



HAL
open science

High-resolution infrared spectroscopy of the CH₂ = CD₂ molecule

Kirill Berezkin

► **To cite this version:**

Kirill Berezkin. High-resolution infrared spectroscopy of the CH₂ = CD₂ molecule. Physics [physics]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. English. NNT : 2018UBFCK044 . tel-01958442

HAL Id: tel-01958442

<https://theses.hal.science/tel-01958442>

Submitted on 18 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR CNRS 6303

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY

Research School of High-Energy Physics

**HIGH-RESOLUTION INFRARED SPECTROSCOPY OF THE CH₂=CD₂
MOLECULE**

by
Kirill BEREZKIN

A Thesis in Physics

Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Date of defense November 29 2018

Jury

Mr Aleksandr BYKOV	Professor Tomsk, IAO RAS	Referee
Mr Sergey KRASNOSHCHEROV	Doctor in Physics Moscow, MSU	Referee
Mr Oleg ULENIKOV	Professor Tomsk, TPU	Examiner
Mrs Olga GROMOVA	Professor Tomsk, TPU	Examiner
Mrs Yevgenya PASHAYAN-LEROY	Doctor in Physics Dijon, UBFC-ICB	Examiner
Mr Michel DE LABACHELERIE	DR CNRS, Président du Jury Besançon, UBFC-FEMTO-ST	Examiner
Mrs Elena BEKHTEREVA	Professor Tomsk, TPU	Supervisor
Mr Claude LEROY	Professor Dijon, UBFC-ICB	Supervisor

LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE-UMR CNRS 6303
UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ, 9 AVENUE A. SAVARY, 21078 DIJON,
FRANCE

RESEARCH SCHOOL OF HIGH-ENERGY PHYSICS
TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY, 30 LENIN AVENUE, 634050 TOMSK, RUSSIA

I'm very grateful to my scientific supervisors, Professors Elena Bekhtereva and Claude Leroy for their support and help. I want to thank all my colleagues from National Research Tomsk Polytechnic University, especially Professors Oleg Ulenikov and Olga Gromova, for their huge impact to my work. I also want to thank colleagues from Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne de l'Université Bourgogne Franche-Comté for their assistance and good fellowship. Special thanks to Professor Sigurd Bauerecker and to Christian Sydow from Technische Universität Braunschweig for their patience and help with experimental part of this thesis work, as well as to Professor Tuck Lee Tan from Nanyang Technological University.

I would like to acknowledge National Research Tomsk Polytechnic University for the financial help in the frame of «PhD PLUS» program and Université Bourgogne Franche-Comté for the financial support to participate in international HRMS conferences.

Contents

Introduction	5
Chapter 1. Brief overview of the methods	11
1.1. Molecular Hamiltonian	11
1.2. Isotopic Substitution Theory	24
1.3. Fourier Spectroscopy	28
1.4. Short Description of the CH ₂ =CD ₂ Molecule	34
Chapter 2. Experiment	39
2.1. Description of the experimental setup	39
2.2. Spectra recorded for ro-vibrational analysis	40
2.3. Spectra recorded for intensities and halfwidth analysis	46
Chapter 3. Theoretical analysis of the spectra	49
3.1. 1300–1450 cm ⁻¹ spectral region	49
3.2. 600–1300 cm ⁻¹ spectral region	58
3.3. «Hot» bands $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$	63
3.4. 1450–1650 cm ⁻¹ spectral region	69
Conclusion	81
References	83

Introduction

Studying of internal properties of the ethylene molecule is very important for numerous pure scientific and applied problems of science. As the first member of alkene homologous series, *i.e.* the simplest unsaturated hydrocarbon, ethylene is important as a prototype example for this class [1, 2]. According to official data from the Federal State Statistics Service (Rosstat), the production of ethylene in Russia increased from 2381 to 2791 thousand tons over the past seven years (2010 to 2017). The same trend is actual in global scale as well, thus its investigation is important from the viewpoint of gas analysis and environmental monitoring [3], including atmospheric chemistry [4]. Ethylene is responsible for aging of vegetative plant tissues, regulation of fruit ripening, immune response on pathogens as well as being a part of signalling system of plants [5–12]; there are some investigations on the impact of ethylene and its compounds (*e.g.*, ethylene oxide) on biochemistry of mammals [13]. Last but not least, ethylene is one of the relevant substances of study in astrophysics as it has been detected as a trace component in the atmospheres of the Jovian planets, their satellites and in interstellar clouds [14–24].

Isotopologues of the ethylene (including doubly deuterated asymmetric $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule) are of interest of molecular spectroscopy for the reason their symmetries are different from the mother molecule C_2H_4 . This simple fact makes available to observe more vibrational bands in infrared spectra of isotopologues compared to the spectra of the main species. Therefore one has possibility to obtain missing informations of these vibrations. It should be emphasized here, the potential function (or PES for Potential Energy Surface) of the molecule is invariant with respect to isotopic substitution (in the frame of Born – Oppenheimer approximation). This allows the data obtained from an analysis of isotopic modifications to be used for a more complete description of the parent molecule and, of course, of the isotopologues.

Ethylene molecule as well as its various isotopologues is an object of interest

of physical chemistry for more than seventy years. The first infrared spectra of all deuterated species (in natural isotope abundances) were obtained by Arnett and Crawford [25] in 1950. Their main goal, however, was to study C_2H_4 and C_2D_4 spectra. Apparently, the pioneer works of studying mono deuterated ethylene isotopologue begin with an article of 1949, published in «Annales of Société Scientifique de Bruxelles» by M. de Hemptinne and C. Courtoy [26], followed by articles of M. de Hemptinne *et al.* [27–29] in the early 50s, among others, study of the IR and Raman spectra of doubly deuterated ethylene isotopologue (including $CH_2=CD_2$). Apart of this work, in 1953 Crawford *et al.* [30] published new article to investigate in low resolution spectral range of 600–6100 cm^{-1} for deuterated species. Concerning $CH_2=CD_2$, they found band centers for 34 vibrational bands: 11 fundamentals (excluding forbidden ν_4) and 23 overtones and combination bands (some misinterpretations were made) and gave comparison with de Hemptinne data. The differences reach 2–3 cm^{-1} , but taking into account the low resolution one may consider it satisfactory. Crawford also gives for the first time the list of normal vibrations of $CH_2=CD_2$, where $CH_2=CD_2$ inherits notation from the mother molecule (i.e. the numbering of vibrations is the same for C_2H_4 and $CH_2=CD_2$). More recent authors use the same numbering, this work is also not an exception.

The next step in the study of the infrared spectra of organic molecules is associated with the development of experimental technique and the increase in resolution to fractions of the inverse centimetre. In 1972, Duncan *et al.* [31] studied spectra of $CH_2=CD_2$ in 600–1200 cm^{-1} spectral region at a resolution of 0.2 cm^{-1} and analyzed four fundamental bands (ν_6 , ν_7 , ν_8 and ν_{10}). It was not possible to make full and unambiguous assignment because of low resolution and, therefore, a large number of unresolved peaks. Besides of that there was not taken into account strong resonance interactions with ν_4 and ν_3 bands. Authors also gave results of analysis of ν_1 band around 3017 cm^{-1} , recorded at a resolution of 0.03–0.04 cm^{-1} . The data obtained were used to determine rotational constants and to calculate rotational structure of the ground vibrational state of $CH_2=CD_2$.

