25	1,369E-25	4,356E-04	4,08E-04	4,192E-04
10	2	8	9	3	7	4820,55661*	-6,9	5,6	-354,2		4,716E-26	4,42E-26	4,561E-26	4,356E-04	4,08E-04	4,190E-04
8	4	5	7	3	4	4821,38184*	3,4	3,3	-137,8	2,039(08)E-25	1,852E-25	1,73E-25	1,625E-25	3,136E-04	2,93E-04	2,737E-04
11	3	9	10	2	8	4832,01913*		13,6	-546,3	1,329(13)E-25	3,087E-26	2,91E-26	2,641E-26	4,652E-04	4,37E-04	3,958E-04
11	2	9	10	3	8	4832,01913*	56,3	111,8	-539,1		9,261E-26	8,72E-26	5,445E-25	4,652E-04	4,37E-04	2,720E-03
6	4	2	5	3	3	4832,91092	-5,8	-6,4	337,2	3,90(06)E-26	3,907E-26	3,90E-26	4,396E-26	9,237E-05	9,21E-05	1,034E-04
7	5	3	6	4	2	4834,12831*	23,1	10,1	-393,2	7,242(40)E-26	6,611E-26	6,04E-26	6,292E-26	2,563E-04	2,34E-04	2,426E-04
9	4	6	8	3	5	4835,78073*	57,3		-302,4	4,790(17)E-26	4,550E-26	4,36E-26	3,547E-04	3,39E-04		
8	4	4	7	5	3	4836,07567	34,7	34,7	37,8	2,83(07)E-26	3,028E-26	2,93E-26	2,396E-26	1,839E-04	1,78E-04	1,447E-04
8	5	3	7	6	2	4837,69349		16,4	207,7	1,4(21)E-26	7,679E-27	8,29E-27	4,915E-27	5,425E-05	5,85E-05	3,453E-05
6	6	1	5	5	0	4840,24452*	5,2	0,9	-787,4	5,630(20)E-25	5,528E-25	5,37E-25	5,159E-25	5,634E-04	5,47E-04	5,230E-04
6	6	0	5	5	1	4841,04753*	1,3	1,6	-774,6	1,965(20)E-25	1,796E-25	1,81E-25	1,764E-25	5,480E-04	5,51E-04	5,352E-04
9	6	4	8	7	1	4842,97218*			-550,8	6,888(11)E-26	1,331E-27	1,51E-27	1,811E-05	2,05E-05		
12	3	10	11	2	9	4842,97218*	17,8	-6,8	-400,4		4,877E-26	4,42E-26	5,166E-26	4,212E-04	3,81E-04	4,438E-04
12	2	10	11	3	9	4842,97218*	17,8	-6,8	-399,0		1,626E-26	1,47E-26	1,723E-26	4,212E-04	3,81E-04	4,440E-04
6	3	3	5	2	4	4843,14480	-36,0	-36,0	337,4	2,19(07)E-26	2,051E-26	1,85E-26	2,039E-26	4,126E-05	3,73E-05	4,080E-05
7	7	0	8	2	7	4843,91411	12,1	11,7	-1270,6	6,93(03)E-26	7,592E-26	4,80E-26	8,313E-26	1,432E-04	9,04E-05	1,560E-04
8	5	4	7	4	3	4847,03504*	7,4	7,4	-219,5	1,390(09)E-25	1,265E-25	1,23E-25	1,242E-25	2,497E-04	2,43E-04	2,438E-04
6	3	4	5	0	5	4848,10415		-13,0	177,6	2,46(12)E-26	2,313E-26	2,43E-26	2,887E-26	1,255E-05	1,32E-05	1,558E-05
6	4	3	5	1	4	4848,75052*	-7,8	-7,8	73,2	6,101(31)E-26	6,046E-26	5,55E-26	5,191E-26	4,062E-05	3,73E-05	3,469E-05
10	3	7	9	4	6	4850,00431	-7,9	-7,7	-472,1	3,41(13)E-26	3,156E-26	3,03E-26	4,759E-26	3,990E-04	3,82E-04	5,985E-04
10	4	7	9	3	6	4850,07976	38,6	38,6	-477,8	9,57(03)E-26	9,486E-26	9,10E-26	1,158E-25	3,997E-04	3,83E-04	4,853E-04
13	3	11	12	2	10	4853,74542	-7,8	-7,7	-907,3	4,66(21)E-26	1,090E-26	1,05E-26	1,268E-26	5,113E-04	4,91E-04	5,916E-04
13	2	11	12	3	10	4853,74542	-7,8	-7,7	-906,9		3,270E-26	3,15E-26	3,802E-26	5,113E-04	4,91E-04	5,913E-04
6	5	2	5	2	3	4853,98484*	6,4	6,3	-232,8	6,516(18)E-26	6,154E-26	6,40E-26	4,969E-26	4,868E-05	5,06E-05	3,909E-05
7	6	2	6	5	1	4859,72581*	-1,9	-1,9	-637,8	9,485(18)E-26	8,748E-26	8,86E-26	9,438E-26	3,712E-04	3,75E-04	3,984E-04
7	5	2	6	4	3	4863,29555*	1,5	1,5	140,7	1,314(12)E-25	1,236E-25	1,27E-25	1,250E-25	1,495E-04	1,54E-04	1,504E-04
7	6	1	6	5	2	4865,76881*	-1,9	-2,1	-535,6	2,957(12)E-25	2,886E-25	2,73E-25	2,501E-25	4,014E-04	3,79E-04	3,460E-04
9	5	4	8	6	3	4867,96227		-166,3	63,2	2,89(13)E-26	3,552E-26	3,56E-26	2,138E-26	1,372E-04	1,37E-04	8,213E-05
7	4	3	6	3	4	4873,06353*		-5,4	-300,0	6,822(05)E-26	6,879E-26	6,24E-26	7,216E-26	7,074E-05	6,41E-05	7,381E-05
6	6	1	5	3	2	4873,18355		11,0	-757,1	1,49(17)E-26	1,648E-26	1,72E-26	1,426E-26	1,450E-05	1,51E-05	1,249E-05

Табл. 3.17 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл. см <sup>-1</sup>	$\delta_M^b$	$\delta_H^c$	$\delta_{EM}^d$	Int. (293,25) <sup>e</sup>	$\delta_S^f$	Int. (296) <sup>g</sup>	Int. <sup>h</sup>	Int. <sup>i</sup>	$\Lambda_{21}^j$	$\Lambda_{21}^k$	$\Lambda_{21}^l$		
J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J' K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>														
8	6	3	7	5	2	4875,66858	-66,2	-65,9	-502,2	1,62(13)E-25	17,0	1,365E-25	1,27E-25	1,648E-25	2,983E-04	2,77E-04	3,582E-04
10	5	6	9	4	5	4876,50904*	9,4	9,4	-494,0	6,586(48)E-26	1,7	6,274E-26	6,28E-26	5,808E-26	3,43E-04	3,43E-04	3,159E-04
7	7	1	6	6	6	4879,46772*	3,2	3,2	-1311,4	1,438(14)E-25	-0,2	1,376E-25	1,39E-25	1,303E-25	6,648E-04	6,72E-04	6,260E-04
7	7	0	6	6	1	4879,83237*	3,7	3,4	-1357,4	3,950(31)E-25	5,2	3,575E-25	4,08E-25	3,972E-25	5,749E-04	6,56E-04	6,353E-04
7	2	5	6	1	6	4880,56756	17,6	-17,3	40,4	2,71(17)E-26	24,1	2,056E-26	1,78E-26	1,720E-26	1,322E-05	1,15E-05	1,100E-05
7	3	5	6	0	6	4880,70024		-25,0	65,0	8,49(25)E-27	19,0	6,862E-27	5,95E-27	7,530E-27	1,324E-05	1,15E-05	1,445E-05
7	3	4	6	2	5	4880,72186	-8,4	-8,2	125,2	3,70(10)E-26	2,2	3,620E-26	3,96E-26	9,260E-26	3,021E-05	3,31E-05	7,689E-05
7	7	0	7	2	5	4880,93896*		5,9	1214,2	9,533(06)E-26	0,1	9,104E-26	4,46E-27	1,487E-26	1,457E-04	7,12E-06	2,367E-05
7	4	4	6	1	5	4882,58000		-10,3	-18,1	1,35(15)E-26	10,1	1,219E-26	1,34E-26	1,572E-26	3,055E-05	3,35E-05	3,919E-05
9	6	4	8	5	3	4889,25236	20,6	20,6	-449,7	2,43(13)E-26	8,4	2,271E-26	2,33E-26	3,703E-26	2,516E-04	2,58E-04	4,080E-04
13	3	10	12	4	9	4890,63928		0,8	-1123,4	2,09(17)E-26	-21,8	1,981E-26	2,04E-26	1,716E-26	4,882E-04	5,01E-04	4,205E-04
13	4	10	12	3	9	4890,63928		1,4	-1134,6			6,605E-27	6,80E-27	5,281E-27	4,882E-04	5,01E-04	3,882E-04
11	4	7	10	5	6	4892,10899	-19,1	-18,9	-663,4	3,95(09)E-26	1,7	3,989E-26	4,02E-26	5,021E-26	3,919E-04	3,94E-04	4,906E-04
8	7	2	7	6	1	4901,16052*	-5,8	3,7	-1104,8	2,078(17)E-25	6,2	1,871E-25	2,00E-25	1,967E-25	4,573E-04	4,89E-04	4,782E-04
10	6	5	9	5	4	4903,01718	-11,2	-11,2	-510,2	3,85(13)E-26	-13,8	4,484E-26	4,41E-26	4,114E-26	2,989E-04	2,93E-04	2,728E-04
8	5	3	7	4	4	4903,36789		1,3	231,3	1,88(14)E-26	-10,4	2,102E-26	1,92E-26	2,204E-26	1,109E-04	1,01E-04	1,156E-04
8	7	1	7	6	2	4904,45154*	-66,6	-66,6	-1042,3	7,055(01)E-26	-4,4	7,070E-26	6,92E-26	4,680E-26	5,133E-04	5,02E-04	3,380E-04
8	3	6	7	0	7	4912,87706		-6,3	-65,1	1,30(19)E-26	18,7	1,058E-26	1,26E-26	1,753E-26	8,591E-06	1,03E-05	1,416E-05
8	4	4	7	3	5	4913,92556	115,6	115,6	92,7	1,25(17)E-26	7,3	1,166E-26	1,34E-26	2,097E-26	5,005E-05	5,75E-05	8,957E-05
8	6	3	7	3	4	4923,54430	-2,0	-2,4	-515,1	4,73(07)E-26	-0,2	4,778E-26	4,53E-26	3,542E-26	8,436E-05	7,99E-05	6,221E-05
9	7	2	8	6	3	4932,85943	-5,7	10,1	-642,0	8,87(23)E-26	10,9	8,041E-26	9,06E-26	9,160E-26	3,189E-04	3,59E-04	3,613E-04
10	7	4	9	6	3	4934,05825	11,5	11,4	-732,8	4,06(12)E-26	14,9	3,545E-26	3,91E-26	4,187E-26	2,701E-04	2,97E-04	3,173E-04
9	6	3	8	5	4	4934,78731	47,1	46,5	69,6	6,42(07)E-26	21,7	5,110E-26	4,72E-26	8,240E-26	1,705E-04	1,57E-04	2,734E-04
8	7	2	7	4	3	4940,57460		-39,2	-1107,6	2,02(16)E-26	6,7	1,902E-26	2,25E-26	2,002E-26	3,901E-05	4,61E-05	4,083E-05
9	5	4	8	7	2	4945,56986*	-32,4	-32,4	-1599,5	1,434(33)E-25	2,7	1,348E-25	1,37E-25	4,427E-26	6,339E-04	6,45E-04	2,071E-04
9	3	6	8	2	7	4950,84731	12,1	12,1	-267,1	1,48(17)E-26	6,3	1,399E-26	1,81E-26	2,109E-26	2,177E-05	2,81E-05	3,264E-05
9	4	5	8	3	6	4952,66915		-197,5	-210,3	3,28(11)E-26	9,2	3,015E-26	2,62E-26	3,158E-26	6,372E-05	5,52E-05	6,638E-05
9	6	4	8	3	5	4956,96184		2,0	-484,5	7,65(24)E-27	-12,0	8,687E-27	1,08E-26	1,204E-26	7,117E-05	8,83E-05	9,811E-05
10	5	6	9	2	7	4989,95625		22,8	-482,4	1,09(19)E-26	-0,2	1,112E-26	1,59E-26	2,247E-26	3,669E-05	5,24E-05	7,372E-05
7	7	0	7	0	7	4997,43912*	-1,8	1,8	1262,4	8,343(46)E-26	0,2	7,918E-26	5,48E-26	9,317E-26	7,540E-05	5,22E-05	8,825E-05
12	2	10	11	1	11	5036,49891*	1,1	1,1	332,3	3,919(38)E-25	0,2	9,472E-26	1,60E-25	1,801E-25	1,036E-03	1,74E-03	1,959E-03
12	3	10	11	0	11	5036,49891*	1,1	1,1	333,1			2,842E-25	4,79E-25	5,406E-25	1,036E-03	1,74E-03	1,961E-03

a) Символом "\*" отмечены самые сильные линии, которые были определены путём аппроксимации их контуров на первом этапе анализа (см. подробности в тексте).

b)  $\delta_M^b$  – это разность (в  $10^{-4}$  см<sup>-1</sup>) между положениями линий нашего эксперимента и соответствующими положениями линий из базы данных MARVEL [27].

c)  $\delta_H^c$  – это разность (в  $10^{-4}$  см<sup>-1</sup>) между положениями линий нашего эксперимента и соответствующими положениями линий из базы данных HITRAN [76].

d)  $\delta_{EM}^d$  – это разность (в  $10^{-4}$  см<sup>-1</sup>) между положениями линий нашего эксперимента и значениями, рассчитанными на основе энергий ExoMol из [77–79].

e) Интенсивность линии определена путём аппроксимации их контуров с помощью профиля Армана-Гран (в см<sup>-1</sup>/(молекула·см<sup>-2</sup>)). Значение в скобках – это экспериментальная погрешность.

f) Разность между экспериментальной и расчётной интенсивности линии (в %, см. формулу (3.5.4)).

g) Интенсивность перехода из столбца 7 пересчитана при температуре 296 K и умножена на концентрацию H<sub>2</sub><sup>32</sup>S (т.е. S<sub>v</sub><sup>N</sup>(HIT) в столбце 9) и соответствующий коэффициент Эйнштейна (столбец 12) перехода.

h) Коэффициент Эйнштейна (столбец 13) и соответствующая интенсивность перехода (столбец 10) из [77–79].

i) Коэффициент Эйнштейна (столбец 14) и соответствующая интенсивность перехода (столбец 11) из базы данных HITRAN [76].

Таблица 3.18. Верхние энергии колебательного состояния (040) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) <sup>a)</sup>.