In 1973, Duncan *et al.* [32] made investigations of infrared crystal spectra of ethylenes at 60 K and solved a problem of determination of PES in harmonic oscillator model. This gave them possibility to obtain all the harmonic frequencies and, further, to calculate various spectroscopic parameters (of resonance interactions and centrifugal distortion, for example). In 1974 Speirs *et al.* [33] studied fundamental band ν_9 near 3096 cm^{-1} and combination bands $\nu_6+\nu_{11}$ (3372 cm^{-1}), $\nu_1+\nu_6$ (4152 cm^{-1}), $\nu_6+\nu_9$ (4231 cm^{-1}) at a resolution of $0.03\text{--}0.04\text{ cm}^{-1}$. Parameters of the ground state were corrected and parameters of centrifugal distortions were included to the set for the first time.

In 1981 Duncan and Hamilton [34] improved previous calculations [32] of the potential surface using new experimental information on various ethylene isotopologues (including $^{13}\text{C} \Leftarrow ^{12}\text{C}$ isotopic substitution). As a result, Hegelund and Duncan [35] revised ground state parameters of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (comparing with [31]) and calculated the set of parameters for the excited vibrational states ($\nu_6=1$), ($\nu_7=1$), ($\nu_8=1$) and ($\nu_{10}=1$). They took into account resonance interactions between all the states, as well as considered ν_4 and ν_3 bands, for which the parameters were estimated by indirect methods (shifts of the energies due to interactions, *etc.*). The same year, Hirota *et al.* [36] published an article, in which the microwave spectra of deuterated isotopologues of ethylene were studied for the first time. Structural constants of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ were determined with a high accuracy, and dipole moment was determined for the first time. In 1982 Hegelund and Duncan [37] and then Harper and Duncan [38] studied spectral ranges of $2000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ and $1200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, respectively, at a resolution of 0.05 cm^{-1} . They took into account weak combination bands (not observed in the spectra) effect on resonance parameters. As a consequence, study of all the fundamental bands of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule in high resolution was completed.

In 1990 Hegelund [39] went back to the spectral region of $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ again, with the opportunity to record spectra at a resolution of 0.004 cm^{-1} . Transitions of the ν_3 band were assigned for the first time. Taking into account higher accuracy

of the experiment and the greater length of the series of transitions with respect to the quantum numbers J and K_a , parameters of the ground vibrational state were recalculated again. For the upper-state analysis, Hegelund used a model that included six interacting states. As vibrational state ($v_4=1$) interacted with all the others and acted as perturbation, the parameters of the band ν_4 were calculated. In 1991 Hegelund [40] reanalyzed the fundamental band ν_{12} in a model of four interacting states ($(v_{10}=2)$, $(v_{12}=1)$, $(v_7=v_{10}=1)$, $(v_7=2)$). Despite of the achieved resolution (0.005 cm^{-1}), there were no transition, corresponding to $2\nu_{10}$ overtone, as well as the lines of forbidden $\nu_7+\nu_{10}$ band. It was the final point in the study of experimental spectra of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$.

In 1995 Martin *et al.* [41] made *ab initio* calculations of the quartic parameters of the PES and recalculated harmonic frequencies with an accuracy up to 10 cm^{-1} for all known deuterated isotopologues. They also published anharmonic corrections for C_2H_4 and $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, as well as comparison between calculated and known at the time experimental data (mentioned in this thesis). Martin *et al.* calculated equilibrium geometries of the molecule, main vibrational resonances and described the method of their determinations. Nevertheless, the described approach does not allow one to estimate the interaction of valence and deformation oscillations satisfactorily (the discrepancy with the parameters determined from the experiment is very high, for some values there is even a sign change).

Up-to-date IR-spectrometers working in $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ spectral range achieve a resolution about 0.002 cm^{-1} and higher (*e.g.*, BRUKER IFS 125HR), which is twice as high as for devices available earlier. Isotopologues are much cheaper now (especially deuterated ones), which makes possible to carry out a series of experiments with various pressures and absorption paths. In addition, there was no data on transitions between excited vibrational states (so called «hot» transitions) of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule. Until now, absolute absorption intensities and half-widths of the spectral lines have not been studied either. This information is of high demand in astrophysics and planetology (in particular, replenishment of the spectroscopic

databases *HITRAN* and *GEISA*)

All of the above ensure the relevance of the research and its results. Thus **the goal of the present work** is to develop a model, which takes into account resonance interactions in the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule and then to use this model to the high-resolution Fourier spectra analysis with an accuracy close to experimental one.

There are several tasks to solve in order to achieve the given goal:

1. To record high-resolution spectra of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ in several spectral regions at various experimental conditions (pressure, temperature, pathlength) and to assign transitions;
2. To calculate initial values of the main spectroscopic parameters (band centers and main resonance interaction parameters) on the basis of Isotopic Substitution Theory;
3. To construct effective operators, taking into account symmetry of the molecule and to describe resonance interactions between ro-vibrational states;
4. To solve inverse spectroscopic problem, to obtain a set of parameters to reproduce ro-vibrational energy levels within accuracies close to experimental uncertainties;
5. To measure experimental line intensities and halfwidths and to calculate parameters of effective dipole moment and self-broadening coefficients of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule.

Basic content

The first chapter of the thesis is a brief introduction into the methods and principles of the ro-vibrational spectroscopy, in particular, some issues of effective Hamiltonian construction; brief introduction into Isotopic Substitution Theory; some informations on Fourier spectroscopy (mostly concerning line shapes); application of group theory methods to the studying molecule.

In the second chapter we present the results of experimental part of the work, namely the high-resolution IR-spectra of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. There is some

informations about FTIR-spectrometer from Braunschweig Technical University (BRUKER IFS 120HR). The next section is devoted to the spectra recorded for the purpose of assignment and determination of line positions and energies of transitions. The third section is about spectra recorded in a small cell in order to measure broadening coefficients and intensities of the lines.

The third chapter of the thesis is the main part of the work and it is devoted to the comprehensive analysis of the recorded spectra. For each spectral region we give the information on assignment including the number of transitions and maximal values of the quantum numbers J and K_a . There were analyzed 14 vibrational states in total, for each of them we give list of parameters. Also the new set of ground state parameters was calculated. Weak combination bands and overtones were observed for the first time, as well as «hot» bands and some forbidden in absorption transitions. Hartmann – Tran profile was used in order to fit the experimental line shape and to obtain intensities and halfwidths of the spectral lines. The results were used to determine effective dipole moment and self-broadening coefficients of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule for the first time.

Thesis then ends with a conclusion and list of references.

Chapter 1. Brief overview of the methods

In this chapter we give the description of the main methods used in the work, namely: how to determine molecular Hamiltonian (see in details [42–45]), especially effective operators method (see Section 1.1); isotopic substitution theory (Section 1.2) [46]; Fourier spectrometry (Section 1.3) [47, 48]. Section 1.4 is devoted to the description of the molecule as an object of group theory investigation [49, 50], as well as classification of the vibrational states on the irreducible representation of the C_{2v} symmetry group.

1.1. Molecular Hamiltonian

To describe a physical process or phenomenon, one has to choose physically based mathematical model of the object under study. In the issues of molecular spectroscopy, particularly high-resolution spectra study, this problem is reduced to the question: how to choose molecular Hamiltonian properly? Full and exact description of the molecular system (we mean by this term an assembly of the atomic nuclei and electrons) demands to construct Hamiltonian, which depends on coordinates and spins of all the particles include in the system, then to take into account all the interactions between them and, finally, to solve the Schrödinger equation. To construct such a Hamiltonian is a complex problem, but the precise solution of the Schrödinger equation is even more complicated (in general, impossible). For this reason one has to use various approximations to describe experimental spectra.

1.1.1. Ro-vibrational Hamiltonian

In molecular spectroscopy, Hamiltonian (non-relativistic) is typically chosen in the following form

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

where T_{nucl} and T_{el} are operators of kinetic energy of nuclei and electrons, respectively, V is a potential energy operator, which contains energy of electron-nucleus attraction and energy of electron-electron and nucleus-nucleus repulsion. These operators might be presented as follows:

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

$$T_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \quad (1.3)$$

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

where m_N and m_e denote the masses of nuclei and electron; e and Z_N - electron charge and nucleus charges; r_{ij} (resp. $r_{NN'}$ and r_{iN}) is the distance between particles i and j (resp. N and N' or i and N). x_N, y_N, z_N and x_i, y_i, z_i are, respectively, the coordinates of the nuclei and electrons in the chosen Cartesian space-fixed system (hereinafter, SFS).

This coordinate system, which is simple and traditional, is not convenient to solve the problem. In practice one has to choose a coordinate system, related to the molecule itself, namely, the system wherein state functions depend on orientation of the molecule (so called *rotational variables*) and relative positions of the nuclei (so called *vibrational variables*). Here the next problem arises: to find the Hamiltonian (1.1) in a molecular-fixed coordinate system (hereinafter, MFS), *i.e.* to transform it to the operator, which depends on rotational, vibrational and translational variables only.

It is well known that any function of generalized coordinates x_n and their derivatives $\partial/\partial x_n$, can always be transformed to a system of new generalized coordinates q_m if the transformation laws for the coordinates and the derivatives

are known:

$$x_n = f_n(q_m), \partial/\partial x_n = \Phi_n(q_m, \partial/\partial q_l). \quad (1.5)$$

If the Jacobian of the transformation (1.5) is nonzero, these relations can be determined uniquely. As it is possible to establish infinite number of such transformations and as all the Hamiltonians obtained will have the same eigenvalues, one has to impose some criteria to select specific transformation. Usually the choice depends on ease (from the point of view of physics or mathematics) of the transformed Hamiltonian in comparison with initial one.

It is known (*e.g.*, [45]) that one of the transformations from SFS to MFS is

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

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

and it allows to separate out different types of motions in the molecule. Here $x_{N\alpha}$ and $x_{i\alpha}$ are the components of vectors describing the positions of the N^{th} nucleus and the i^{th} electron in SFS; R_α is the vector of the origin of the MFS with respect to the SFS; $K_{\alpha\beta}$ is the matrix of directional cosines of angles between the axes of old and new systems. The MFS is determined in such a way that its origin is at the center of mass of the molecule. This condition reads:

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

Here $\tilde{r}_{i\beta}$ are the components of the i^{th} electron in the molecule-fixed system, and $\tilde{r}_{N\beta}$ are expressed as

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

where $\tilde{r}_{N\beta}^0$ and $l_{N\beta\lambda}$ are arbitrary constants; Q_{λ} are vibrational coordinates. The

following conditions should be fulfilled:

- when the nuclei are in the equilibrium positions, $\tilde{r}_{N\beta}$ coincides with $\tilde{r}_{N\beta}^0$;
- when the nuclei are in the equilibrium positions, the molecule-fixed system of axes coincides with the principal axes of inertia of the molecule;
- the vibrations are normal – this means in the operator that describes system of harmonic oscillators $(\sum_{\lambda\mu} \alpha_{\lambda\mu} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_\lambda}\right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_\mu}\right) + \sum_{\lambda\mu} \beta_{\lambda\mu} Q_\lambda Q_\mu)$, terms $\alpha_{\lambda\mu} = \beta_{\lambda\mu} = 0$ when $\lambda \neq \mu$;
- the Eckart conditions are fulfilled [51], [52].

Taking into account the independence of the vibrational coordinates Q , these requirements can be written as

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

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

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

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

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

where V is potential function of the molecule; $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ is the Levi-Civita symbol.

We also have to add equation (1.8), but after transforming as follows:

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

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

Now we have enough conditions to determine $3N$ parameters $\tilde{r}_{N\beta}^0$ (1.13–1.15) and $3N(3N-6)$ structural constants $l_{N\beta\lambda}$ ((1.10–1.12) and (1.16)), so transformation (1.6–1.7) can be written explicitly.

The described scheme has some disadvantages: thus, in order to determine the new coordinates of particles, it is necessary to know not only the nuclear configuration but also the arrangement of all electrons at each moment, which arises from (1.15) and the fact that the origin of the new coordinate axes is placed at the center of mass of the whole molecule. A more appropriate way is to place the origin of MFS to the center of mass of the nuclei. In this case the position of the coordinate axes depends only on the nuclear configuration and they can always be determined easily. The formulas (1.6) and (1.7) should be transformed (see, *e.g.*, [45]) as

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

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

where $r_{N\beta}$ and $r_{i\beta}$ are new nuclei and electrons positions in MFS with the origin in the center of mass of the nuclear system; M is the total mass of the molecule. Parameters $r_{N\beta}^0$ and $l_{N\beta\lambda}$ are determined from the same equations (1.10–1.14), (1.16), and (1.15) changes as:

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^0 = 0. \quad (1.19)$$

It is possible now to write down kinetic part of the Hamiltonian using

(1.17–1.18). It is known [53] that momentum operators can be written as follows:

$$P_{i\alpha} = \frac{m_e}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} P_{i\beta}, \quad (1.20)$$

$$P_{N\alpha} = \frac{M_N}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} \times \\ \times \left(\sum_{\lambda} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda + \sum_{\gamma\delta} \sum_{\lambda\mu} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} \zeta_{\lambda\mu}^{\gamma} I'_{\gamma\delta}{}^{-1} Q_N N_\delta - \right. \\ \left. - m_N \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} r_{N\gamma}^0 I'_{\delta\chi}{}^{-1} N_\chi - \sum_{\lambda} m_N^{1/2} Q_\lambda \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} l_{N\gamma\lambda} I'_{\delta\chi}{}^{-1} N_\chi - \frac{m_N}{M} \sum_j P_{j\beta} \right) \quad (1.21)$$

where M_N is the total mass of the nuclei; $P_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial R_\alpha}$ is the conjugated momentum of the related translation coordinate; P_λ is the conjugated momentum of the vibrational coordinate Q_λ ; $I'_{\delta\chi}{}^{-1}$ are elements of the inertia tensor, which depend on Q_λ . Operators N_α have the form