$J$	$K_a$	$K_c$	$E^{exp.}$	$\Delta$	$\delta$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E^{exp.}$	$\Delta$	$\delta$	$J$	$K_a$	$K_c$	$E^{exp.}$	$\Delta$	$\delta$
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	3	4
0	0	0	4661,6727		-2	6	4	2	5077,3037	3	-5	9	6	3	5545,5115		-5
1	0	1	4676,0991	1	1	6	5	2	5097,3278	2	5	9	7	3	5574,5499	1	1
1	1	1	4678,1622	1	-1	6	5	1	5101,2464	3	0	9	7	2	5579,3188	2	0
1	1	0	4683,6181	1	0	6	6	1	5136,9221	1	-2	9	8	2	5625,5788		-7
2	0	2	4701,0562	1	-1	6	6	0	5137,1520	1	-1	9	8	1	5626,0344	0	1
2	1	2	4701,5622	1	0	7	0	7	4957,4302	2	1	10	0	10	5218,4726	1	-1
2	1	1	4717,9020	1	0	7	1	7	4957,4302	2	0	10	1	10	5218,4726	1	-1
2	2	1	4724,0600	2	0	7	1	6	5039,9558	5	8	10	1	9	5339,1440	2	1
2	2	0	4727,9256	1	-1	7	2	6	5039,9558	5	-6	10	2	9	5339,1440	2	1
3	0	3	4734,5790	1	0	7	2	5	5108,5173	1	-2	10	2	8	5444,9697	2	-1
3	1	3	4734,6659	1	-1	7	3	5	5108,6465	3	-1	10	3	8	5444,9702	5	-13
3	1	2	4764,9828	1	1	7	3	4	5162,3233	2	1	10	3	7	5536,5338		-5
3	2	2	4767,3352	1	2	7	4	4	5164,1763	2	1	10	4	7	5536,5689	4	0
3	2	1	4780,8403	1	2	7	4	3	5198,2100	1	4	10	5	6	5614,3681	8	1
3	3	1	4792,9753	2	-3	7	5	3	5209,5594	2	-3	11	0	11	5323,3414	1	-1
3	3	0	4795,2557	1	0	7	5	2	5222,6619	2	-2	11	1	11	5323,3414	1	-1
4	0	4	4776,8847	1	0	7	6	2	5251,6133	1	1	11	1	10	5456,7586	4	1
4	1	4	4776,8983	2	-1	7	6	1	5253,6536	1	2	11	2	10	5456,7586	4	1
4	1	3	4820,9203	1	0	7	7	0	5296,4081	1	2	11	2	9	5574,8723	4	1
4	2	3	4821,5018	0	1	8	0	8	5035,5082	1	0	11	3	9	5574,8723	4	-2
4	2	2	4848,9629	2	1	8	1	8	5035,5082	1	0	11	3	8	5678,4586		14
4	3	2	4855,1732	4	0	8	1	7	5130,7421	5	4	11	4	7	5767,8954		-4
4	3	1	4865,2978	0	1	8	2	7	5130,7421	5	-4	12	0	12	5437,1212	2	1
4	4	1	4884,8851	3	1	8	2	6	5211,8191	2	0	12	1	12	5437,1212	2	1
4	4	0	4886,0399	3	0	8	3	6	5211,8482	3	0	12	1	11	5583,3117	3	0
5	0	5	4828,1158	4	-1	8	3	5	5278,7430	3	1	12	2	11	5583,3117	3	0
5	1	5	4828,1177	4	-4	8	4	5	5279,2609	2	3	12	2	10	5713,5686	3	2
5	1	4	4885,1463	1	0	8	4	4	5329,4460		9	12	3	10	5713,5686	3	2
5	2	4	4885,2646	1	1	8	5	4	5334,2700	3	6	13	0	13	5559,7998	1	-1
5	2	3	4927,4854	1	-1	8	5	3	5362,0369	2	10	13	1	13	5559,7998	1	-1
5	3	3	4929,6197	1	-1	8	6	3	5381,4240	2	-6	13	1	12	5718,7992	2	1
5	3	2	4952,9460	2	-4	8	7	2	5427,8139	1	-1	13	2	12	5718,7992	2	1
5	4	2	4965,1590	3	0	8	7	1	5428,7962		2	13	2	11	5861,3721		-1
5	4	1	4971,8832	2	0	9	0	9	5122,5252	1	0	13	3	11	5861,3721		-1
5	5	1	4999,6349	1	1	9	1	9	5122,5252	1	0	14	0	14	5691,3655		-4
5	5	0	5000,1644	1	1	9	1	8	5230,4712	2	2	14	1	14	5691,3655		-4
6	0	6	4888,2979	5	2	9	2	8	5230,4712	2	0	14	1	13	5863,2185	4	4
6	1	6	4888,2979	5	-1	9	2	7	5323,9555	5	1	14	2	13	5863,2185	4	4
6	1	5	4958,1028	4	1	9	3	6	5403,3421	4	-3	15	0	15	5831,8070		6
6	2	5	4958,1255	2	0	9	4	6	5403,4774	2	0	15	1	15	5831,8070		6
6	2	4	5013,8938	2	0	9	4	5	5467,9673	2	-1	16	0	16	5981,1069		-13
6	3	4	5014,4492	1	0	9	5	5	5469,5985		4	16	1	16	5981,1069		-13
6	3	3	5053,4094	4	1	9	5	4	5514,4224	1	0	17	0	17	6139,2592		1
6	4	3	5058,9675	3	-1	9	6	4	5524,6588	4	4	17	1	17	6139,2592		1

<sup>a)</sup>  $\Delta$  – это экспериментальная погрешность значения энергии верхнего уровня в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $\delta$  – это разность  $E^{exp.} - E^{calc.}$  также в единицах  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .  $\Delta$  отсутствует, когда верхняя энергия определялась из одного перехода и не использовалась в процедуре варьирования.

Таблица 3.19. Экспериментальные положения, интенсивности линий и верхние энергии полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  ( $J \leq 2$ ).

Полоса	Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Интенсивность <sup>a)</sup> 10 <sup>-24</sup> см <sup>-1</sup> /(молекула·см <sup>-2</sup> )	Верхняя энергия см <sup>-1</sup>
	$J$	$K_a$	$K_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$			
1	2			3			4	5	6
$\nu_1 + 2\nu_2$	0	0	0	1	1	1	4917,6098(2)	0,786(10)	4932,6999
$\nu_1 + 2\nu_2$	1	0	1	1	1	0	4927,1712(1)	3,686(33)	4946,5468
$\nu_1 + 2\nu_2$	1	0	1	2	1	2	4908,2491(2)	3,176(39)	4946,5468
$\nu_1 + 2\nu_2$	1	1	1	2	0	2	4910,1590(2)	1,040(17)	4948,1751
$\nu_1 + 2\nu_2$	1	1	0	1	0	1	4939,2132(3)	4,355(45)	4952,9596
$\nu_1 + 2\nu_2$	1	1	0	2	2	1	4897,7984(2)	2,425(26)	4952,9600
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	0	2	1	1	1	4955,6404(1)	1,262(16)	4970,7305
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	0	2	2	1	1	4919,5909(14)	0,754(28)	4970,7311
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	0	2	3	1	3	4899,2657(1)	1,369(13)	4970,7309
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	1	2	1	0	1	4957,3440(1)	4,503(30)	4971,0903
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	1	2	2	2	1	4915,9287(3)	1,482(19)	4971,0902
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	1	2	3	0	3	4899,6660(1)	4,343(20)	4971,0902
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	1	1	2	0	2	4947,3915(1)	1,873(16)	4985,4075
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	1	1	2	2	0	4927,0388(1)	1,535(14)	4985,4076
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	1	1	3	2	2	4889,0151(3)	0,529(18)	4985,4076
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	2	1	1	1	0	4970,8319(1)	2,103(17)	4990,2075
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	2	1	2	1	2	4951,9095(4)	4,151(78)	4990,2072
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	2	1	3	1	2	4895,1512(1)	4,234(20)	4990,2075
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	2	1	3	3	0	4872,8155(3)	0,540(14)	4990,2075
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	2	0	1	1	1	4978,7098(2)	1,066(13)	4993,7999
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	2	0	2	1	1	4942,6600(1)	1,960(17)	4993,8001
$\nu_1 + 2\nu_2$	2	2	0	3	3	1	4878,4591(2)	0,662(14)	4993,7997
$2\nu_2 + \nu_3$	0	0	0	1	0	1	4925,3584(1)	9,783(15)	4939,1047
$2\nu_2 + \nu_3$	1	0	1	0	0	0	4953,0294(1)	10,175(49)	4953,0294
$2\nu_2 + \nu_3$	1	0	1	2	0	2	4915,0133(1)	4,929(32)	4953,0293
$2\nu_2 + \nu_3$	1	0	1	2	2	0	4894,6608(3)	0,993(18)	4953,0296
$2\nu_2 + \nu_3$	1	1	1	1	1	0	4935,1587(1)	13,556(83)	4954,5344
$2\nu_2 + \nu_3$	1	1	1	2	1	2	4916,2365(1)	13,097(62)	4954,5343
$2\nu_2 + \nu_3$	1	1	0	1	1	1	4944,2486(1)	4,575(41)	4959,3387
$2\nu_2 + \nu_3$	1	1	0	2	1	1	4908,1985(1)	4,494(37)	4959,3387
$2\nu_2 + \nu_3$	2	0	2	1	0	1	4963,5055(1)	16,067(66)	4977,2519
$2\nu_2 + \nu_3$	2	0	2	3	0	3	4905,8272(1)	19,027(78)	4977,2515
$2\nu_2 + \nu_3$	2	0	2	2	2	1	4922,0903(2)	4,756(54)	4977,2519
$2\nu_2 + \nu_3$	2	0	2	3	2	1	4869,8836(2)	1,696(20)	4977,2518
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	2	1	1	1	4962,4683(1)	4,349(21)	4977,5584
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	2	2	1	1	4926,4183(1)	2,538(17)	4977,5585
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	2	3	1	3	4906,0932(1)	6,638(41)	4977,5584
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	2	3	3	1	4862,2186(5)	0,335(14)	4977,5592
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	1	1	1	0	4972,6778(1)	14,592(73)	4992,0535
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	1	2	1	2	4953,7560(1)	4,640(24)	4992,0537
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	1	3	1	2	4896,9972(1)	13,368(49)	4992,0535
$2\nu_2 + \nu_3$	2	1	1	3	3	0	4874,6617(1)	4,394(37)	4992,0537
$2\nu_2 + \nu_3$	2	2	1	2	2	0	4938,1169(1)	7,114(50)	4996,4858
$2\nu_2 + \nu_3$	2	2	1	3	2	2	4900,0932(1)	4,204(28)	4996,4857
$2\nu_2 + \nu_3$	2	2	1	2	0	2	4958,4697(2)	1,638(21)	4996,4857
$2\nu_2 + \nu_3$	2	2	0	2	2	1	4944,9124(1)	19,984(96)	5000,0740
$2\nu_2 + \nu_3$	2	2	0	3	2	1	4892,7059(1)	13,015(46)	5000,0741
$2\nu_2 + \nu_3$	2	2	0	1	0	1	4986,3279(1)	2,598(26)	5000,0742

<sup>a)</sup> Экспериментальные условия: температура 293,25 К; природное содержание сероводорода.

Таблица 3.20. Спектроскопические параметры колебательных состояний (040), (120) и (021) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Параметр	(040)	(120)	(021)
1	2	3	4
$E$	4661,672907(89)	4932,70000(39)	4939,10462(34)
$A$	12,005769(37)	10,951777(76)	10,877696(63)
$B$	9,946827(30)	9,312420(75)	9,361023(93)
$C$	4,4841048(91)	4,539409(29)	4,551624(52)
$\Delta_K \times 10^2$	0,85905(32)	0,559374	0,559374
$\Delta_{JK} \times 10^2$	-0,47561(33)	-0,32502	-0,32502
$\Delta_J \times 10^2$	0,12187(13)	0,874519	0,874519
$\delta_K \times 10^2$	0,05782(24)	0,132038	0,132038
$\delta_J \times 10^2$	0,057979(23)	0,407018	0,407018
$H_K \times 10^5$	1,215(33)	0,43426	0,43426
$H_{KJ} \times 10^5$	-0,2482(86)	-0,01923	-0,01923
$H_{JK} \times 10^5$	-0,3137(62)	-0,18453	-0,18453
$H_J \times 10^5$	0,09267(77)	0,042137	0,042137
$h_K \times 10^5$	0,8283(34)	0,31743	0,31743
$h_{JK} \times 10^5$	-0,1324(11)	-0,070473	-0,070473
$h_J \times 10^5$	0,04411(23)	0,021213	0,021213
$L_K \times 10^8$	-4,33(13)	-1,4018	-1,4018
$L_{KKJ} \times 10^8$	4,32(19)	1,7174	1,7174
$L_{JK} \times 10^8$	-0,682(82)	-0,6173	-0,6173
$L_{JJK} \times 10^8$	-0,432(33)		
$L_J \times 10^8$	0,00662(93)		
$l_K \times 10^8$	-2,652(34)	-0,5997	-0,5997

<sup>a</sup>) Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы. Когда значения представлены без скобок, соответствующие значения не использовались в процедуре варьирования (подробности см. в тексте).

Таблица 3.21. Параметры резонансного взаимодействия для колебательных состояний (040), (120) и (021) молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a</sup>.

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$^{1,2}F_{xy} \times 10$	0,301(37)	$^{1,2}F_{Kxy} \times 10^3$	-0,102(15)	$^{1,2}F_{Jxy} \times 10^3$	0,184(15)
$^{1,2}F_{JKxy} \times 10^5$	-0,327(22)				
$^{1,3}C^2 \times 10$	0,2387(25)				
$^{2,3}C^2 \times 10$	-0,8153(18)				

<sup>a</sup>) Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы.

Таблица 3.22. Список переходов полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ .

Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Int. <sup>a)</sup>	Верхняя энергия см <sup>-1</sup>	Сред. знач. см <sup>-1</sup>	$\delta^b)$
$J$	$K_a$	$K_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$					
1			2			3	4	5	6	7
1	0	1	1	1	0	4652,5708	1,72	4671,9104	4671,9104	0
			2	1	2	4633,6793	1,52	4671,9104		
1	1	0	1	0	1	4665,6555	1,86	4679,3942	4679,3950	3
			2	2	1	4624,3860	1,35	4679,3958		
2	1	2	1	0	1	4683,5718	1,90	4697,3105	4697,3112	4
			3	0	3	4625,9997	2,06	4697,3113		
			2	2	1	4642,3021	0,78	4697,3119		
2	2	1	1	1	0	4700,3642	1,97	4719,7037	4719,7042	-3
			3	1	2	4624,7615	0,80	4719,7047		
2	2	0	2	1	1	4672,5010	0,74	4723,5973	4723,5973	-3
3	0	3	2	1	2	4692,0526	2,72	4730,2837	4730,2836	-3
			4	1	4	4616,2894	2,35	4730,2835		
3	1	3	2	0	2	4692,4050	0,92	4730,3680	4730,3678	9
			4	0	4	4616,3785	0,79	4730,3676		
3	1	2	3	0	3	4689,3637	1,07	4760,6753	4760,6752	-2
			3	2	1	4653,4154	1,90	4760,6754		
			4	2	3	4612,4956	1,33	4760,6750		
3	2	1	3	1	2	4681,5740	2,05	4776,5173	4776,5175	-6
			3	3	0	4659,4030	1,76	4776,5176		
3	3	0	3	2	1	4683,4789	1,88	4790,7389	4790,7389	1
4	0	4	3	1	3	4701,1698	1,12	4772,5196	4772,5196	-2
4	1	4	3	0	3	4701,2214	3,37	4772,5330	4772,5329	2
			5	0	5	4606,4562	2,34	4772,5329		
4	2	3	3	1	2	4722,1097	2,21	4817,0530	4817,0529	3
			4	1	4	4703,0583	0,93	4817,0524		
			5	1	4	4607,1658	1,40	4817,0533		
4	3	2	4	2	3	4702,4230	1,33	4850,6025	4850,6025	3
4	4	1	3	3	0	4762,9400	2,84	4880,0546	4880,0543	-1
			5	5	0	4584,2061	0,93	4880,0540		
5	0	5	6	1	6	4596,0907	2,11	4823,6687	4823,6687	-1
5	1	4	6	2	5	4599,4527	1,28	4880,6067	4880,6067	-1
5	2	3	4	3	2	4749,3023	1,29	4922,9404	4922,9405	6
			5	1	4	4713,0520	1,10	4922,9405		
			5	3	2	4659,4486	1,26	4922,9405		
			6	3	4	4598,3010	0,75	4922,9405		
5	3	2	4	2	3	4800,2722	0,41	4948,4516	4948,4514	-5
			5	4	1	4671,5052	1,60	4948,4511		
5	4	1	4	3	2	4793,5506	1,25	4967,1886	4967,1890	9
			5	3	2	4703,6974	1,65	4967,1892		
			6	5	2	4580,1118	0,47	4967,1892		
5	5	0	4	2	3	4846,8206	0,02	4995,0000	4994,9994	-1
			5	4	1	4718,0528	0,83	4994,9987		
6	0	6	5	1	5	4717,6785	1,16	4883,7550	4883,7548	1
			7	1	7	4585,2668	0,58	4883,7549		
6	1	6	5	0	5	4717,6785	3,49	4883,7544	4883,7548	-2

Табл. 3.22 (продолжение)

Верхние			Нижние			Положение линии см <sup>-1</sup>	Int. <sup>a)</sup>	Верхняя энергия см <sup>-1</sup>	Сред. знач. см <sup>-1</sup>	$\delta^b)$
<i>J</i>	<i>K<sub>a</sub></i>	<i>K<sub>c</sub></i>	<i>J'</i>	<i>K'<sub>a</sub></i>	<i>K'<sub>c</sub></i>					
1			2			3	4	5	6	7
			7	0	7	4585,2668	1,75	4883,7549		
6	2	5	6	3	4	4628,8220	0,51	4953,4613	4953,4613	-11
7	0	7	6	1	6	4725,1992	3,12	4952,7772	4952,7770	-4
			8	1	8	4573,9804	1,35	4952,7767		
7	1	7	6	0	6	4725,1992	1,04	4952,7771	4952,7770	-4
			8	0	8	4573,9804	0,45	4952,7767		
8	0	8	7	1	7	4732,2436	0,87	5030,7317	5030,7316	-2
			9	1	9	4562,2408	0,33	5030,7314		
8	0	8	7	1	7	4732,2436	2,60	5030,7317	5030,7316	-2
			9	1	9	4562,2408	0,98	5030,7314		
9	0	9	8	1	8	4738,8142	2,03	5117,6106	5117,6110	4
			10	1	10	4550,0545	0,67	5117,6117		
9	1	9	8	0	8	4738,8142	0,68	5117,6106	5117,6110	4
			10	0	10	4550,0545	0,22	5117,6117		
10	0	10	9	1	9	4744,9165	0,50	5213,4071	5213,4071	-4
10	1	10	9	0	9	4744,9165	1,49	5213,4071	5213,4071	-4
11	0	11	10	1	10	4750,5523	1,03	5318,1097	5318,1101	6
			12	1	12	4524,3628	0,27	5318,1110		
11	1	11	10	0	10	4750,5523	0,35	5318,1097	5318,1101	6
			12	0	12	4524,3628	0,09	5318,1110		
12	0	12	11	1	11	4755,7262	0,23	5431,7084	5431,7084	-4
12	1	12	11	0	11	4755,7262	0,68	5431,7084	5431,7084	-4
13	0	13	12	1	12	4760,4449	0,42	5554,1932	5554,1932	0
13	1	13	12	0	12	4760,4449	0,14	5554,1932	5554,1932	0

<sup>a)</sup> Рассчитаны с параметрами из таблицы 3.24 и приведено в единицы  $10^{-26}$  см<sup>-1</sup>/(молекула·см<sup>-2</sup>).