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha, \quad (1.22)$$

where J_α are components of the total-, G_α – vibrational- and L_α – electron-angular momentum:

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu, \quad (1.23)$$

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma}, \quad (1.24)$$

$\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ are Coriolis constants, which can be expressed in terms of $l_{N\beta\lambda}$:

$$\zeta_{\lambda\mu}^\alpha = -\zeta_{\mu\lambda}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu}. \quad (1.25)$$

The resulting equation for the momentum operator can be simplified using Watson's summation rules [54], and then, following [45], one can obtain the Hamiltonian expressed in the new coordinates:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha} - L_{\alpha}) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta} - L_{\beta}) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}.
\end{aligned} \tag{1.26}$$

Hamiltonian (1.26), as emphasized in the work of Papousek and Aliev [43], may be expressed as a sum of three parts

$$H_{el} = \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + V, \tag{1.27}$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta}) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}, \tag{1.28}$$

$$\Delta H_2 = \frac{\sum_{\alpha} (\sum_i P_{i\alpha})^2}{2M_N} + \sum_{\alpha\beta} \frac{\tilde{\mu}_{\alpha\beta}}{2} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - L_{\beta} (J_{\beta} - G_{\beta})), \tag{1.29}$$

where (1.27) is responsible for electronic energy and consists of sum of kinetic and potential energy (1.4), expressed in terms of MFS. Formula (1.28) represents ro-vibrational Hamiltonian: there are terms, related to i) the kinetic energy of translational motion of the whole molecule, ii) vibrations and rotations and iii) so called Watson term, which arises because of the transformation of the wavefunctions [54]. Finally, in (1.29), there are terms related to i) the isotopic shift (it appears as a consequence of the choice of the origin of the MFS in the center of mass of the nuclear system) as well as ii) corrections, related to the electron angular momentum. Additional corrections (*e.g.*, relativistic or spin-spin) can always be

taken into account by the perturbation theory.

The problem can be solved in two steps now: on the first one we analyze movement of electrons and neglect nuclear kinetic energy, on the second – movement of the nuclei in the *effective* field of the electrons. This approach is called Born – Oppenheimer approximation and allows to consider wavefunctions of the nuclei and electrons separately and, consequently, to express the total energy of the molecule as sum of the electronic energies and ro-vibrational ones.

The first part is a solution of the stationary Schrödinger equation with Hamiltonian (1.27):

$$H_{el}\psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK})\psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) = V_n(\Delta r_{NK})\psi_n^{el}(\Delta r_{NK}). \quad (1.30)$$

Equation (1.30) shows that both eigenfunctions and eigenvalues of the electronic Hamiltonian depend on Δr_{NK} (distance between nuclei) as a parameter. For each Δr_{NK} fixed it is possible to calculate values of the function $V_n(\Delta r_{NK})$, which is the so-called potential energy surface or PES as already defined here-above. There are several methods to obtain PES, *e.g.* various *ab initio* calculations, however in ro-vibrational spectroscopy it is common to calculate PES using solutions of the Schrödinger equation with effective Hamiltonian of isolated electronic state:

$$H_n^{eff} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{el} | \Delta H_1 | \psi_n^{el} \rangle \quad (1.31)$$

$$+ \langle \psi_n^{el} | \Delta H_2 | \psi_n^{el} \rangle \quad (1.32)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{el} \rangle \langle \psi_m^{el} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{el} \rangle}{E_n - E_m} + \dots \quad (1.33)$$

The first term (1.31) corresponds to the Born – Oppenheimer approximation, in the second one (1.32) contribution from (1.29) is taken into account and the last one, (1.33), is responsible for so called non-adiabatic corrections. Papousek and Aliev note [43] that counting of (1.32) and (1.33) leads to corrections of the order \varkappa^4 (where \varkappa is Born-Oppenheimer parameter, equal to $(m_e/M)^{1/4}$) to the following

ro-vibrational Hamiltonian:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) (J_{\beta} - G_{\beta}) + V, \quad (1.34)$$

where $\mu_{\alpha\beta}$ are elements of reversed inertia moment tensor averaged over electronic variables. It should be also emphasized that differences between the (1.34) and (1.28) are due to this averaging, *e.g.*, term $\sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M}$ disappears, *etc.*

1.1.2. Effective Hamiltonian. Reduction

It is well known that exact analytic solution of the Schrödinger equation is only possible for a limited set of problems [55]. In molecular spectroscopy an example of such a problem is calculation of the molecular hydrogen ion H_2^+ . For the polyatomic molecules, however, one has to use mathematics of perturbation theory. It means that Hamiltonian should be represented as $H = H_0 + h$, (here should be noted that solution of the Schrödinger equation with H_0 is known and h is a small correction of H_0 , as well as both operators should be the functions of the same variables). On the other hand, Hamiltonian can be assumed in the following form

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n(\varkappa^n), \quad (1.35)$$

where operators H_n are operators of the order \varkappa^n , and \varkappa is Born-Oppenheimer parameter, given in last subsection as $(m_e/M)^{1/4}$.

It seems obvious that we can set $h = \sum_{n=1}^{\infty} H_n(\varkappa^n)$ in (1.35) and then solve the Schrödinger equation using the perturbation theory. But it should be emphasized here that, as mentioned above, operator h should be a function of the same variables as H_0 , but operators $H_n(\varkappa^n)$, in principle, can be functions of different variables. In the particular case of the ro-vibrational problem, Hamiltonian H_0 in (1.35) is convenient to be chosen as a function of vibrational coordinates, then, the rotational part will be treated as a perturbation of vibrational energy levels. Thus, operators

$H_n(\mathcal{X}^n)$ depend both on vibrational and rotational coordinates (namely, angular momentum operators).

In traditional Rayleigh – Schrödinger perturbation theory [55] all the values calculated are linear combinations of various matrix elements, thus, numbers. If one will try to calculate matrix elements of perturbation operators (which are dependent on rotational coordinates now) with eigenfunctions of H_0 (vibrational functions!), then the result will be not number, but operators (usually, non-commuting). This fact leads to non-Hermitian terms to the energy, hence unacceptable in the context of our quantum problem.

In order to avoid these problems, the so called *effective operators* method was developed (e.g., [43], [44], [45], [56], [57]). Shortly, the method is as follows: if the Schrödinger equation with Hamiltonian H is impossible (or too hard) to solve, one has to construct some Hermitian operator H' , which possesses the following properties [56]:

- solution of the Schrödinger equation with Hamiltonian H' is determined in explicit form;
- solution set (denoted as B') of the Schrödinger equation with Hamiltonian H' coincides with subset B of the solution set A of the Schrödinger equation with initial Hamiltonian H .

Operator H' is called *effective Hamiltonian (on the subset B')*. Such an operator was considered in the last subsection: solution set of the operator (1.31) coincides with subset for the isolated electronic state. As it was stated in [45], one can proceed similarly with ro-vibrational problem by separation of corresponding effective rotational operators.

It is well known [55] that eigenvalues and eigenfunctions of quantum Hamiltonian can be calculated by i) constructing Hamiltonian matrix with respect to the orthonormal basis and then ii) diagonalization of this matrix. In order to solve ro-vibrational problem, the basis functions are chosen as direct product of the

harmonic oscillator wavefunctions $|v\rangle$ and rotational functions $|R\rangle \equiv |Jkm\rangle$. The first step of solution is to construct a matrix with respect to the vibrational functions $|v\rangle$ (the result will be a matrix composed of rotational operators). On the second step one has to calculate matrix elements with respect to rotational functions $|R\rangle$. As a result, all the elements of the final matrix will be infinite numerical matrices. It goes without saying that this matrix is impossible to diagonalize. The solution lies in redefinition of the H in the follow way

$$H \rightarrow \tilde{H} = \hat{G}^\dagger H \hat{G}, \quad (1.36)$$

where $\hat{G}^\dagger \hat{G} = \hat{G} \hat{G}^\dagger = \hat{1}$, and $(\hat{G} - \hat{1}) \ll \hat{1}$. Eigenvalues of the initial and transformed operators are the same in this case and their eigenfunctions are related as $\hat{G}^\dagger \tilde{\Psi}_\alpha = \Psi_\alpha$ [55]. It means one can use \tilde{H} without change of result.

Matrix of the \tilde{H} constructed with respect of vibrational functions $|v\rangle$ (to be more specific, let $|v\rangle \equiv |0\rangle$) is

$$\begin{bmatrix} \tilde{H}_{00} & \tilde{H}_{01} & \tilde{H}_{02} & \dots \\ \tilde{H}_{10} & \tilde{H}_{11} & \tilde{H}_{12} & \dots \\ \tilde{H}_{20} & \tilde{H}_{21} & \tilde{H}_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

This operator matrix is also infinite, but all the elements of (1.37) are arbitrary due to arbitrariness of the operator \hat{G} . If we will write operator \hat{G} in an explicit form, we can reduce matrix (1.37) to any given form, *e.g.*

$$\begin{bmatrix} \tilde{H}_{00} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \tilde{H}_{11} & \tilde{H}_{12} & \dots \\ 0 & \tilde{H}_{21} & \tilde{H}_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

where one vibrational state (here – ground) is separated. In this case we may speak of effective operator of the isolated vibrational state. This formula implies that problem of determination of eigenfunctions and eigenvalues of (1.36) is now divided into two independent problems: i) consideration of the ground vibrational state and related ro-vibrational states; ii) consideration of all the others ro-vibrational states. This trick helps us to simplify a problem, since it allows to choose for diagonalization procedure only limited number of states.

The validity of this approach is discussed in details in [58], as well as explicit form of the operator \hat{G} :

$$\hat{G} = \exp \left(i \sum_{n=1}^{\infty} g_n(\boldsymbol{\varkappa}^n) \right), \quad (1.39)$$

where $g_n(\boldsymbol{\varkappa}^n)$ are small Hermitian operators (order of smallness is $\boldsymbol{\varkappa}^n$). In the case when effective operator degenerates to the 1×1 matrix, Hamiltonian takes the following form

$$\begin{aligned} H^{[0]} &= E_0 + \langle 0|h|0\rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|0\rangle}{E_0 - E_\alpha} \\ &+ \sum_{\alpha \neq 0, \beta \neq 0} \frac{\langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|\beta\rangle \langle \beta|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)(E_0 - E_\beta)} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0|h|0\rangle \langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|0\rangle + \langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|0\rangle \langle 0|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)^2} + \dots, \end{aligned} \quad (1.40)$$

where E_α are eigenvalues of the state $|\alpha\rangle$ (*i.e.*, energy levels). Small operator h depends on rotational variables. Using effective Hamiltonian (1.40) it is possible to calculate rotational structure of the ground vibrational state of polyatomic molecules, as it is typically well separated from excited states.

To deal with real problems of molecular spectroscopy one has to introduce operators in order to take into account two and more interacting states. In explicit form such operators are obtained in [45]. In general, effective operator in the presence

of resonance interactions may be written as

$$H^{eff} = \sum_{v,v'} |v\rangle \langle v'| H_{vv'}, \quad (1.41)$$

where $|v\rangle$ are vibrational wavefunctions. Final form of $H_{vv'}$ depends, obviously, on number of states to include in the problem. Besides of that, in [45] some issues of constructing symmetrized effective operators are solved, which helps to simplify problem according to the symmetry of the molecule and its type.

Diagonal block ($|v\rangle = |v'\rangle$) of the effective Hamiltonian (1.41) for the asymmetric top molecule has the following form:

$$\begin{aligned} H_{vv} = & \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\lambda\mu} x_{\lambda\mu} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\mu} + \frac{1}{2} \right) + \dots \\ & + \sum_{\gamma} \left[B_{\gamma}^0 - \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\gamma} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \right] J_{\gamma}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} + \dots, \end{aligned} \quad (1.42)$$

and non-diagonal blocks can be divided into two different types: i) $|v\rangle \neq |v'\rangle$, and have the same symmetry, Γ ; ii) $|v\rangle \neq |v'\rangle$ and have distinct symmetries (product $\Gamma_v \otimes \Gamma_{v'} \not\cong A_1$, *i.e.*, is not totally symmetric). Operators of the first type are called Fermi-operators and can be assumed as

$$\begin{aligned} H_{vv'}^F = & F_0^{vv'} + F_K^{vv'} J_z^2 + F_J^{vv'} J^2 + F_{KK}^{vv'} J_z^4 + \dots \\ & + F_{xy}^{vv'} J_{xy}^2 + F_{xyK}^{vv'} \{ J_{xy}^2, J_z^2 \} + F_{xyKK}^{vv'} \{ J_{xy}^2, J_z^4 \} + \dots, \end{aligned} \quad (1.43)$$

and the second type are Coriolis-operators, which have the form

$$\begin{aligned} H_{vv'}^C = & C_y^{vv'} iJ_y + C_{yK}^{vv'} \{ iJ_y, J_z^2 \} + C_{yJ}^{vv'} iJ_y J^2 + \dots \\ & + C_{xz}^{vv'} \{ J_x, J_z \} + C_{xzK}^{vv'} \{ \{ J_x, J_z \}, J_z^2 \} + C_{xzJ}^{vv'} \{ J_x, J_z \} J^2 + \dots, \end{aligned} \quad (1.44)$$

where $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ is the square of the angular momentum operator; $J_{xy}^2 =$

$J_x^2 - J_y^2$; $\{A, B\} = AB + BA$ is the anticommutator of A and B ; F and C are resonance parameters of Fermi and Coriolis, respectively.