<sup>b)</sup>  $\delta = (E^{\text{exp}} - E^{\text{calc}})$  – это разность между экспериментальным средним значением энергии из столбца 6 и соответствующим значением, рассчитанным с параметрами из таблиц 3.23 и 3.21 (в единицах  $10^{-4}$  см<sup>-1</sup>).

Таблица 3.23. Спектроскопические параметры колебательных состояний (040), (120) и (021) молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  (в  $\text{см}^{-1}$ )<sup>a)</sup>.

Параметр	(040)	(120)	(021)
1	2	3	4
$E$	4657,49340(25)	4928,50	4934,10
$A$	11,963949(78)	10,951777	10,877696
$B$	9,944721(31)	9,312420	9,361023
$C$	4,4770890(96)	4,539409	4,551624
$\Delta_K \times 10^2$	0,85668(48)	0,559374	0,559374
$\Delta_{JK} \times 10^2$	-0,47582(45)	-0,32502	-0,32502
$\Delta_J \times 10^2$	0,1219213(77)	0,874519	0,874519
$\delta_K \times 10^2$	0,05782	0,132038	0,132038
$\delta_J \times 10^2$	0,057979	0,407018	0,407018
$H_K \times 10^5$	1,215	0,43426	0,43426
$H_{KJ} \times 10^5$	-0,2482	-0,01923	-0,01923
$H_{JK} \times 10^5$	-0,3137	-0,18453	-0,18453
$H_J \times 10^5$	0,09267	0,042137	0,042137
$h_K \times 10^5$	0,8283	0,31743	0,31743
$h_{JK} \times 10^5$	-0,1324	-0,070473	-0,070473
$h_J \times 10^5$	0,04411	0,021213	0,021213
$L_K \times 10^8$	-4,33	-1,4018	-1,4018
$L_{KKJ} \times 10^8$	4,32	1,7174	1,7174
$L_{JK} \times 10^8$	-0,682	-0,6173	-0,6173
$L_{JJK} \times 10^8$	-0,432		
$L_J \times 10^8$	0,00662		
$l_K \times 10^8$	-2,652	-0,5997	-0,5997

<sup>a)</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы. Когда значения представлены без скобок, соответствующие значения не использовались в процедуре варьирования (подробности см. в тексте).

### 3.5. Исследование абсолютных интенсивностей и определение параметров эффективных дипольных моментов полосы $4\nu_2$ молекулы $\text{H}_2^{32}\text{S}$

Закон Бугера-Ламберта-Бера использовался для анализа интенсивностей линий  $S$ ,

$$S = \frac{k_B T}{PL} A_{\text{Line}}, \quad (3.5.1)$$

где

$$A_{\text{Line}} = \frac{1}{\log(e)} \int \log \left( \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) d\nu. \quad (3.5.2)$$

$S$  может быть получено из площади одной линии поглощения  $A_{\text{Line}}$ , температуры  $T$ , давления  $P$  газа  $\text{H}_2\text{S}$  и оптической длины пути  $L$ . Интенсивности линий были получены путём интегрирования по контуру линии поглощения (см. ниже). Они могут быть описаны и проанализированы с помощью профиля Фойгта или, как в данной работе, Армана-Тран.

В качестве первого шага анализа, интенсивности 235 несмешанных линий (интенсивности 287 переходов, отмеченных символом “\*”, перечислены в столбце 7 таблицы 3.17 вместе с соответствующими экспериментальными погрешностями  $\Delta$  в столбце 8), которые удовлетворяли условию  $S_\nu^P \geq 1 \times 10^{-6} \text{ см}^{-2}\text{атм}^{-1}$ , были определены путём аппроксимации их контуров (здесь  $S_\nu^P = S_\nu^N/kT$ ) и причина этого ограничения в том, что линии с интенсивностью меньше  $1 \times 10^{-6} \text{ см}^{-2}\text{атм}^{-1}$  приводят к большим экспериментальным погрешностям. При анализе учитывалось наличие в образце  $\text{OCS}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в небольших количествах (0,03%  $\text{OCS}$  и 0,045%  $\text{H}_2\text{O}$ ), а также природное содержание сероводорода в исследуемом образце. В процедуре варьирования использовались профиль Армана-Тран и функция прямоугольной аподизации (Boxcar). Как было сказано в Главе 1, профиль Армана-Тран обобщает многие модели профилей (см., например, Фойгт [80–82]; Раутиан [83]; Фойгт, зависящий от скорости [84, 85]; Раутиан, зависящий от скорости [86] и т.д.) и позволяет корректно учитывать столкновительное сужение для изолированных спектральных линий при давлениях менее 100 торр [87]. В качестве иллюстрации данного анализа на рисунке 3.9 показаны примеры аппроксимации контуров линий для определения их интенсивностей. Значение  $\tau(\tilde{\nu})/(PL)$  (в единицах  $\text{см}^{-1}\text{атм}^{-1}$ ) показано в зависимости от волнового числа  $\tilde{\nu}$ , где

$$\tau(\nu_0) = S_\nu^N \cdot F^{\text{HT}}(\nu_0 - \nu) \cdot N \cdot L \quad (3.5.3)$$

В формуле (3.5.3)  $L$  – длина оптического пути;  $F^{\text{HT}}(\nu - \nu_0)$  – функция профиля Армана-Тран; и  $S_\nu = (S_\nu^N \cdot N)$  – индивидуальная интенсивность линии, которая определяется в соответствии с формулой (1.5.1).

Ранее анализ интенсивностей линий первой гексады сероводорода был проведён в работе [26]. Два перехода полосы  $4\nu_2$  указаны в таблице 3 работы [26]: переход  $(5\ 5\ 1) \leftarrow (4\ 4\ 0)$  с волновым числом  $4802,83247\text{ см}^{-1}$  и интенсивностью линии  $0,5012 \times 10^{-5}\text{ см}^{-2}/\text{атм}$  и переход  $(5\ 5\ 0) \leftarrow (4\ 4\ 1)$  с волновым числом  $4804,50255\text{ см}^{-1}$  и интенсивностью линии  $1,437 \times 10^{-5}\text{ см}^{-2}/\text{атм}$ . Соответствующие экспериментальные значения в данной работе –  $0,5061 \times 10^{-5}\text{ см}^{-2}/\text{атм}$  и  $1,5544 \times 10^{-5}\text{ см}^{-2}/\text{атм}$ . Видно хорошее соответствие между двумя данными. Отсутствие информации об условиях эксперимента в работе [26] не позволяет провести более детальное сравнение результатов двух анализов.

Значения 235 экспериментальных интенсивностей линий затем использовались в качестве исходных данных в процедуре варьирования для определения параметров эффективного дипольного момента  ${}^v\mu_j$  полосы  $4\nu_2$  (см. уравнение (1.5.8) и столбцы 1-2 таблицы 3.24). В этом случае вес отдельного колебательно-вращательного перехода  $\nu$  принимался равным  $\left(\frac{S_\nu}{100\Delta S_\nu}\right)^2$ . Здесь отметим, что учтены резонансные взаимодействия отдельных колебательно-вращательных состояний полосы  $4\nu_2$  с вращательно-колебательными состояниями полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$ . Чтобы сделать анализ более корректным, были сделаны предварительные оценки главных параметров эффективного дипольного момента полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  на основе интенсивностей их переходов со значением квантового числа  $J \leq 2$  и  $K_a \leq 2$ . Соответствующие интенсивности линий показаны в столбце 5 таблицы 3.19 вместе с их экспериментальными погрешностями (последними цифрами в скобках).

Полученные из процедуры варьирования параметры эффективного дипольного момента представлены в таблице 3.24 вместе с их  $1\sigma$  статистическими доверительными интервалами в скобках. Используемые в процедуре варьирования, параметры полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  также представлены в 3.24, однако их следует рассматривать только как приблизительные “адаптирующие” параметры. Параметры из таблицы 3.24 воспроизводят начальные интенсивности 235 линий с  $d_{\text{rms}} = 3,1\%$  (значение  $d_{\text{rms}}$  получено по формуле

$$d_{\text{rms}} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_i (\delta_{\text{str.}})^2 \right\}^{1/2} \equiv \left\{ \frac{1}{n} \sum_i \left( 100 \times \frac{S_{\nu_i}^{\text{Nexp}} - S_{\nu_i}^{\text{Ncalc}}}{S_{\nu_i}^{\text{Nexp}}} \right)^2 \right\}^{1/2}, \quad (3.5.4)$$

где  $n$  – количество интенсивностей линий, использованных в процедуре варьирования;  $S^{\text{Nexp}}$  и  $S^{\text{Ncalc}}$  – экспериментальные и рассчитанные интенсивности линий). Чтобы проиллюстрировать качество результата процедуры варьирования, в столбцах 7 и 8 таблицы 3.17 представлены значения экспериментальных интенсивностей линий  $S^{\text{Ncalc}}$  (в  $\text{см}^{-1}/(\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2})$ ) и разности  $\delta_S$  (в процентах) между значениями из столбца 7 и значениями, рассчитанными с параметрами из таблицы 3.24. Видно хорошее соответствие между двумя наборами данных.

Также для иллюстрации на правой части рисунка 3.8 представлены экспериментальные минус рассчитанные значения интенсивностей линий, которые показаны как функция от квантового числа  $J$  (также см. нижние части рисунков 3.5-3.7, где представлены смоделированные спектры).

На заключительном этапе анализа полученные значения параметров использовались для оценки индивидуальных интенсивностей дополнительных очень слабых или смешанных линий, которые не были определены из экспериментальных данных на первом этапе анализа. Полученные 218 переходов добавлены в список в таблице 3.17 (они представлены без пометки символом “★”).

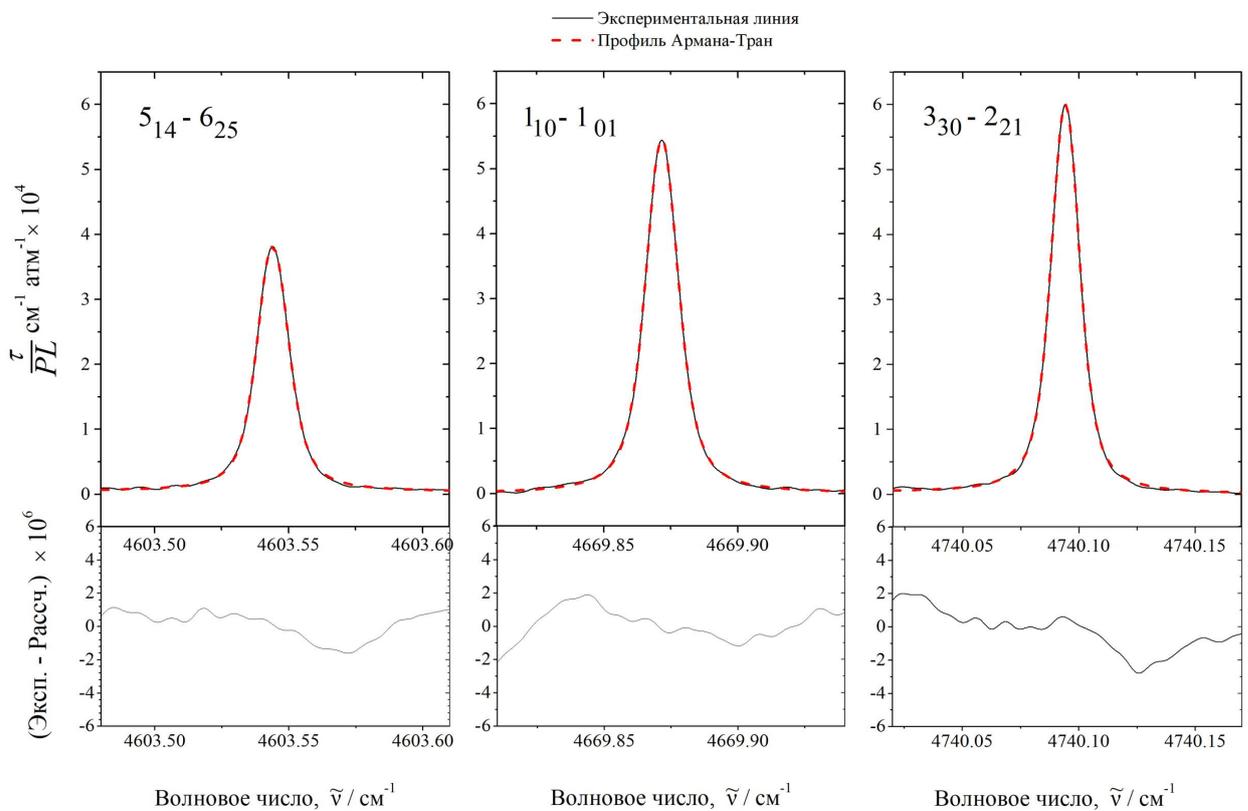


Рисунок 3.9. Контуры некоторых экспериментальных колебательно-вращательных линий полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (условия эксперимента см. в разделе 3.2). Контуры экспериментальных линий были построены с помощью профиля Армана-Гран. Сплошные и штриховые линии соответствуют экспериментальному и рассчитанному значению  $\tau(\nu)$ . В нижней части показаны “экспериментальные - рассчитанные” значения.

Таблица 3.24. Параметры эффективного дипольного момента полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в Д)<sup>a</sup>.

Оператор	Параметр	Значение
1	2	3
$k_{Zz}$	$(v_2=4)\mu_{z1}/10^{-3}$	0,16330(33)
$\{k_{Zz}, J^2\}$	$(v_2=4)\mu_{z2}/10^{-7}$	0,506(37)
$\{k_{Zz}, J_z^2\}$	$(v_2=4)\mu_{z3}/10^{-6}$	0,1472(94)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, iJ_y\} - \{ik_{Zy}, J_x\}]$	$(v_2=4)\mu_{z4}/10^{-5}$	0,2452(29)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_xJ_z + J_zJ_x\} - \{ik_{Zy}, i(J_yJ_z + J_zJ_y)\}]$	$(v_2=4)\mu_{z5}/10^{-6}$	-0,457(20)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, iJ_y\} + \{ik_{Zy}, J_x\}]$	$((v_2=4)\mu_{z6}/10^{-7}$	0,478(65)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_xJ_z + J_zJ_x\} + \{ik_{Zy}, i(J_yJ_z + J_zJ_y)\}]$	$(v_2=4)\mu_{z7}/10^{-7}$	0,913(47)
$\{k_{Zz}, J_{xy}^2\}$	$(v_2=4)\mu_{z8}/10^{-7}$	0,753(55)
-----		
$k_{Zx}$	$(v_2=2, v_3=1)\mu_{x1}/10^{-3}$	-0,9266(96)
$k_{Zz}$	$(v_1=1, v_2=2)\mu_{z1}/10^{-3}$	0,578(29)
$\{k_{Zz}, J^2\}$	$(v_1=1, v_2=2)\mu_{z2}/10^{-6}$	-0,63(13)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, iJ_y\} - \{ik_{Zy}, J_x\}]$	$(v_1=1, v_2=2)\mu_{z4}/10^{-4}$	0,1202(63)

<sup>a</sup>) Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы.