Effective operator (1.41) is only defined up to some unitary transformation. Using this arbitrariness, Watson [59] showed that diagonal block (1.42) of the asymmetric top molecular Hamiltonian can be simplified. The final expression for the asymmetric top Hamiltonian of A standard reduced form (so called Watson Hamiltonian) is as follows

$$\begin{aligned}
H_{vv} = & E^v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 - \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v \{J_z^2, J_{xy}^2\} - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + \\
& + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + h_K^v \{J_z^4, J_{xy}^2\} + \dots \\
& + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{KJ}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + \dots, \quad (1.45)
\end{aligned}$$

where E^v is the vibrational energy of the state v (also called band center), A^v , B^v , C^v are effective rotational constants (depending on principal moments of inertia), Δ_A^v and δ_A^v are quartic centrifugal constants, H_A^v and h_A^v are sextic centrifugal constants, *etc.* The same transformations may be applied for the Fermi and Coriolis blocks (1.43–1.44). This reduction is usually carried out for each specific case taking into account vibrational energies, relations between parameters of interacting states, *etc.*

1.2. Isotopic Substitution Theory

Designation *isotopic effect* means changing of the properties of the studying objects under isotopic substitution. Examination of the isotopic effects is essential for the study of ro-vibrational spectra in molecular spectroscopy [60]. Isotopic substitution changes kinetic energy of the atoms that results in shift of the molecular spectral lines. This effect is most pronounced when hydrogen atoms are replaced by deuterium (or tritium): the corresponding shifts of the vibrational frequencies can reach hundreds of wavenumbers. For heavier atoms (carbon, oxygen, sulfur)

substitution leads to weaker effect, as mass of the atom changes only by tenth, and for the heaviest atoms (osmium or uranium) the effect is almost negligible.

In the Born – Oppenheimer approximation some molecular parameters are not dependent on atomic masses but only on the properties of electron configuration. These quantities are: PES, equilibrium configuration, dipole moment of the molecule, *etc.* Potential function can be expanded into a series with respect to the normal coordinates Q_i (1.9):

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}^2 Q_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} K_{\lambda\mu\nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} + \dots \quad (1.46)$$

As coordinates Q_i depend on atomic masses (because of their definition), so coefficients ω_{λ} , $K_{\lambda\mu\nu}$, *etc.* should be functions of atomic masses too. Therefore to obtain the isotopic relations between molecular and spectroscopic constants of different isotopologues one should consider the relations between the normal coordinates of the parent molecule and its isotopically substituted modifications.

The Hamiltonian of the parent molecule is

$$\mathcal{H}(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\mathcal{P}_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}), \quad (1.47)$$

and Hamiltonian of its arbitrary isotopologue can be written as

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\mathcal{P}_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x_{N\alpha}), \quad (1.48)$$

where $x_{N\alpha}$ are the Cartesian coordinates of the N^{th} nucleus in the molecule with mass m_N , $\mathcal{P}_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ is the conjugated momentum operator of the coordinate $x_{N\alpha}$, m'_N is the mass of the isotopologue, $V(x_{N\alpha})$ is a potential function of the molecule, which does not depend on the masses in Born – Oppenheimer approximation. Hence, from (1.47) and (1.48) one may rewrite the Hamiltonian

$H(x)$ of the isotopologue as:

$$H(x) = \mathcal{H}(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} \mathcal{P}_{N\alpha}^2 = \mathcal{H}(x) + h. \quad (1.49)$$

In formula (1.49) we clearly distinguish a term h , which accounts for isotopic effects. As it was described in Section 1.1, we have now to change coordinate system from SFS ($x_{N\alpha}$) to MFS. Analogously to the relations (1.10–1.14), it is necessary that coordinates of the isotopologue comply with the same terms and, consequently, transform the Hamiltonian $H(x)$ to the Watson Hamiltonian (1.45). Since there is an infinite number of possible transformations, the most convenient way (keeping (1.49) in mind) is to choose the following one: i) to transform Hamiltonian of the isotopologue with respect to the normal coordinates of the parent molecule and then ii) to transform it into the Watson's one (for details, see the method described in [46]). The main advantage of the method is that h is function of masses and of parameters of the parent molecule: equilibrium parameters $r_{N\alpha}^0$, transformation coefficients $l_{N\alpha\lambda}$, harmonic frequencies ω_λ , anharmonic constants $K_{\lambda\mu\nu}$ and inertia moments.

Transformation coefficients of the main modification ($l_{N\alpha\lambda}$) and substituted ones ($l'_{N\alpha\lambda}$) are determined from the Eckart conditions and are related to each other as follows

$$l'_{K\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^0 \frac{m_N}{m'_N} l_{K\alpha\mu} \alpha_{\lambda\mu}^{-1}, \quad (1.50)$$

where parameters with prime exponent are related to isotopologue; indexes N and K enumerate atoms; Greek indexes α and γ are used for x , y , z components; λ and μ enumerate vibrational states; $K_{\alpha\gamma}^0$ is the matrix that provide a rotation of the molecular equilibrium coordinate axes from a main species to a substituted one under isotopic substitution; $\alpha_{\lambda\mu}$ is the matrix responsible for the transformation of normal coordinates. Elements of the latter matrix can be obtained through the

following relations:

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu} \alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu}, \quad (1.51)$$

$$\sum_{\nu} A_{\lambda\nu} \omega_{\nu}^2 \alpha_{\nu\mu} = \alpha_{\lambda\mu} \omega_{\mu}^{\prime 2}. \quad (1.52)$$

The elements of the rotation-matrix $K_{\alpha\gamma}^0$ satisfy the normalization conditions (related to the Eckart conditions):

$$\sum_{\alpha} K_{\alpha\beta}^0 K_{\alpha\gamma}^0 = \sum_{\alpha} K_{\beta\alpha}^0 K_{\gamma\alpha}^0 = \delta_{\beta\gamma}, \quad (1.53)$$

as well as

$$\sum_{\beta} J_{\alpha\beta}^0 K_{\beta\gamma}^0 = I_{\gamma\gamma}^{\prime 0} K_{\alpha\gamma}^0, \quad (1.54)$$

where $I_{\gamma\gamma}^{\prime 0}$ are equilibrium moments of inertia of the isotopologue; $J_{\alpha\beta}^0$ are determined as

$$J_{\alpha\beta}^0 = \sum_{\gamma\delta\kappa} \varepsilon_{\alpha\gamma\kappa} \varepsilon_{\beta\delta\kappa} J_{\gamma\delta}^0, \quad (1.55)$$

$$J_{\alpha\beta}^0 = J_{\beta\alpha}^0 = \sum_N m'_N r_{N\alpha}^0 r_{N\beta}^0 - \frac{\sum_K m'_K r_{K\alpha}^0 \sum_L m'_L r_{L\beta}^0}{\sum_N m'_N}, \quad (1.56)$$

where $r_{N\beta}^0$ are the equilibrium Cartesian nuclear coordinates of the parent molecule in the MFS.