### 3.6. Результаты сравнения с данными HITRAN и вариационными расчетами

В первой части данного раздела представляем сравнение полученных результатов для 287 наиболее сильных экспериментально зарегистрированных переходов (интенсивность которых превышает  $1 \times 10^{-6} \text{ см}^{-2}\text{атм}^{-1}$  при температуре эксперимента) с соответствующими результатами расчетов работ [77–79] и из базы данных HITRAN [76]. Списки положений линий (отмеченных символом “\*”) и интенсивностей линий, полученных из экспериментального спектра при 293,25 К показаны в столбцах 3 и 7 таблицы 3.17. Разность между экспериментальными положениями линий и соответствующими положениями линий из базы данных HITRAN показана в столбце 5. В столбце 6 представлены разности между экспериментальными положениями линий и значениями, рассчитанными на основе энергий ExoMol из [77–79]. Столбцы 10–11 и 13–14 показывают интенсивности переходов и коэффициенты Эйнштейна из ExoMol и HITRAN, соответственно. Поскольку данные в HITRAN представлены при температуре 296 К, экспериментальные интенсивности линий, полученные в диссертационном исследовании (см. столбец 7 таблицы 3.17), также были пересчитаны при температуре 296 К (см. столбец 9 таблицы 3.17). Для сравнения с данными HITRAN и ExoMol реальные интенсивности линий, описанные в уравнении (1.5.1), были подкорректированы в соответствии с естественным содержанием изотополога  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  в образце. В столбце 12 приведены соответствующие значения коэффициентов Эйнштейна, полученные из данных столбца 9. Сравнивая три набора данных в столбцах 9, 10 и 11, можно увидеть, что эти наборы достаточно хорошо соответствуют друг другу (также см. рисунок 3.10, где показаны отношения интенсивностей  $S_\nu^N(\text{HIT})$  к  $S_\nu^N(\text{tw})$  и  $S_\nu^N(\text{ExoMol})$  к  $S_\nu^N(\text{tw})$  для этих линий). Однако, интенсивности линий ExoMol обычно на 10–20% меньше по сравнению с экспериментальными значениями. Причиной данного расхождения может быть тот факт, что значение главного параметра эффективного дипольного момента в примерно в 1,1 раза меньше значения, который может быть получен из данных, представленных в ExoMol [77–79]. В области более высокой длины волны эти отношения изменяются. Это можно объяснить влиянием параметров дипольного момента высших порядков, ответственных за переходы в  $R$ -ветви полосы  $4\nu_2$ . Следует отметить, что положения линий полосы  $4\nu_2$ , которые получаются из данных ExoMol иногда отличаются как от эксперимента, так и от результатов HITRAN на величину до  $0,16 \text{ см}^{-1}$  ( $d_{\text{rms}} = 433,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ; также см. столбец 6 таблицы 3.17). Разность интенсивностей линий между экспериментальными данными и данными ExoMol характеризуется значением  $d_{\text{rms}} = 14,1\%$ .

Как видно из рисунка 3.10, интенсивности линий HITRAN, а также положения линий рассмотренных наиболее сильных переходов в целом соответствуют экспериментальным данным. Разности между экспериментальными данными и данными HITRAN для этих 287 переходов описываются величиной  $d_{\text{rms}} = 23,4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  для положений линий и  $d_{\text{rms}} = 19,3\%$  для интенсивностей линий. Тем не менее, даже для этих 287 самых сильных переходов следует сделать следующие замечания:

- 1) в базе данных HITRAN положения некоторых линий далеки (до  $0,02 \text{ см}^{-1}$ ) от реальных экспериментальных значений (например, см. линии  $4486,519 \text{ см}^{-1}$ ,  $4659,533 \text{ см}^{-1}$ ,  $4767,493 \text{ см}^{-1}$ ,  $4770,672 \text{ см}^{-1}$  и т.д.);
- 2) в HITRAN есть много линий, особенно в коротковолновой области, которые отмечены как принадлежащие полосе  $4\nu_2$ , но на самом деле эти линии не наблюдаются в экспериментальных спектрах, потому что они перекрыты в десятки раз более сильными линиями полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  и  $2\nu_2 + \nu_3$  (в качестве примера см. линии в HITRAN  $4984,55 \text{ см}^{-1}$ ,  $4984,52 \text{ см}^{-1}$ ,  $4954,31 \text{ см}^{-1}$ ,  $4944,55 \text{ см}^{-1}$  и т.д.; эти линии HITRAN отсутствуют в списке таблицы 3.17);
- 3) есть переходы, которые присутствуют как в эксперименте, так и в HITRAN, однако их интенсивности в HITRAN аномально высоки по сравнению с нашими экспериментальными результатами. (в качестве примера см. линии  $4807,661 \text{ см}^{-1}$ ,  $4832,019 \text{ см}^{-1}$ ,  $5036,499 \text{ см}^{-1}$ , которые показывают отклонения от 40 до 360 % и т.д.);
- 4) существуют достаточно сильные переходы полосы  $4\nu_2$ , которые отсутствуют в HITRAN (см. столбец 11 таблицы 3.17);
- 5) в HITRAN есть много линий, интенсивности которых в несколько раз меньше, чем экспериментально измеренные значения. (см., например, линии  $4713,939 \text{ см}^{-1}$ ,  $4767,493 \text{ см}^{-1}$ ,  $4880,939 \text{ см}^{-1}$ ,  $4945,570 \text{ см}^{-1}$  и т.д.);
- 6) есть линии, отмеченные как в эксперименте, так и в HITRAN, с сопоставимыми значениями интенсивностей, но экспериментальные значения которых значительно больше по сравнению с соответствующими значениями интенсивностей переходов; как показал анализ, такие линии смешиваются с линиями полос  $\nu_1 + 2\nu_2$  или  $2\nu_2 + \nu_3$  (см., например, линию  $4717,26939 \text{ см}^{-1}$  в HITRAN, состоящую из трёх переходов:  $(5\ 2\ 3) \leftarrow (5\ 3\ 2)$  переход полосы  $4\nu_2$ , переходы  $(7\ 0\ 7) \leftarrow (8\ 2\ 6)$  и  $(7\ 1\ 7) \leftarrow (8\ 3\ 6)$  полосы  $2\nu_2 + \nu_3$ ). Такие линии также отсутствуют в списке таблицы 3.17.

Список интенсивностей и положений слабых линий (экспериментальная интенсивность которых была оценена менее  $1 \times 10^{-6} \text{ см}^{-2}\text{атм}^{-1}$  при температуре эксперимента) приведён в столбцах 3 и 7 таблицы 3.17 без пометки символом “★”. Эти линии не использовались в процедуре варьирования, потому что очень близки к уровню шума и их интенсивности определились со значительно худшей точностью по сравнению с рассмотренными выше 287 переходами. Из-за меньшей точности определения этих экспериментальных интенсивностей их разности с интенсивностями, рассчитанными с параметрами из таблицы 3.24, как правило, хуже по сравнению с рассмотренными выше 287 сильными переходами (см. столбец 8 таблицы 3.17). В то же время, как видно из сравнения данных в столбцах 8-9, 10 и 11 (или в столбцах 12, 13 и 14), в целом разности между значениями интенсивностей линий из столбца 9 и соответствующими результатами ExoMol и HITRAN для слабых линий значительно выше, чем разности между экспериментальными данными и результатами предсказания с параметрами из таблицы 3.24 (в качестве иллюстрации см. рисунок 3.11, где представлена статистика слабых линий). Полагаем, что данные настоящего диссертационного исследования более адекватны, поскольку, в частности, они лучше описываются параметрами эффективного дипольного момента из таблицы 3.24, которые были определены на основе информации о 287 переходах с достаточно сильными интенсивностями (четко разрешенных линиях в экспериментальном спектре): соответствующие значения  $d_{\text{rms}}$  для набора этих слабых линий равны  $d_{\text{rms}} = 10,1\%$  для экспериментальных данных,  $d_{\text{rms}} = 44,9\%$  для данных HITRAN и  $d_{\text{rms}} = 14,5\%$  для данных ExoMol.

В качестве последнего шага вышеупомянутого обсуждения использовались результаты из таблиц 6, 7, 8 и 10, чтобы сгенерировать списки переходов полосы  $4\nu_2$  молекул  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  и  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  с интенсивностью не менее  $1 \times 10^{-27} \text{ см}^{-1}/(\text{молекула}\cdot\text{см}^{-2})$  в формате HITRAN. Их можно найти в приложениях к опубликованной статье [64]. Чтобы проиллюстрировать качество предсказания для изотополога  $\text{H}_2^{34}\text{S}$ , рассчитанные значения интенсивностей линий (которые ранее были пересчитаны при температуре 296 К) представлены в столбце 9 таблицы 3.17.

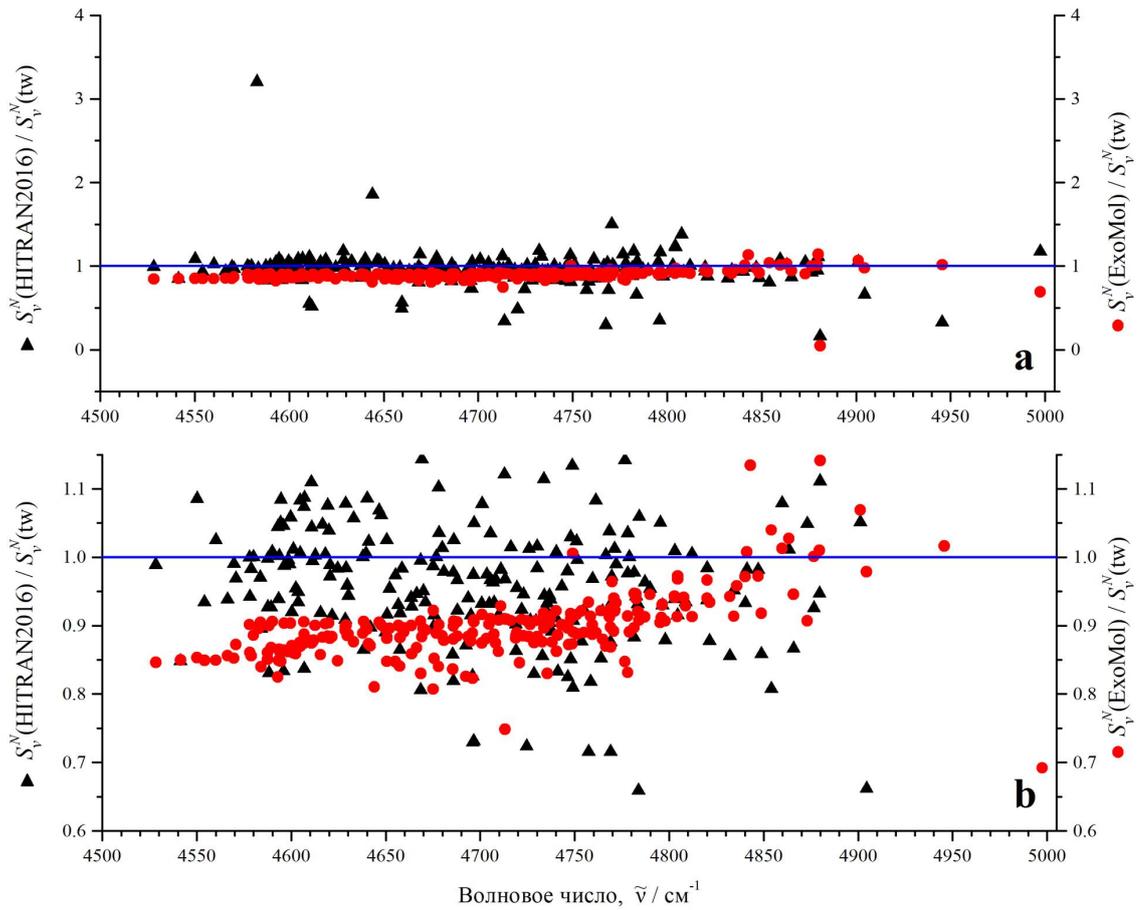


Рисунок 3.10. Отношения интенсивностей линий  $S_{\nu}^N(\text{HIT})$  к  $S_{\nu}^N(\text{tw})$  (отмечены треугольниками) и  $S_{\nu}^N(\text{ExoMol})$  к  $S_{\nu}^N(\text{tw})$  (отмечены кругами) для 287 самых сильных переходов полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (“tw” означает “данная работа”).

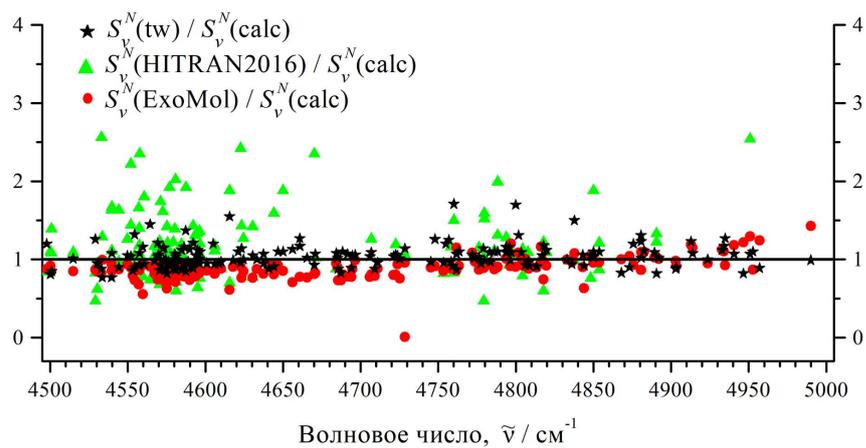


Рисунок 3.11. Соотношения интенсивностей линий  $S_{\nu}^N(\text{tw exp})$  к  $S_{\nu}^N(\text{calc})$  (отмечены звездочками),  $S_{\nu}^N(\text{HIT})$  к  $S_{\nu}^N(\text{calc})$  (отмечены треугольниками) и  $S_{\nu}^N(\text{ExoMol})$  к  $S_{\nu}^N(\text{calc})$  (отмечены кругами) для 218 слабых линий полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ .

### 3.7. Исследование абсолютных интенсивностей и определение параметров эффективного дипольного момента полосы $5\nu_2$ молекулы $\text{H}_2^{32}\text{S}$

В нижней части рисунка 3.12 представлен обзорный спектр молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  в диапазоне  $5680\text{--}6670\text{ см}^{-1}$ , где расположены шесть полос второй гексады, а в верхней части рисунка 3.12 показан обзорный спектр полосы  $5\nu_2$ . В спектре I полоса  $5\nu_2$  вообще не видна. Однако в значительно более сильном спектре III все три ветви полосы  $5\nu_2$  четко выражены. В верхней части рисунка 3.13 показана небольшая часть экспериментального спектра высокого разрешения, в которой отмечены тёмными кругами некоторые линии, принадлежащие полосе  $5\nu_2$ . Как видно из рисунка 3.12, полоса  $5\nu_2$  не смешивается с другими полосами второй гексады и по этой причине в хорошем приближении может рассматриваться как изолированная полоса.