The set of equations (1.51–1.56) allows us to obtain all the values of $K_{\alpha\beta}^0$ and $\alpha_{\mu\nu}$. This is essential to determine the transformation coefficients $l'_{N\alpha\lambda}$ using (1.50). Knowing these transformation coefficients, means to know everything about ro-vibrational molecular Hamiltonian. It follows from the fact that the Hamiltonian can be represented in the form (1.42) and quantities such as ω_{λ} , $x_{\lambda\mu}$, B_{γ}^0 , *etc.*, can be defined through these transformation coefficients. This is also true for parameters of non-diagonal blocks (1.43–1.43), *e.g.*, Coriolis constants $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ – which are included

into the definition of the vibrational angular momentum (1.23) and are dependent on the $l_{N\alpha\lambda}$ (according to the formula (1.25)) – are main Coriolis parameters $C_\alpha^{vv'}$:

$$C_\alpha^{vv'} = 2B^0 \zeta_{vv'}^\alpha. \quad (1.57)$$

The one example of estimation of the excited vibrational states spectroscopic parameters of the methane isotopologue $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ was published in [61].

1.3. Fourier Spectroscopy

Here we give short description of Fourier spectroscopy as the experimental spectra were recorded with a BRUKER IFS 120 HR FTIR spectrometer. This short review is mostly based on the book of Prof. S. Albert *et al.* (ETH Zurich) [47] and schoolbook on infrared spectroscopy, published by MSU [48].

The main component of a FTIR spectrometer is a Michelson interferometer (Fig. 1.1). The light emerging from the source falls on the beamsplitter, which

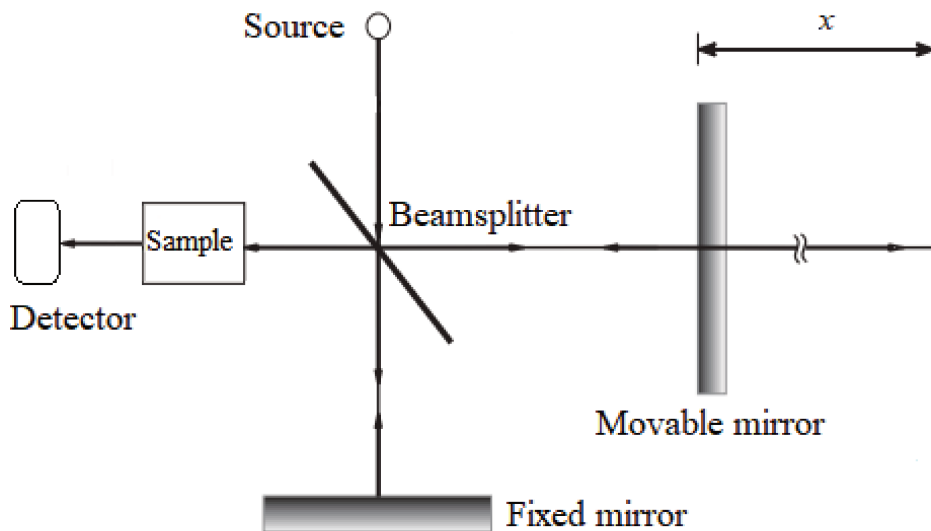


Figure 1.1: Principal scheme of a Michelson interferometer

splits it into two beams, one is sent on a fixed mirror, and the second on the moving one. After reflection, the two beams are then recombined at the beamsplitter and they interfere. The result (constructive or destructive interferences) depends

on the optical path difference between the fixed and movable mirrors, *i.e.* on the variable position x of the movable mirror. The interference signal travels through the gas sample and is then recorded by the detector. This signal $F(x)$ is called an *interferogram*. Using a Fast Fourier Transformation algorithm, the signal is transformed into the frequency (or wavenumber) dependent *spectrum* $I(\tilde{\nu})$.

Interferogram $F(x)$ may be assumed as

$$F(x) = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}, \quad (1.58)$$

where $I(\tilde{\nu})$ is the spectral density, which is wavenumber-dependent. Formula (1.58) shows only variable part of the interference signal. Inverse Fourier transformation gives an expression for the spectral density:

$$I(\tilde{\nu}) = C \int_0^{\infty} F(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx, \quad (1.59)$$

where C is a normalisation constant.

Formulae (1.58) and (1.59) are applicable only to an ideal optical system. In practice this is not true because of some limitations, *e.g.*, finite path difference or finite size of the optical elements. It leads to the finite instrument limited width of the final spectral line deviating from ideal Dirac Function. Since the interferogram cannot be recorded for an infinite path difference, it leads to the so called *nominal instrumental resolution* [47]:

$$\delta\tilde{\nu} = \frac{1}{d_{MOPD}}, \quad (1.60)$$

where d_{MOPD} is the maximum optical path difference. Interferogram is multiplied by a rectangular function, which results in a convolution with the instrumental line function $\sin(x)/x$. As shown in [47], the full width at half maximum of this instrumental line function is $\Delta\tilde{\nu} = 1,207/2d_{MOPD}$. This value is often called *unapodized resolution of the interferometer*, and is obviously better than the nominal

instrumental resolution given by (1.60).

But the real light source is not a point. This leads i) to an additional broadening and ii) to a shift of the spectral lines, which is called *self-apodization*. In order to minimize this effect, one has to use an aperture, which decreases the beam divergence and increases the final resolution. However it might decrease the signal-to-noise ratio, if one uses too small aperture. An optimal aperture size can be estimated as

$$d_{opt} = \sqrt{\frac{4f^2}{d_{MOPD}\tilde{\nu}_{max}}}, \quad (1.61)$$

where $\tilde{\nu}_{max}$ is the largest measurable wavenumber, f is the focal length.

As the Fourier transformed signal contains information about all the optical elements of the interferometer, such as spectral characteristics of the light source, mirrors, beamsplitter, filters and detector, as well as «vacuum contaminations» that might appear within an interferometer, one measures the so-called *background* spectrum $I_0(\tilde{\nu})$, which is recorded with an empty sample cell. Repeating the measurements with the filled with gas sample, one obtains the observed spectrum $I(\tilde{\nu})$. Ratio of $I(\tilde{\nu})$ to $I_0(\tilde{\nu})$

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}, \quad (1.62)$$

is called *transmittance spectrum*, and

$$A_e(\tilde{\nu}) = \ln \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})}, \quad (1.63)$$

is called *absorbance spectrum*. Frequently one uses the decadic absorbance denoted $A_{10}(\tilde{\nu})$.

In conclusion of this section we have to consider the questions related to line shapes. Quantum theory shows [62] that every spectral line has some finite width even at ultimate instrumental resolution $\delta\tilde{\nu} \Rightarrow 0$. The dominant contributions to the real line shape in IR spectra are the following [47]:

- The Doppler effect arising from the Maxwell-Boltzmann thermal velocity

distribution in gases. This results in a Gaussian line shape;

- The exponential decay processes (resulting in a Lorentzian line shape), in particular those concerned with spontaneous emission of radiation (finite lifetime), as well as collisions between molecules.