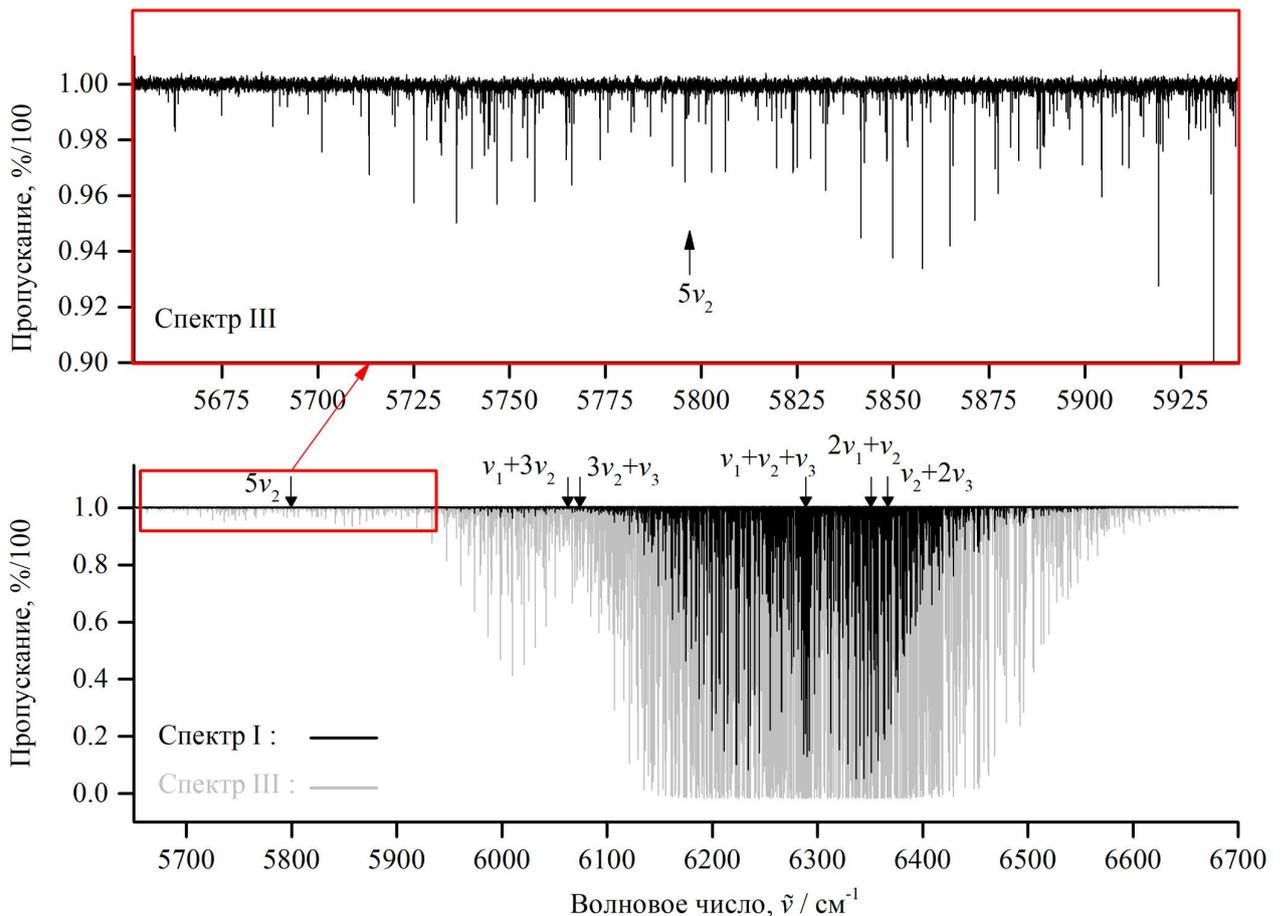


Рисунок 3.12. Экспериментальный обзорный спектр молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  в диапазоне  $5680\text{--}6670\text{ см}^{-1}$  (нижняя часть). В верхней части показан обзорный спектр полосы  $5\nu_2$ .

Интенсивности  $S_\nu^N(T = 293, 25)$  176 переходов (154 линии) полосы  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$

(учтено природное содержание изотополога сероводорода в образце) были определены путём аппроксимации их контуров профилем Армана-Тран и показаны в столбце 4 таблицы 3.26 вместе с их экспериментальными погрешностями в скобках. В столбцах 6 и 9 таблицы 3.26 представлены значения  $S_\nu^N$  (НИТ) (интенсивности линий, пересчитанные при температуре 296 К) и  $A_{12}$  (коэффициенты Эйнштейна), которые были получены из соответствующих значений столбца 4.

Интенсивности 176 переходов использовались в процедуре варьирования для определения параметров эффективного дипольного момента (7 параметров эффективного дипольного момента показаны в столбце 3 таблицы 3.25 вместе с их  $1\sigma$  статистическими доверительными интервалами в скобках). Полученный набор из 7 параметров эффективного дипольного момента воспроизводит значения 154 начальных интенсивностей линий (176 интенсивностей переходов) ( $J^{max.} = 12$  и  $K_a^{max.} = 7$ ) со среднеквадратичным отклонением  $d_{rms} = 3,4\%$ . Значение  $d_{rms}$  определялось по формуле (3.5.4).

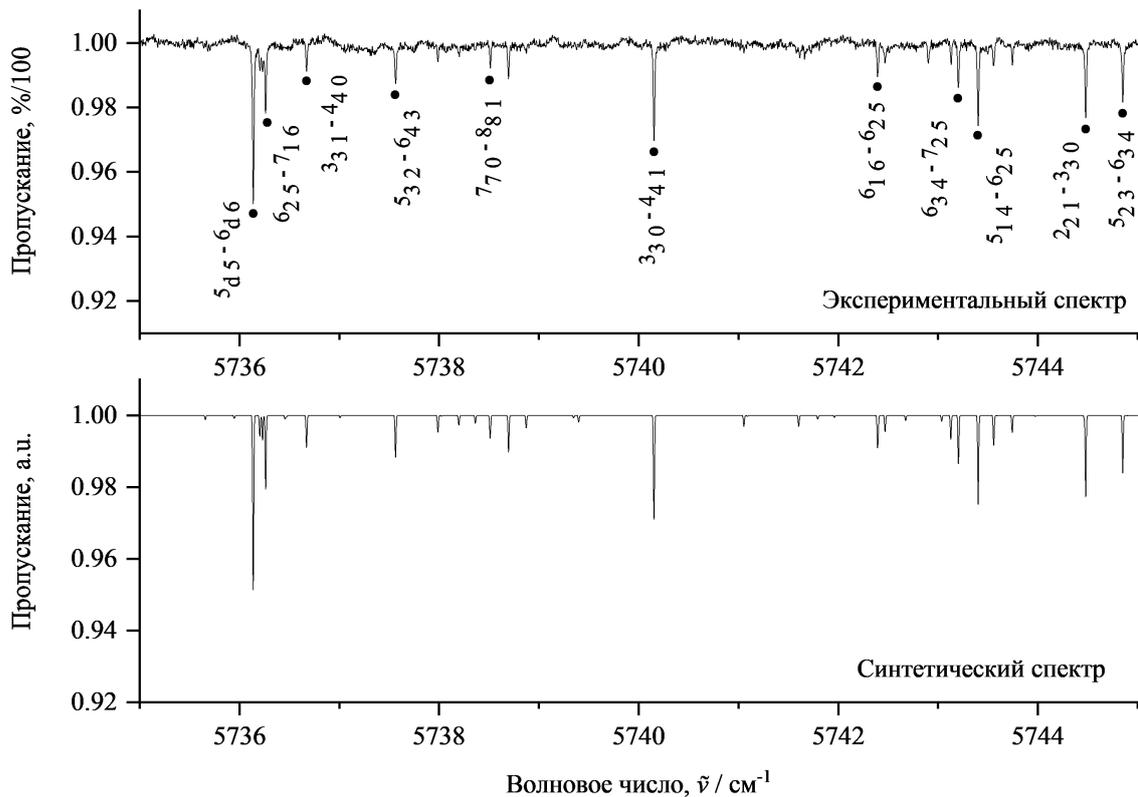


Рисунок 3.13. Фрагмент экспериментального и синтетического спектра полосы  $5\nu_2$ . Отмечены тёмными кругами некоторые линия в полосе  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ .

В нижней части рисунка 3.13 представлены смоделированные спектры, которые были

построены на основе эффективных параметров гамильтониана из таблицы 3.8 и параметров эффективного дипольного момента из таблицы 3.25. Видно очень хорошее соотношение между смоделированными и экспериментальными спектрами.

Таблица 3.25. Ненулевые параметры эффективного дипольного момента полосы  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  (в Д)<sup>a)</sup>.

Оператор	Параметр	Значение
1	2	3
$ik_{Zx}$	$(v_2=5)\mu_{x1}/10^{-4}$	0,6530(17)
$\{k_{Zx}, J^2\}_+$	$(v_2=5)\mu_{x2}/10^{-7}$	0,312(24)
$\{k_{Zx}, J_z^2\}_+$	$(v_2=5)\mu_{x3}/10^{-7}$	-0,445(72)
$\{ik_{Zy}, J_z\}_+$	$(v_2=5)\mu_{x4}/10^{-6}$	-0,7808(91)
$\{k_{Zz}, \{J_x, J_z\}_+\}$	$(v_2=5)\mu_{x6}/10^{-7}$	-0,404(57)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_{xy}^2\} - \{ik_{Zy}, i\{J_x, J_y\}_+\}]$	$(v_2=5)\mu_{x7}/10^{-7}$	0,478(34)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_{xy}^2\} + \{ik_{Zy}, i\{J_x, J_y\}_+\}]$	$(v_2=5)\mu_{x8}/10^{-7}$	0,248(44)

<sup>a)</sup>  $\{A, B\}_+ = AB + BA$  и  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ .

<sup>b)</sup> Значения в скобках – это  $1\sigma$  доверительные интервалы.

Таблица 3.26. Список переходов полосы  $5\nu_2$  молекулы  $\text{N}_2^{32}\text{S}$ .

Верхние		Нижние			$\nu$ , эксп.	Int.(293,25) <sup>(a)</sup>	$\delta_{\nu}^{S(b)}$	Int.(296) <sup>(c)</sup>	Int. <sup>(d)</sup>	Int. <sup>(e)</sup>	$A_{12}^c$	$A_{12}^d$	$A_{12}^e$	
$J$	$K_a$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
10	1	10	11	0	11	5674,90929	3,136(29)E-26	3,3	2,196E-26	3,498E-26	1,841E-26	1,210E-04	1,928E-04	1,009E-04
10	0	10	11	1	11				7,318E-27	1,166E-26	6,138E-27	1,210E-04	1,928E-04	1,009E-04
9	0	9	10	1	10	5688,27027	4,585(18)E-26	-2,6	3,390E-26	5,455E-26	5,566E-26	1,224E-04	1,969E-04	1,998E-04
9	1	9	10	0	10				1,130E-26	1,818E-26	5,566E-26	1,224E-04	1,969E-04	5,995E-04
8	0	8	9	1	9	5701,08216	6,976(30)E-26	1,3	1,647E-26	2,675E-26	6,280E-26	1,236E-04	2,008E-04	4,688E-04
8	1	8	9	0	9				4,940E-26	8,026E-26	6,280E-26	1,236E-04	2,008E-04	1,563E-04
10	2	9	11	1	10	5701,92298	1,737(36)E-26	3,8	1,288E-26	2,043E-26		1,177E-04	1,867E-04	
10	1	9	11	2	10				4,293E-27	6,223E-27		1,177E-04	1,867E-04	
9	1	8	10	2	9	5711,26621	2,878(25)E-26	1,6	2,051E-26	3,284E-26	3,069E-26	1,170E-04	1,873E-04	1,741E-04
9	2	8	10	1	9				6,835E-27	1,095E-26	3,069E-26	1,169E-04	1,873E-04	5,222E-04
7	0	7	8	1	8	5713,33685	9,286(29)E-26	-2,1	6,777E-26	1,112E-25	8,103E-26	1,247E-04	2,046E-04	1,483E-04
7	1	7	8	0	8				2,259E-26	3,706E-26	8,103E-26	1,247E-04	2,046E-04	4,449E-04
4	3	2	5	4	1	5719,46361	3,042(28)E-26	-0,1	2,888E-26	4,727E-26	3,069E-26	5,405E-05	8,847E-05	5,712E-05
8	1	7	9	2	8	5720,11634	4,283(20)E-26	0,4	1,024E-26	1,656E-26	3,197E-26	1,157E-04	1,871E-04	3,593E-04
8	2	7	9	1	8				3,072E-26	4,968E-26	3,197E-26	1,157E-04	1,871E-04	1,198E-04
6	5	2	7	6	1	5720,86957	2,500(33)E-26	4,8	2,282E-26	3,690E-26	2,795E-26	9,938E-05	1,607E-04	1,211E-04
6	0	6	7	1	7	5725,02554	1,189(32)E-25	-2,9	2,904E-26	4,810E-26	1,222E-25	1,256E-04	2,081E-04	5,258E-04
6	1	6	7	0	7				8,713E-26	1,443E-25	1,222E-25	1,256E-04	2,081E-04	1,753E-04
7	2	6	8	1	7	5728,44825	6,230(31)E-26	3,4	1,438E-26	2,347E-26		1,138E-04	1,858E-04	
7	1	6	8	2	7				4,314E-26	7,041E-26	4,731E-26	1,138E-04	1,858E-04	1,242E-04
7	6	1	8	7	2	5728,65037	1,706(20)E-26	4,2	1,579E-26	2,561E-26		1,262E-04	2,047E-04	
9	2	7	10	3	8	5728,91417	1,748(20)E-26	-1,4	1,288E-26	2,055E-26	1,003E-26	1,101E-04	1,756E-04	8,526E-05
9	3	7	10	2	8				4,292E-27	6,849E-27		1,100E-04	1,756E-04	
5	5	1	6	6	0	5731,14578	1,646(29)E-26	-2,3	1,607E-26	2,780E-26		1,460E-04	2,526E-04	
5	5	0	6	6	1	5731,93566	5,276(26)E-26	2,8	4,895E-26	8,461E-26	5,889E-26	1,481E-04	2,560E-04	1,772E-04
4	4	1	5	5	0	5732,24291	6,940(28)E-26	1,6	6,484E-26	1,116E-25	7,865E-26	1,339E-04	2,305E-04	1,615E-04
6	6	1	7	7	0	5733,26292	3,112(20)E-26	-3,1	3,081E-26	5,379E-26		1,562E-04	2,727E-04	
4	4	0	5	5	1	5733,97487	2,411(30)E-26	2,0	2,243E-26	3,857E-26		1,387E-04	2,384E-04	
8	2	6	9	3	7	5734,10741	7,233(54)E-27	5,6	6,581E-27	1,059E-26		1,062E-04	1,709E-04	
8	3	6	9	2	7	5734,14886	2,149(36)E-26	4,7	1,974E-26	3,176E-26	2,714E-26	1,062E-04	1,709E-04	1,453E-04

Табл. 3.26 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.	Int.(293,25) <sup>a)</sup>	$\delta_{\nu}^{S(b)}$	Int.(296) <sup>c)</sup>	Int. <sup>d)</sup>	Int. <sup>e)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>c)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>d)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>e)</sup>
J	K <sub>a</sub> K <sub>c</sub>	J'	K' <sub>a</sub> K' <sub>c</sub>									
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
5	1 5	6 0	6 5736,13755	1,493(02)E-25	1,5	3,477E-26	5,814E-26	1,525E-25	1,264E-04	2,113E-04	5,512E-04	
5	0 5	6 1	6	1,043E-25		1,744E-25		1,263E-04	2,113E-04			
4	3 1	5 4	2 5736,20356	1,693(30)E-26	1,8	1,577E-26	2,583E-26	8,640E-05	1,415E-04			
6	1 5	7 2	6 5736,23164	2,055(44)E-26	3,9	1,880E-26	3,098E-26	1,588E-26	1,111E-04	1,831E-04	9,335E-05	
6	2 5	7 1	6 5736,26118	5,699(25)E-26	-3,9	5,640E-26	9,294E-26	5,405E-26	1,111E-04	1,831E-04	1,059E-04	
3	3 1	4 4	0 5736,67185	2,526(24)E-26	-0,6	2,403E-26	4,135E-26	2,779E-26	1,180E-04	2,030E-04	1,357E-04	
5	3 2	6 4	3 5737,56438	3,311(20)E-26	-0,9	3,180E-26	5,075E-26	3,562E-26	7,300E-05	1,165E-04	8,133E-05	
7	4 3	8 5	4 5737,98861	1,309(18)E-26	-1,2	1,276E-26	1,966E-26	1,035E-26	7,290E-05	1,123E-04	5,882E-05	
7	7 0	8 8	1 5738,51339	1,705(15)E-26	-5,0	1,732E-26	3,065E-26	1,658E-04	2,934E-04			
7	2 5	8 3	6 5738,69550	2,888(19)E-26	-1,7	2,817E-26	4,572E-26	3,364E-26	1,012E-04	1,643E-04	1,202E-04	
3	3 0	4 4	1 5740,15307	8,443(27)E-26	0,5	7,940E-26	1,364E-25	8,397E-26	1,294E-04	2,223E-04	1,361E-04	
7	3 4	8 4	5 5743,12687	1,863(19)E-26	-3,5	1,853E-26	2,963E-26	8,612E-05	1,377E-04			
6	3 4	7 2	5 5743,20279	3,709(25)E-26	-4,2	3,688E-26	6,059E-26	4,275E-26	9,429E-05	1,549E-04	1,087E-04	
5	1 4	6 2	5 5743,40113	7,045(22)E-26	-1,6	6,793E-26	1,130E-25	5,606E-26	1,071E-04	1,781E-04	8,789E-05	
5	2 4	6 1	5 5743,55698	2,414(24)E-26	1,2	2,263E-26	3,768E-26	2,650E-26	1,070E-04	1,782E-04	1,246E-04	
8	4 5	9 3	6 5743,74423	1,293(12)E-26	-3,5	1,293E-26	2,075E-26	9,440E-05	1,515E-04			
5	2 3	6 3	4 5744,85030	4,724(30)E-26	2,0	4,399E-26	7,214E-26	5,243E-26	8,573E-05	1,406E-04	1,016E-04	
4	2 2	5 3	3 5745,34771	1,777(31)E-26	4,3	1,610E-26	2,646E-26	1,892E-26	7,771E-05	1,277E-04	9,083E-05	
3	2 1	4 3	2 5746,06984	5,977(22)E-26	-1,1	5,704E-26	9,508E-26	5,312E-26	8,381E-05	1,397E-04	7,763E-05	
4	0 4	5 1	5 5746,65871	3,946(42)E-26	-3,1	3,838E-26	6,476E-26	1,406E-25	1,268E-04	2,140E-04	4,621E-04	
4	1 4	5 0	5 5746,67664	1,280(04)E-25	4,7	1,151E-25	1,944E-25	1,406E-25	1,268E-04	2,141E-04	1,540E-04	
5	3 3	6 2	4 5747,60870	1,550(30)E-26	2,9	1,431E-26	2,386E-26	8,365E-05	1,395E-04			
6	4 3	7 3	4 5748,35379	2,422(36)E-26	3,9	2,227E-26	3,698E-26	2,666E-26	7,009E-05	1,164E-04	8,346E-05	
4	1 3	5 2	4 5749,74163	2,547(16)E-26	-2,4	2,466E-26	4,134E-26	3,997E-26	1,010E-04	1,693E-04	1,628E-04	
4	2 3	5 1	4 5750,48564	7,577(30)E-26	-2,7	7,359E-26	1,239E-25	8,954E-26	1,005E-04	1,692E-04	1,216E-04	
2	2 0	3 3	1 5750,58121	2,682(24)E-26	-6,0	2,678E-26	4,619E-26	4,114E-26	1,245E-04	2,147E-04	1,902E-04	
4	3 2	5 2	3 5753,45814	3,980(26)E-26	-4,9	3,954E-26	6,759E-26	4,880E-26	6,347E-05	1,085E-04	7,792E-05	
5	1 5	5 2	4 5753,81875	9,635(48)E-27	-4,3	9,502E-27	1,647E-26	1,116E-26	3,188E-05	5,526E-05	3,725E-05	
5	0 5	5 1	4 5753,86415	3,095(27)E-26	2,4	2,858E-26	4,949E-26	3,166E-26	3,196E-05	5,534E-05	3,521E-05	
3	1 2	4 2	3 5754,70075	7,389(27)E-26	-2,3	7,125E-26	1,201E-25	8,228E-26	9,274E-05	1,563E-04	1,065E-04	
3	0 3	4 1	4 5756,54988	1,219(03)E-25	-0,2	1,150E-25	1,959E-25	9,006E-26	1,268E-04	2,160E-04	9,878E-05	

Табл. 3.26 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.	Int.(293,25) <sup>a)</sup>	$\delta_{\nu}^{S(b)}$	Int.(296) <sup>c)</sup>	Int. <sup>d)</sup>	Int. <sup>e)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>c)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>d)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>e)</sup>		
J	K <sub>a</sub>	J'	K' <sub>a</sub>											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
3	1	3	4	0	4	5756,65966	4,286(34)E-26	5,1	3,831E-26	6,529E-26	3,590E-26	1,267E-04	2,160E-04	1,181E-04
3	2	2	4	1	3	5757,67443	2,496(10)E-26	4,7	2,242E-26	3,835E-26	1,698E-26	8,752E-05	1,497E-04	6,593E-05
2	1	1	3	2	2	5758,64749	2,358(34)E-26	1,2	2,192E-26	3,726E-26	3,726E-26	9,319E-05	1,584E-04	
4	1	4	4	2	3	5764,60298	3,736(28)E-26	-2,1	3,596E-26	6,274E-26	4,638E-26	3,653E-05	6,374E-05	4,686E-05
1	1	0	2	2	1	5764,81167	7,908(20)E-26	4,1	7,123E-26	1,238E-25	8,954E-26	1,380E-04	2,399E-04	1,725E-04
7	2	6	7	3	5	5765,42575	7,669(47)E-27	-2,0	7,468E-27	1,258E-26	2,210E-26	5,004E-05	8,432E-05	
7	1	6	7	2	5	5765,46466	2,448(47)E-26	3,9	2,246E-26	3,781E-26	2,210E-26	5,015E-05	8,443E-05	4,908E-05
2	0	2	3	1	3	5765,62854	3,545(31)E-26	-0,4	3,345E-26	5,745E-26	4,880E-26	1,263E-04	2,169E-04	1,832E-04
2	1	2	3	0	3	5766,25202	9,941(23)E-26	-6,4	9,935E-26	1,712E-25	8,361E-26	1,250E-04	2,154E-04	1,047E-04
6	2	5	6	3	4	5773,46718	3,301(18)E-26	-3,0	3,231E-26	5,493E-26	3,622E-26	5,381E-05	9,149E-05	6,000E-05
1	0	1	2	1	2	5773,58542	7,703(43)E-26	-2,4	7,398E-26	1,280E-25	7,381E-26	1,324E-04	2,292E-04	1,314E-04
3	0	3	3	1	2	5775,67131	4,732(22)E-26	-2,2	4,549E-26	7,909E-26	7,300E-26	4,602E-05	8,001E-05	7,345E-05
1	1	1	2	0	2	5776,15767	2,300(31)E-26	3,3	2,086E-26	3,642E-26	3,642E-26	1,120E-04	1,955E-04	
5	2	4	5	3	3	5780,75838	1,488(22)E-26	-3,5	1,458E-26	2,509E-26	1,556E-26	5,829E-05	1,003E-04	6,187E-05
0	0	0	1	1	1	5782,14442	2,038(41)E-26	4,0	1,833E-26	3,217E-26	2,646E-04	4,644E-04		
2	1	2	2	2	1	5782,51406	4,384(28)E-26	4,6	3,927E-26	7,020E-26	6,252E-26	4,592E-05	8,209E-05	7,272E-05
2	0	2	2	1	1	5785,95256	2,159(23)E-26	-0,7	2,040E-26	3,554E-26	1,921E-26	7,026E-05	1,224E-04	6,581E-05
4	2	3	4	3	2	5786,73517	5,503(29)E-26	-1,8	5,287E-26	9,275E-26	9,155E-26	6,128E-05	1,075E-04	1,055E-04
4	1	3	4	2	2	5789,67202	2,404(28)E-26	3,4	2,192E-26	3,719E-26	3,509E-26	7,496E-05	1,272E-04	1,194E-04
3	2	2	3	3	1	5790,47523	1,557(20)E-26	-6,2	1,557E-26	2,807E-26	1,682E-26	5,242E-05	9,451E-05	5,632E-05
1	0	1	1	1	0	5792,50705	8,591(24)E-26	-0,8	8,114E-26	1,435E-25	9,559E-26	1,333E-04	2,358E-04	1,563E-04
3	1	2	3	2	1	5795,75151	1,057(02)E-25	2,1	9,740E-26	1,673E-25	9,438E-26	1,053E-04	1,809E-04	1,015E-04
7	2	5	7	3	4	5796,11210	2,947(25)E-26	5,6	2,662E-26	4,367E-26	5,445E-26	7,383E-05	1,211E-04	1,502E-04
2	1	1	2	2	0	5796,67107	3,280(24)E-26	-5,4	3,246E-26	5,722E-26	4,598E-26	1,162E-04	2,049E-04	
6	3	4	6	4	3	5799,31436	4,000(33)E-26	2,8	3,701E-26	6,283E-26	4,598E-26	7,345E-05	1,247E-04	9,076E-05
4	3	2	4	4	1	5801,13948	4,146(34)E-26	0,1	3,912E-26	7,151E-26	3,803E-26	5,064E-05	9,256E-05	4,896E-05
5	3	3	5	4	2	5801,42135	1,527(34)E-26	-5,5	1,528E-26	2,676E-26	7,006E-05	1,227E-04		
6	2	4	6	3	3	5801,47548	1,456(29)E-26	-2,3	1,418E-26	2,323E-26	8,332E-05	1,365E-04		
3	2	1	3	3	0	5802,64492	8,901(28)E-26	1,9	8,225E-26	1,449E-25	7,667E-26	9,361E-05	1,649E-04	8,679E-05
1	1	0	1	0	1	5806,22738	8,807(27)E-26	3,4	7,969E-26	1,407E-25	6,336E-26	1,280E-04	2,260E-04	1,013E-04

Табл. 3.26 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.	Int.(293,25) <sup>a)</sup>	$\delta_{\nu}^{S(b)}$	Int.(296) <sup>c)</sup>	Int. <sup>d)</sup>	Int. <sup>e)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>c)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>d)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>e)</sup>		
J	K <sub>a</sub>	J'	K' <sub>a</sub>											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
5	2	3	5	3	2	5806,25749	7,036(29)E-26	-4,9	6,997E-26	1,152E-25	1,069E-25	1,033E-04	1,701E-04	1,570E-04
4	2	2	4	3	1	5807,09121	3,750(34)E-26	3,9	3,403E-26	5,757E-26	4,558E-26	1,243E-04	2,103E-04	1,656E-04
4	3	1	4	4	0	5810,50846	1,859(24)E-26	-4,9	1,842E-26	3,270E-26	3,375E-26	7,216E-05	1,281E-04	1,526E-04
1	1	1	0	0	0	5814,17348	2,103(43)E-26	4,0	1,891E-26	3,375E-26	3,375E-26	8,549E-05	1,526E-04	1,507E-04
2	2	0	2	1	1	5814,78237	3,433(27)E-26	5,3	3,053E-26	5,376E-26	4,356E-26	1,062E-04	1,870E-04	1,507E-04
2	1	1	2	0	2	5817,02522	2,005(31)E-26	2,0	1,843E-26	3,202E-26	3,202E-26	6,020E-05	1,046E-04	1,046E-04
6	4	3	6	5	2	5818,34728	3,442(33)E-26	2,9	3,185E-26	5,600E-26	3,299E-26	7,308E-05	1,285E-04	7,529E-05
8	4	5	8	5	4	5819,50843	1,799(24)E-26	4,0	1,664E-26	2,704E-26	2,704E-26	8,629E-05	1,402E-04	1,402E-04
5	3	2	5	4	1	5819,59283	8,408(31)E-26	-0,1	7,979E-26	1,333E-25	6,243E-26	1,265E-04	2,113E-04	9,843E-05
5	4	1	5	5	0	5820,86208	3,625(35)E-26	5,9	3,239E-26	5,872E-26	5,872E-26	5,643E-05	1,023E-04	1,023E-04
2	0	2	1	1	1	5822,00188	2,419(23)E-26	3,3	2,193E-26	3,970E-26	2,023E-26	6,418E-05	1,162E-04	5,889E-05
2	2	1	2	1	2	5823,57477	3,829(33)E-26	-3,4	3,716E-26	6,616E-26	4,396E-26	4,060E-05	7,229E-05	4,778E-05
7	3	4	7	4	3	5823,77343	3,332(39)E-26	-6,0	3,381E-26	5,292E-26	3,330E-26	1,092E-04	1,709E-04	1,070E-04
2	1	2	1	0	1	5823,92929	8,748(44)E-26	2,2	8,017E-26	1,436E-25	9,599E-26	7,776E-05	1,393E-04	9,260E-05
6	3	3	6	4	2	5824,29398	1,168(26)E-26	1,9	1,090E-26	3,208E-26	3,208E-26	7,077E-05	2,083E-04	2,083E-04
3	1	2	3	0	3	5831,69413	4,372(46)E-26	3,1	3,979E-26	6,858E-26	5,405E-26	3,658E-05	6,305E-05	4,943E-05
3	1	3	2	0	2	5832,81680	3,921(23)E-26	-3,5	3,807E-26	6,898E-26	3,949E-26	8,930E-05	1,618E-04	9,213E-05
6	4	2	6	5	1	5833,23831	1,815(28)E-26	5,1	1,642E-26	2,727E-26	1,500E-26	1,158E-04	1,924E-04	1,053E-04
4	3	1	4	2	2	5836,97482	2,862(12)E-26	-5,7	2,855E-26	4,804E-26	4,804E-26	9,924E-05	1,670E-04	1,670E-04
4	0	4	3	1	3	5841,53893	4,635(20)E-26	-4,8	4,563E-26	8,347E-26	4,687E-26	9,824E-05	1,797E-04	1,004E-04
4	1	4	3	0	3	5841,59719	1,610(20)E-25	-2,5	1,372E-25	2,509E-25	1,408E-25	9,844E-05	1,800E-04	1,005E-04
4	2	2	4	1	3	5842,29908	1,562(18)E-26	2,9	1,792E-26	3,010E-26	1,408E-25	5,601E-05	9,406E-05	4,377E-04
8	5	4	8	6	3	5842,29908	1,562(18)E-26	2,9	1,464E-26	2,438E-26	2,438E-26	9,103E-05	1,516E-04	1,516E-04
2	2	1	1	1	0	5842,49575	7,849(25)E-26	-1,2	7,444E-26	1,335E-25	6,546E-26	7,468E-05	1,339E-04	6,531E-05
7	4	3	7	5	2	5842,95568	4,302(31)E-26	-1,5	4,183E-26	6,486E-26	2,422E-26	1,488E-04	2,307E-04	8,568E-05
4	2	3	4	1	4	5846,52524	3,317(22)E-26	-0,2	3,130E-26	5,382E-26	3,884E-26	2,769E-05	4,762E-05	3,418E-05
4	4	0	4	3	1	5847,43138	1,568(27)E-26	-2,4	1,516E-26	2,690E-26	2,690E-26	5,615E-05	9,964E-05	9,964E-05
5	1	5	4	0	4	5849,90577	2,166(03)E-25	5,7	4,810E-26	8,868E-26	1,794E-25	1,046E-04	1,928E-04	3,879E-04
5	0	5	4	1	4	5849,90577	2,166(03)E-25	5,7	1,443E-25	2,660E-25	1,794E-25	1,046E-04	1,928E-04	1,293E-04
5	4	1	5	3	2	5853,80212	6,710(23)E-26	0,2	6,346E-26	1,052E-25	9,527E-05	9,527E-05	1,579E-04	1,579E-04
3	2	2	2	1	1	5854,67627	2,377(25)E-26	-8,0	2,410E-26	4,291E-26	2,698E-26	6,071E-05	1,081E-04	6,760E-05

Табл. 3.26 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.	Int.(293,25) <sup>a)</sup>	$\delta_{\nu}^{S(b)}$	Int.(296) <sup>c)</sup>	Int. <sup>d)</sup>	Int. <sup>e)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>c)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>d)</sup>	A <sub>12</sub> <sup>e)</sup>		
J	K <sub>a</sub>	J'	K' <sub>a</sub>											
1	K <sub>c</sub>	2	K' <sub>c</sub>	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
4	4	1	4	3	2	5854,95358	3,812(27)E-26	3,7	3,464E-26	6,307E-26	3,123E-26	4,110E-05	7,484E-05	3,686E-05
6	0	6	5	1	5	5857,65138	1,990(02)E-25	2,5	4,579E-26	8,507E-26	1,780E-25	1,088E-04	2,022E-04	4,208E-04
6	1	6	5	0	5		1,374E-25		1,374E-25	2,552E-25	1,780E-25	1,089E-04	2,022E-04	1,403E-04
5	1	4	5	0	5	5858,65939	2,474(31)E-26	-3,3	2,411E-26	4,078E-26	2,585E-26	2,258E-05	3,820E-05	2,408E-05
5	2	3	5	1	4	5859,77803	3,838(18)E-26	-3,0	3,737E-26	6,222E-26	4,880E-26	4,334E-05	7,216E-05	5,629E-05
4	1	3	3	2	2	5863,61356	2,572(25)E-26	-2,9	2,489E-26	4,549E-26	2,682E-26	6,095E-05	1,114E-04	6,532E-05
5	5	0	5	4	1	5871,17452	2,853(36)E-26	5,6	2,554E-26	4,621E-26	2,502E-26	4,121E-05	7,456E-05	4,015E-05
3	3	1	2	2	0	5875,10610	2,927(30)E-26	-2,0	2,804E-26	5,047E-26	3,231E-26	7,367E-05	1,326E-04	8,443E-05
5	1	4	4	2	3	5876,58494	9,175(39)E-26	-1,6	8,789E-26	1,603E-25	7,647E-26	7,592E-05	1,385E-04	6,570E-05
5	2	4	4	1	3	5877,01021	3,233(26)E-26	2,2	2,981E-26	5,413E-26	2,586E-26	7,716E-05	1,401E-04	6,657E-05
6	3	4	6	2	5	5877,07812	2,905(27)E-26	5,2	2,613E-26	4,316E-26	2,456E-26	3,649E-05	6,028E-05	3,412E-05
6	4	3	6	3	4	5881,08631	3,034(31)E-26	-2,8	2,964E-26	4,919E-26	3,000E-26	5,122E-05	8,501E-05	5,157E-05
10	0	10	9	1	9	5882,73358	7,115(32)E-26	-6,3	1,810E-26	3,467E-26	5,659E-26	1,171E-04	2,243E-04	3,641E-04
10	1	10	9	0	9		5,429E-26		5,429E-26	1,040E-25	5,659E-26	1,171E-04	2,243E-04	1,214E-04
7	5	2	7	4	3	5887,80185	3,099(44)E-26	0,2	2,961E-26	4,469E-26	2,396E-26	9,773E-05	1,475E-04	
6	5	2	6	4	3	5888,15908	2,653(29)E-26	-2,0	2,577E-26	4,464E-26	2,396E-26	5,272E-05	9,132E-05	4,875E-05
7	4	3	7	3	4	5890,83106	2,485(33)E-26	1,6	2,340E-26	3,529E-26	2,908E-26	6,703E-05	1,011E-04	8,286E-05
12	1	12	11	0	11	5891,82872	3,446(28)E-26	4,9	2,375E-26	4,617E-26	4,429E-26	1,185E-04	2,304E-04	2,198E-04
12	0	12	11	1	11		7,915E-27		7,915E-27	1,539E-26	4,429E-26	1,185E-04	2,304E-04	6,594E-04
5	2	3	4	3	2	5896,02892	4,469(30)E-26	1,6	4,153E-26	7,673E-26	4,437E-26	4,089E-05	7,554E-05	4,345E-05
7	1	6	6	2	5	5899,34082	1,042(06)E-25	-1,3	7,503E-26	1,377E-25	8,748E-26	9,151E-05	1,679E-04	1,061E-04
7	2	6	6	1	5		2,502E-26		2,502E-26	4,589E-26		9,154E-05	1,679E-04	
8	2	7	7	1	6	5909,77990	8,674(31)E-26	2,6	6,034E-26	1,110E-25	7,280E-26	9,649E-05	1,775E-04	1,158E-04
8	1	7	7	2	6		2,011E-26		2,011E-26	3,698E-26	7,280E-26	9,647E-05	1,774E-04	3,473E-04
4	4	1	3	3	0	5911,52852	9,143(28)E-26	2,9	8,359E-26	1,510E-25	8,833E-26	7,680E-05	1,387E-04	8,072E-05
4	4	0	3	3	1	5914,73823	3,023(26)E-26	6,3	2,666E-26	4,817E-26		7,283E-05	1,316E-04	
8	4	5	8	3	6	5914,93761	1,314(28)E-26	2,6	1,227E-26	1,896E-26		4,134E-05	6,388E-05	
6	3	4	5	2	3	5915,33721	5,976(46)E-26	4,8	5,388E-26	9,610E-26	6,131E-26	6,330E-05	1,129E-04	7,164E-05
9	1	8	8	2	7	5919,67046	6,139(36)E-26	-2,5	4,514E-26	8,320E-26	6,857E-26	1,004E-04	1,851E-04	1,517E-04
9	2	8	8	1	7		1,505E-26		1,505E-26	2,773E-26	6,857E-26	1,005E-04	1,851E-04	4,552E-04
5	4	2	4	3	1	5928,05601	1,931(33)E-26	4,7	1,738E-26	3,009E-26		5,413E-05	9,372E-05	

Табл. 3.26 (продолжение)

Верхние		Нижние		$\nu$ , эксл.		Int.(293,25) <sup>a)</sup>		$\delta S_{\nu}^{S(b)}$		Int.(296) <sup>c)</sup>		Int. <sup>d)</sup>		Int. <sup>e)</sup>		$A_{12}^{c)}$		$A_{12}^{d)}$		$A_{12}^{e)}$		
$J$	$K_a$	$K_c$	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
7	2	5	6	3	4	5928,84504	4,894(29)E-26	4,894(29)E-26	0,3	4,639E-26	8,369E-26	3,713E-26	7,061E-05	1,274E-04	5,621E-05							
10	1	9	9	2	8	5929,03670	4,231(30)E-26	4,231(30)E-26	-3,8	1,055E-26	1,946E-26	1,946E-26	1,037E-04	1,912E-04								
10	2	9	9	1	8					3,164E-26	5,837E-26	5,837E-26	1,036E-04	1,912E-04								
7	3	5	6	2	4	5929,24317	4,318(28)E-26	4,318(28)E-26	1,7	4,017E-26	2,819E-26	2,819E-26	1,833E-04	1,286E-04								
9	4	5	9	3	6	5937,84997	7,041(44)E-27	7,041(44)E-27	-4,6	7,493E-27	1,028E-26	1,028E-26	5,231E-05	7,139E-05								
11	1	10	10	2	9	5937,89622	2,827(36)E-26	2,827(36)E-26	-2,0	2,087E-26	3,853E-26	3,853E-26	1,063E-04	1,962E-04								
11	2	10	10	1	9					7,117E-27	1,284E-26	1,284E-26	1,087E-04	1,962E-04								
6	4	3	5	3	2	5942,49352	3,885(33)E-26	3,885(33)E-26	-2,0	3,757E-26	6,410E-26	6,410E-26	4,918E-05	8,391E-05	3,913E-05							
8	3	6	7	2	5	5943,08427	3,808(34)E-26	3,808(34)E-26	-3,5	3,760E-26	6,749E-26	6,749E-26	7,872E-05	1,413E-04	8,970E-05							
5	4	1	4	3	2	5943,57242	4,016(35)E-26	4,016(35)E-26	4,0	3,639E-26	6,237E-26	6,237E-26	3,641E-05	6,240E-05								
5	5	1	4	4	0	5951,18834	2,454(17)E-26	2,454(17)E-26	-3,2	2,394E-26	4,333E-26	4,333E-26	8,049E-05	1,457E-04								
5	5	0	4	4	1	5952,84926	7,149(22)E-26	7,149(22)E-26	-6,0	7,159E-26	1,297E-25	1,297E-25	7,983E-05	1,446E-04	6,800E-05							
9	3	7	8	2	6	5956,47106	9,590(92)E-27	9,590(92)E-27	-0,4	9,227E-27	1,651E-26	1,651E-26	8,461E-05	1,514E-04								
9	2	7	8	3	6	5956,49876	2,812(38)E-26	2,812(38)E-26	-2,6	2,766E-26	4,953E-26	4,953E-26	7,663E-26	1,514E-04	2,330E-04							
10	3	8	9	2	7	5969,38026	2,536(23)E-26	2,536(23)E-26	-3,5	1,897E-26	3,377E-26	3,377E-26	8,955E-05	1,594E-04								
10	2	8	9	3	7					6,321E-27	1,126E-26	1,126E-26	8,952E-05	1,594E-04								
6	5	2	5	4	1	5970,18872	4,232(57)E-26	4,232(57)E-26	-1,0	4,053E-26	6,888E-26	6,888E-26	1,396E-25	9,724E-05	1,960E-04							
8	4	5	7	3	4	5972,35335	2,523(28)E-26	2,523(28)E-26	1,7	2,371E-26	4,126E-26	4,126E-26	6,160E-05	1,072E-04								
9	3	6	8	4	5	5988,19751	1,858(30)E-26	1,858(30)E-26	4,7	1,702E-26	2,968E-26	2,968E-26	6,789E-05	1,184E-04								
6	6	1	5	5	0	5993,61465	5,678(31)E-26	5,678(31)E-26	1,7	5,301E-26	9,603E-26	9,603E-26	8,285E-05	1,501E-04								
8	5	4	7	4	3	6001,52427	1,661(40)E-26	1,661(40)E-26	-0,8	1,603E-26	2,624E-26	2,624E-26	4,851E-05	7,939E-05								
7	7	0	6	6	1	6038,80125	3,554(51)E-26	3,554(51)E-26	-0,1	3,397E-26	6,135E-26	6,135E-26	8,366E-05	1,511E-04								

a) Интенсивность линии определена путём аппроксимации их контуров с помощью профиля Армана-Тран (в см<sup>-1</sup>/(молекула·см<sup>-2</sup>)). Значение в скобках – это экспериментальная погрешность.

b) Разность между экспериментальной и расчетной интенсивностями линии (в %, см. формулу (3.5.4)).

c) Интенсивность перехода из столбца 4 пересчитана при температуре 296 К и умножена на концентрацию H<sub>2</sub><sup>32</sup>S (т.е. S<sub>ν</sub><sup>N</sup> (НИТ) в столбце 6) и соответствующий коэффициент Эйнштейна (столбец 9) перехода.

d) Коэффициент Эйнштейна (столбец 10) и соответствующая интенсивность перехода (столбец 7) из [77–79].

e) Коэффициент Эйнштейна (столбец 11) и соответствующая интенсивность перехода (столбец 8) из базы данных HITRAN [76].

## Заключение

В настоящей диссертационной работе рассмотрен ряд вопросов связанных с исследованием инфракрасных спектров многоатомных молекул типа асимметричного волчка симметрии  $D_{2h}$  и  $C_{2v}$ . Проведён спектроскопический анализ на основе ИК-спектров, зарегистрированных с существенно лучшими экспериментальными характеристиками, чем ранее, и получено новое знание о молекулах  $C_2D_4$  и  $H_2^M S$ . Основные результаты сформулированы в следующем виде:

### Для молекулы $C_2D_4$ :

1. Проведена интерпретация спектров в диапазоне  $600-1150\text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы  $\nu_{10}$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_4$  и  $\nu_{12}$ . Уточнены параметры основного колебательного состояния (3 вращательные постоянные и 8 параметров центробежного искажения) с  $d_{\text{rms}} = 0,6 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$  для применения в исследованиях любых полос этой молекулы.
2. Решена обратная спектроскопическая задача и получен набор из 63 параметров эффективного гамильтониана (31 параметр диагональных блоков и 32 параметра недиагональных блоков), который воспроизводит 4405 экспериментальных значений колебательно-вращательных энергий с  $d_{\text{rms}} = 2,1 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ , что близко к точностям эксперимента. Следует отметить, что вращательная структура полосы  $\nu_4$  была определена впервые.

### Для второй гексады $H_2^M S$ ( $M = 32, 33$ и $34$ ):

1. Для молекулы  $H_2^{32}S$ : 2452 перехода с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{max.} = 18/19/13/14/14/11$  и  $K_a^{max.} = 10/11/8/11/7/5$  были найдены в экспериментальных спектрах для полос  $2\nu_1+\nu_2$ ,  $\nu_1+\nu_2+\nu_3$ ,  $\nu_1+3\nu_2$ ,  $3\nu_2+\nu_3$ ,  $5\nu_2$  и  $\nu_2+2\nu_3$ , соответственно. На этой основе были получены 194/216/108/104/90/9 верхних колебательных энергий (более чем в 1,4 раза большее количество переходов и верхних значений энергии по сравнению с предыдущими исследованиями) для верхних колебательных состояний (210), (111), (130), (031), (050) и (012). Решена обратная задача и получен набор из 172 параметров эффективного гамильтониана, воспроизводящий экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением  $d_{\text{rms}} = 7,1 \times 10^{-4}\text{ см}^{-1}$ .
2. Для молекулы  $H_2^{34}S$ : были определены 534 перехода с  $J^{max.} = 16$  и  $K_a^{max.} = 9$  для полос  $2\nu_1+\nu_2$  и  $\nu_1+\nu_2+\nu_3$  и получены значения 197 верхних энергий (примерно 1,5 раза больше для полосы  $\nu_1+\nu_2+\nu_3$  и более чем в 2 раза больше для полосы  $2\nu_1+\nu_2$  чем в предыдущих работах) для колебательных состояний (210) и (111). Решена обратная

задача и получен набор из 35 параметров эффективного гамильтониана, воспроизводящий экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением  $d_{\text{rms}} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

3. Для молекулы  $\text{H}_2^{33}\text{S}$ : Впервые были определены 177 переходов и 70 верхних колебательно-вращательных энергий для полосы  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ . Набор из 14 параметров эффективного гамильтониана получен в результате решения обратной задачи, воспроизводящий экспериментальные данные с  $d_{\text{rms}} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .
4. Определены интенсивности 176 переходов в полосе  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  путём аппроксимации контуров линий профилем Армана-Транн. Полученный набор из 7 параметров эффективного дипольного момента воспроизводит экспериментальные данные с  $d_{\text{rms}} = 3,4\%$ .

**Для полосы  $4\nu_2$   $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32,34$ ):**

1. Для молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  найдены 505 переходов с максимальными значениями квантовых чисел  $J^{max.} = 17$  и  $K_a^{max.} = 8$  и на этой основе были получены значения 132 верхних колебательных энергии (что в 2,5 раза больше, чем в предыдущих исследованиях) в экспериментальном спектре. Решена обратная задача и получены 28 варьируемых параметров, которые воспроизводят 132 экспериментальных значений колебательно-вращательных энергий с  $d_{\text{rms}} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .
2. Для молекулы  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  впервые найдены 69 переходов. Решена обратная спектроскопическая задача и набор из семи параметров воспроизводит начальные 38 значений энергии с  $d_{\text{rms}} = 4,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .
3. Определены интенсивности 287 переходов в полосе  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  путём аппроксимации контуров линий профилем Армана-Транн. Полученный набор из 8 параметров эффективного дипольного момента воспроизводит экспериментальные данные с  $d_{\text{rms}} = 3,1\%$ .
4. Приведены результаты сравнения данного диссертационного исследования полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 34$ ) с данными HITRAN и вариационными расчётами.

Полученные результаты в рамках данной диссертации являются дополнением к имеющейся информации о молекуле этилена, сероводорода и их изотопологах и могут использоваться для пополнения как российских, так и международных баз данных таких как SPECTRA, GEISA, HITRAN.

## Список использованной литературы

1. Герцберг, Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. — М. : ИЛ., 1965. — 648 с.
2. Ho, B. T. Encapsulation of ethylene gas into  $\alpha$ -cyclodextrin and characterisation of the inclusion complexes / B. T. Ho, D. C. Joyce, B. R. Bhandari // *Food Chemistry*. — 2011. — Vol. 127. — P. 572-580.
3. Mori, M. Remarkable Effect of Ethylene Gas in the Intramolecular Enyne Metathesis of Terminal Alkynes / M. Mori, N. Sakakibara, A. Kinoshita // *J. Org. Chem.* — 1998. — Vol. 63. — P. 6082-6083.
4. Betz, A. L. ETHYLENE IN IRC +10216 / A. L. Betz // *Astrophys. J.* — 1981. — Vol. 244. — P. L103-L105.
5. Watts, S. F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide / S. F. Watts // *Atmospheric Environment*. — 2000. — Vol. 34. — Is. 5. — P. 761-779.
6. Sipilä, M. The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation / M. Sipilä, T. Berndt, T. Petäjä, D. Brus, et al. // *Science*. — 2010. — Vol. 327. — Is. 5970. — P. 1243-1246.
7. Stern, D. I. Global sulfur emissions from 1850 to 2000 / D. I. Stern // *Chemosphere*. — 2005. — Vol. 58. — Is. 2. — P. 163-175.
8. Ausma, T. Atmospheric H<sub>2</sub>S: Impact on Plant Functioning / T. Ausma, L. J. De Kok // *Front. Plant Sci.* — 2019. — Vol. 10. — P. 743.
9. Hawkesford, M. J. Sulfur in Plants An Ecological Perspective / M. J. Hawkesford, L. J. De Kok. — Dordrecht : Springer, 2007. — 265 pages.
10. Ziurys, L. M. The Chemistry in Circumstellar Envelopes of Evolved Stars: Following the Origin of the Elements to the Origin of Life / L. M. Ziurys // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. — 2006. — Vol. 103. — No. 33. — P. 12274-12279.
11. Irwin, P. G. J. Detection of hydrogen sulfide above the clouds in Uranus's atmosphere / P. G. J. Irwin, D. Toledo, R. Garland, N. A. Teanby, et al. // *Nature Astronomy*. — 2018. — Vol. 2. — P. 420-427.
12. Allen, H. C. The Structure of Ethylene from Infrared Spectra / H. C. Allen, E. K. Plyler // *J. Am. Chem. Soc.* — 1958. — Vol. 80. — No. 11. — P. 2673-2676.
13. Duncan, J. L. Ground state rotational constants of H<sub>2</sub>CCD<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> and geometry of ethylene / J. L. Duncan, I. J. Wright, D. Van Lerberghe // *J. Mol. Spectrosc.* — 1972. — Vol. 42. — Is. 3. — P. 463-477.

14. Dowling, J. M. High resolution Raman spectroscopy of gases: XII. Rotational spectra of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> and the structure of the ethylene molecule / J. M. Dowling, B. P. Stoicheff // *Can. J. Phys.* — 1959. — Vol. 37. — No. 6. — P. 703-721.
15. Hegelund, F. The Raman spectrum of the 2200 cm<sup>-1</sup> wavenumber region of gaseous ethylene-d<sub>4</sub> / F. Hegelund // *J. Raman Spectrosc.* — 1979. — Vol. 8. — No. 2. — P.95-102.
16. Duncan, J. L. High resolution infrared spectrum and rotational constants of ethylene-D<sub>4</sub> / J. L. Duncan, E. Hamilton, A. Fayt, D. Van Lerberghe, et al. // *Mol. Phys.* — 1981. — Vol. 43. — Is. 4. — P. 737-752.
17. Harper, J. High resolution analysis of the infrared active  $\nu_7$  wagging fundamental of C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> / J. Harper, J. L. Duncan // *Mol. Phys.* — 1982. — Vol. 46. — No. 1. — P. 139-149.
18. Mose, A. -K. The high-resolution infrared spectrum of ethylene-d<sub>4</sub> below 1200 cm<sup>-1</sup> / A. -K. Mose, F. Hegelund, F. M. Nicolaisen // *J. Mol. Spectrosc.* — 1989. — Vol. 137. — Is. 2. — P. 286-295.
19. Tan, T. L. High-resolution Fourier transform infrared spectroscopy and analysis of the  $\nu_{12}$  fundamental band of ethylene-d<sub>4</sub> / T. L. Tan , K. L. Goh, P. P. Ong, H. H. Teo // *Chem. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 315. — Is. 1-2. — P. 82-86.
20. Tan, T. L. The  $\nu_{12}$  band of C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> / T. L. Tan, M. G. Gabona, G. B. Lebron // *J. Mol. Spectrosc.* — 2011. — Vol. 266. — Is. 2. — P. 113-115.
21. Ulenikov, O. N. High-resolution Fourier transform spectrum of H<sub>2</sub>S in the region of the second hexade / O. N. Ulenikov, A. -W. Liu, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, et al. // *J. Mol. Spectrosc.* — 2005. — Vol. 234. — Is. 2. — P. 270-278.
22. Allen, H. C. Infrared Spectrum of Hydrogen Sulfide / H. C. Allen, E. K. Plyler // *J. Chem. Phys.* — 1956. — Vol. 25. — Is. 6. — P. 1132-1136.
23. Edwards, T. H. Ground-State Molecular Constants of Hydrogen Sulfide / T. H. Edwards, N. K. Moncur, L. E. Snyder // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 46. — Is. 6. — P. 2139-2142.
24. Lechuga-Fossat, L. The H<sub>2</sub>S spectrum in the 1.6  $\mu$ m spectral region / L. Lechuga-Fossat, J. -M. Flaud, C. Camy-Peyret, P. Arcas, et al. // *Mol. Phys.* — 1987. — Vol. 61. — Is. 1. — P. 23-32.
25. Bykov, A. D. The infrared spectrum of H<sub>2</sub>S from 1 to 5 $\mu$ m / A. D. Bykov, O. V. Naumenko, M. A. Smirnov, L. N. Sinitsa, et al. // *Can. J. Phys.* — 1999. — Vol. 72. — No. 11-12. — P. 989-1000.
26. Brown, L.R. First hexad of interacting states of H<sub>2</sub>S molecule / L. R. Brown, J. A. Crisp, D. Crisp, O. V. Naumenko, et al. // *Proc. SPIE 3090, 12th Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy.* — 1997. — P. 111-113.

27. Chubb, K.L. Marvel analysis of the measured high-resolution rovibrational spectra of H<sub>2</sub><sup>32</sup>S / K. L. Chubb, O. Naumenko, S. Keely, S. Bartolotto, et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2018. — Vol. 218. — P. 178-186.
28. Банкер, Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия: пер. с англ. / Ф. Банкер; под ред. А.Р. Алиева. — М. : Мир, 1981. — 456 с.
29. Papousek, D. Molecular vibrational-rotational spectra / D. Papousek, H. R. Aliev. — Prague : Academia, 1982. — 324 pages.
30. Макушкин, Ю. С. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в спектроскопии / Ю. С. Макушкин, В. Г. Тютерев. — Новосибирск : Наука, 1985. — 270 с.
31. Макушкин, Ю. С. Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников, А. И. Чеглоков; под ред. В.С. Смирнова. — Томск : Изд-во Томского университета, 1990. — Т. 1. — 248 с.
32. Макушкин, Ю. С. Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников, А. И. Чеглоков; под ред. В.С. Смирнова. — Томск : Изд-во Томского университета, 1990. — Т. 2. — 224 с.
33. Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1969. — 767 с.
34. Makushkin, Yu. S. On the transformation of the complete electron-nuclear hamiltonian of a polyatomic molecule to the intramolecular coordinates / Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov // *J. Mol. Spectrosc.* — 1977. — Vol. 68. — P. 1-20.
35. Jørgensen, F. Effective hamiltonians / F. Jørgensen // *Mol. Phys.* — 1975. — Vol. 29. — No. 4. — P. 1137-1164.
36. Бехтерева, Е. С. Спектроскопия высокого разрешения и внутренняя динамика молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.02 / Бехтерева Елена Сергеевна. — Томск, 2008. — 166 с.
37. 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.
38. Быков, А. Д. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара / А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. — Новосибирск : Наука, 1989. — 296 с.
39. Watson, J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules / J. K. G. Watson // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 46. — No. 5. — P. 1935-1949.
40. Watson, J. K. G. Determination of centrifugal-distortion coefficients of asymmetric-top molecules. II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's results / J. K. G. Watson // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 48. — No. 1. — P. 181-185.

41. Watson, J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. III. Sextic coefficients / J. K. G. Watson // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 48. — No. 10. — P. 4517-4524.
42. Быков, А. Д. Изотопозамещение в многатомных молекулах / А. Д. Быков, Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. — Новосибирск : Наука, 1985. — 160 с.
43. Smith, M. A. H. "Intensities and collision broadening parameters from infrared spectra" in *Molecular Spectroscopy : Modern Research, Vol. 3* / M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, B. Fridovich, K. N. Rao. — Orlando : Academic, 1985. — Chap. 3. — P. 111-248.
44. Варшалович, Д. А. Квантовая теория углового момента / Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. — Ленинград : Наука, 1975. — 439 с.
45. Hougen, J. T. Classification of rotational energy levels for symmetric-top molecules / J. T. Hougen // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 37. — No. 7. — P. 1433-1441.
46. Saveliev, V. N. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of irreducible tensorial sets / V. N. Saveliev, O. N. Ulenikov // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* — 1987. — Vol. 20. — No. 1. — P. 67-83.
47. Flaud, J. M. Vibration-rotation intensities in H<sub>2</sub>O-type molecules application to the  $2\nu_2$ ,  $\nu_1$ , and  $\nu_3$  bands of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O / J. M. Flaud, C. Camy-Peyret // *J. Mol. Spectrosc.* — 1975. — Vol. 55. — Is. 1-3. — P. 278-310.
48. 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, et al. // *Pure Appl. Chem.* — 2014. — Vol. 86. — No. 12. — P. 1931-1943.
49. Ngo, N. H. An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes / N. H. Ngo, D. Lisak, H. Tran, J. -M. Hartmann // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2013. — Vol. 129. — P. 89-100.
50. Ulenikov, O. N. High resolution analysis of C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> in the region of 600-1150 cm<sup>-1</sup> / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, A. L. Fomchenko, et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2016. — Vol. 182. — P. 55-70.
51. Фомченко, А. Л. Определение параметров основного колебательного состояния молекулы C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> / А. Л. Фомченко, Ф. Чжан, О. В. Громова, Т. Буттерсак // *Известия ВУЗов. Физика.* — 2016. — Т. 59. — № 3. — С. 61-65.
52. Чжан, Ф. Исследование колебательно-вращательной тонкой структуры спектра полосы  $\nu_7$  молекулы C<sub>2</sub>D<sub>4</sub> / Ф. Чжан // XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. 21 – 24 Апреля 2015. — Томск. — 2015. — С. 305-307.

53. Чжан, Ф. Анализ колебательно-вращательной структуры спектра полосы  $\nu_7$  молекулы  $C_2D_4$  / Ф. Чжан, А. Л. Фомченко // 21-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник научных трудов. 26 Марта – 02 Апреля 2015. — Омск. — 2015. — С. 416-417.
54. Ulenikov, O. N. High resolution analysis of the  $\nu_4$ ,  $\nu_7$  and  $\nu_{12}$  vibrational bands of  $C_2D_4$  / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, A. L. Fomchenko, F. Zhang, et al. // The 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. 24-28 August 2015. — Dijon. — 2015. — P. 110.
55. Чжан, Ф. Анализ спектра высокого разрешения молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне 600 – 1150  $cm^{-1}$  / Ф. Чжан // 22-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник научных трудов. 21 – 28 Апреля 2016. — Ростов-на-Дону. — 2016. — С. 293-294.
56. Tan, T. L. Rovibrational constants of the ground and  $\nu_{12} = 1$  states of  $C_2D_4$  by high-resolution synchrotron FTIR spectroscopy / T. L. Tan, M. G. Gabona, D. R. T. Appadoo, P. D. Godfrey, et al. // J. Mol. Spectrosc. — 2014. — Vol. 303. — P. 42-45.
57. Ulenikov, O. N. High resolution spectroscopic study of  $C_2H_4$ : Re-analysis of the ground state and  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{12}$  and vibrational bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, Yu. S. Aslapovskaya, V. -M. Horneman // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2013. — Vol. 118. — P. 14-25.
58. Martin, J. M. L. The anharmonic force field of ethylene,  $C_2H_4$ , by means of accurate *ab initio* calculations / J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, J. François // J. Chem. Phys. — 1995. — Vol. 103. — No. 7. — P. 2589-2602.
59. Ulenikov, O. N. Extended FTIR high resolution analysis of hydrogen sulfide in the region of the second hexad: Line positions and ro-vibrational energies of  $H_2^MS$  ( $M = 32, 33, 34$ ) / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, F. Zhang, et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2020. — Vol. 240. — P. 106710.
60. Zhang, F. High resolution study of Hexades of  $H_2^MS$  / F. Zhang, P. A. Glushkov, A. S. Belova, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, et al. // 25th International Conference of High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. 03-07 September 2018. — Bilbao. — 2018. — P. 110.
61. Чжан, Ф. Исследование Фурье-спектра высокого разрешения молекулы  $H_2S$  в районе второй гексады / Ф. Чжан // 25-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник научных трудов. 19 – 26 Апреля 2019. — Крым. — 2019. — С. 258-259.

62. Zhang, F. High resolution study of the second hexade of  $\text{H}_2^M\text{S}$ : line strengths, widths, and shifts / F. Zhang, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, N. I. Raspopova, O. N. Ulenikov, et al. // The 26th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy: Book of Abstracts. 26-30 August 2019. — Dijon. — 2019. — P. 357.
63. Чжан, Ф. Исследование спектра высокого разрешения полосы  $5\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  / Ф. Чжан, П. А. Глушков, Е. С. Бехтерева // Известия ВУЗов. Физика. — 2020. — Т. 63. — № 7. — С. 174-175.
64. Ulenikov, O. N. Ro-vibrational analysis of the first hexad of hydrogen sulfide: Line position and strength analysis of the  $4\nu_2$  band of  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  and  $\text{H}_2^{34}\text{S}$  for HITRAN applications / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, F. Zhang, et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2020. — Vol. 255. — P. 107236.
65. Чжан, Ф. Исследование спектра высокого разрешения полосы  $4\nu_2$  молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  / Ф. Чжан // 26-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник научных трудов. 27 Марта – 03 Апреля 2020. — Уфа. — 2020. — С. 208-209.
66. Zhang, F. High resolution study of  $4\nu_2$  band of  $\text{H}_2\text{S}$  / F. Zhang, T. E. Ersin // Тезисы докладов международной конференции Физика.СПб/2020. 19 – 23 Октября 2020. — Санкт-Петербург. — 2020. — С. 231-232.
67. Чжан, Ф. Анализ спектра высокого разрешения первой гексады молекулы  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ : полоса  $4\nu_2$  / Ф. Чжан // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. 27 – 30 Апреля 2021. — Томск. — 2021. — С. 379-381.
68. Чжан, Ф. Колебательно-вращательный анализ первой гексады сероводорода: полоса  $4\nu_2$   $\text{H}_2\text{S}$  / Ф. Чжан, Н. И. Распопова // Оптика и спектроскопия. — 2021. — Т. 129. — № 1. — С. 10-15.
69. Rosman, K. J. R. Isotopic compositions of the elements 1997 / K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor // Pure & Appl. Chem. — 1998. — Vol. 70. — No. 1. — P. 217-235.
70. Lechuga-Fossat, L. The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950  $\text{cm}^{-1}$  / L. Lechuga-Fossat, J. -M. Flaud, C. Camy-Peyret, J. W. C. Johns // Can. J. Phys. — 1984. — Vol. 62. — No. 12. — P. 1889-1923.
71. Ulenikov, O. N. High Resolution Fourier Transform Spectrum of  $\text{H}_2\text{S}$  in the 3300-4080  $\text{cm}^{-1}$  Region / O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, M. Koivusaari, S. Alanko, et al. // J. Mol. Spectrosc. — 1996. — Vol. 176. — Is. 2. — P. 236-250.
72. Ulenikov, O. N. Extended analysis of the high resolution FTIR spectra of  $\text{H}_2^M\text{S}$  ( $M = 32, 33, 34, 36$ ) in the region of the bending fundamental band: The  $\nu_2$  and  $2\nu_2 - \nu_2$  bands: Line

- positions, strengths, and pressure broadening widths / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, P. A. Glushkov, et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2018. — Vol. 216. — P. 76-98.
73. Camy-Peyret, C. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of  $D_2^{32}S$ ,  $D_2^{34}S$ ,  $HD^{32}S$  and  $HD^{34}S$  / C. Camy-Peyret, J. -M. Flaud, L. Lechuga-Fossat, J. W. C. Johns // *J. Mol. Spectrosc.* — 1985. — Vol. 109. — Is. 2. — P. 300-333.
74. Nielsen, H. H. The Vibration-Rotation Energies of Molecules / H. H. Nielsen // *Rev. Mod. Phys.* — 1951. — Vol. 23. — No. 2. — P. 90-136.
75. Flaud, J. -M. The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) rotational constants of  $H_2^{32}S$ ,  $H_2^{33}S$ , and  $H_2^{34}S$  / J. -M. Flaud, C. Camy-Peyret, J. W. C. Johns // *Can. J. Phys.* — 1983. — Vol. 61. — No. 10. — P. 1462-1473.
76. Gordon, I. E. The HITRAN 2016 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.
77. Azzam, A. A. A. The dipole moment surface for hydrogen sulfide  $H_2S$  / A. A. A. Azzam, L. Lody, S. N. Yurchenko, J. Tennyson // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 2015. — Vol. 161. — P. 41-49.
78. Azzam, A. A. A. ExoMol molecular line lists – XVI: The rotation-vibration spectrum of hot  $H_2S$  / A. A. A. Azzam, J. Tennyson, S. N. Yurchenko, O. V. Naumenko // *Month. Notices. Royal. Astronom. Soc.* — 2016. — Vol. 460. — Is. 4. — P. 4063-4074.
79. High temperature molecular line list for modeling exoplanet atmospheres [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.exomol.com>.
80. Humlíček, J. Optimized computation of the voigt and complex probability functions / J. Humlíček // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1982. — Vol. 27. — No. 4. — P. 437-444.
81. Armstrong, B. H. Spectrum line profiles: The Voigt function / B. H. Armstrong // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1967. — Vol. 7. — Is. 1. — P. 61-88.
82. Lether, F. G. The numerical computation of the Voigt function by a corrected midpoint quadrature rule for  $(-\infty, \infty)$  / F. G. Lether, P. R. Wenston // *J. Comput. Appl. Math.* — 1991. — Vol. 34. — Is. 1. — P. 75-92.
83. Rautian, S. G. The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines / S. G. Rautian, I. I. Sobel'man // *Soviet Phys. Usp.* — 1967. — Vol. 9. — No. 5. — P. 701-716.
84. Berman, P. R. Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles / P. R. Berman // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1972. — Vol. 12. — Is. 9. — P. 1331-1342.

85. Pickett, H. M. / Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines / H. M. Pickett // J. Chem. Phys. — 1980. — Vol. 73. — No. 12. — P. 6090-6094.
86. Lance, B. On the Speed-Dependent Hard Collision Lineshape Models: Application to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Perturbed by Xe / B. Lance, G. Blanquet, J. Walrand, J. -P. Bouanich // J. Mol. Spectrosc. — 1997. — Vol. 185. — Is. 2. — P. 262-271.
87. Varghese, P.L. Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution / P. L. Varghese, R. K. Hanson // Appl. Opt. — 1984. — Vol. 23. — Is. 14. — P. 2376-2385.