The line shapes are usually described in terms of an effective absorption cross section, which is related to the absorption (1.63) by the Beer–Lambert–Bouguer law as follows:

$$A_e(\tilde{\nu}) = \ln \frac{I_0}{I} = \sigma(\tilde{\nu})Cl, \quad (1.64)$$

where C is the molecular concentration or particle density; l is the effective absorption path length; $\sigma(\tilde{\nu})$ is the effective absorption cross section; I_0 and I are intensities of incident and transmitted radiation, respectively.

The natural line width is the result of spontaneous emission, described by the Einstein A-coefficients:

$$\Delta\nu_n = \frac{k_n}{2\pi} = c\Delta\tilde{\nu}_n, \quad (1.65)$$

where k_n is the rate constant of that process (or speed of relaxation). This leads to the Lorentzian line shape:

$$\sigma_L(\nu) = \sigma_0 \frac{(\Delta\nu_n/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_n/2)^2}, \quad (1.66)$$

where σ_0 is the maximum cross section; ν_0 is the center of the line (or frequency of the maximum). For most molecules in the ground electronic state the lifetime of a ro-vibrational state is of order of 1 ms or more [62], corresponding to a line width of 10^{-8} cm^{-1} , which is much smaller than the Doppler width. The final spectral resolution at room temperature (in particular, in the studying spectral range of $\sim 600\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$) is mainly limited by the Doppler broadening. The resulting line shape corresponds to the Gaussian profile due to the thermal molecular velocity distribution:

$$\sigma_G(\nu) = \sigma_0 \exp \left[\frac{-c^2(\nu - \nu_0)^2}{v_W^2 \nu_0^2} \right], \quad (1.67)$$

where v_W is the most probable molecular velocity, which is at temperature T and with molecular mass m is given by:

$$v_W = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (1.68)$$

The full width at half maximum is then:

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{mc^2}}. \quad (1.69)$$

Obviously, this quantity depends on the temperature, mass and frequency range. Thus, one of the way to reduce this parameter is to decrease the temperature, in particular, using cooling cells.

Finally, the widely used Voigt line shape results from a convolution of Lorentzian and Doppler line shapes:

$$P(x, y) = \frac{c}{\nu_0 v_W} \frac{1}{\sqrt{\pi}} K(x, y), \quad (1.70)$$

where

$$x = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}, \quad (1.71)$$

$$y = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}, \quad (1.72)$$

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int \frac{\exp(-r^2)}{y^2 - (x - r)^2} dr. \quad (1.73)$$

$K(x, y)$ is usually evaluated numerically. Integration in (1.73) is made over the line.

Intensity of the isolated line shape in absence of external fields can be calculated as follows [63]:

$$k_\sigma^N = \int \alpha(\sigma') d\sigma' = \frac{8\pi^3 \sigma}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma}{kT}\right) \right] \frac{g_A}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) R_A^B, \quad (1.74)$$

where k_σ^N is line intensity (non-dependent on the pressure and path length); wavenumber of the transition $\sigma = (E_B - E_A)/hc$; E_B and E_A are respectively the lower A- and upper B-level of the transition; g_A is a statistical weight of the state; $Q(T)$ is the partition function (calculated in Section 3.3 for the studying molecule); $R_A^B = |\langle A|P_z|B\rangle|^2$ is the square of the effective dipole moment matrix element. Like many other quantities in the method of effective operator, effective dipole moment can also be expanded in series (parameters to determine empirically):

$$P_z = \sum_{\alpha} \lambda_{z\alpha} \mu_{\alpha}. \quad (1.75)$$

The full description of the process of effective dipole moment construction using irreducible tensor operators can be found in [64]. The main point of the process is the fact that parameters of the operator can be determined by the analysis of experimental ro-vibrational lines. In order to do that, one has to fit the line shape to some *theoretical* profile. Nowadays, the recommended profile [65] (specifically in order the results may contribute to the *HITRAN* database) is so-called Hartmann – Tran profile [66]. This profile takes into account not only Lorentzian and Doppler line shapes, but also speed dependence of the collisions.

The Hartmann – Tran profile can be written as

$$F_{HTP} = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left(\frac{A(\nu)}{1 - [\nu_{vc} - \eta(C_0 - 3C_2/2)]A(\nu) + \frac{\eta C_2}{v_{a0}^2} B(\nu)} \right), \quad (1.76)$$

where

$$A(\nu) = \frac{\sqrt{\pi}c}{\nu_0 v_{a0}} [w(iZ_-) - w(iZ_+)], \quad (1.77)$$

$$B(\nu) = \frac{\sqrt{v_{a0}^2}}{\tilde{C}_2} \left[-1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_-^2) w(iZ_-) - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}} (1 - Z_+^2) w(iZ_+) \right], \quad (1.78)$$

and with $w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z-t} dt$

$$Z_{\pm} = \sqrt{X+Y} \pm \sqrt{Y}; \quad X = \frac{-i(\nu_0 - \nu) + \tilde{C}_0}{\tilde{C}_2}; \quad Y = \left(\frac{\nu_0 v_{a0}}{2c\tilde{C}_2} \right)^2, \quad (1.79)$$

where $\tilde{C}_0 = (1 - \eta)(C_0 - \frac{3C_2}{2}) + v_{VC}$; $\tilde{C}_2 = (1 - \eta)C_2$ with $C_n = \Gamma_n + i\Delta_n$ with $n = 0$ and 2 ; $v_{a0} = \frac{c}{\sqrt{\ln 2} \nu_0} \Gamma_D$ is the most probable molecular velocity, expressed in terms of Doppler width. There are seven parameters in the Hartmann – Tran profile for the comprehensive description of the line. Four of them account for the relaxation speed dependence of the line shape ($\Gamma_0, \Gamma_2, \Delta_0, \Delta_2$), parameter η is the correlation between speed and change of the rotational state due to the collisions. If one «switch off» these parameters (*i.e.*, not fitted but set to zero), the Hartmann – Tran profile reduces to the Voigt profile (1.70).

1.4. Short Description of the CH₂=CD₂ Molecule

In this section we introduce more precisely the object of the study, namely CH₂=CD₂, the doubly deuterated asymmetric isotopologue of the ethylene. It is a planar (double bond doesn't allow CH₂ and CD₂ groups to rotate with respect to each other; the same is true for all ethylene isotopologues) asymmetric top molecule, *i.e.*, the three moments of inertia $I_{A,B,C}$ have different values. Consequently, the rotational constants A, B and C are different:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}; \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}. \quad (1.80)$$

Moments of inertia are arranged in ascending order ($I_A < I_B < I_C$) with respect to I^r -representation (index r point out that right handed coordinate system is used). The value of asymmetry parameter $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \approx -0.8600$. Schematic picture of the molecule is shown on Figure 1.2.

The studied molecule has two symmetry planes, namely, OXZ as a plane of

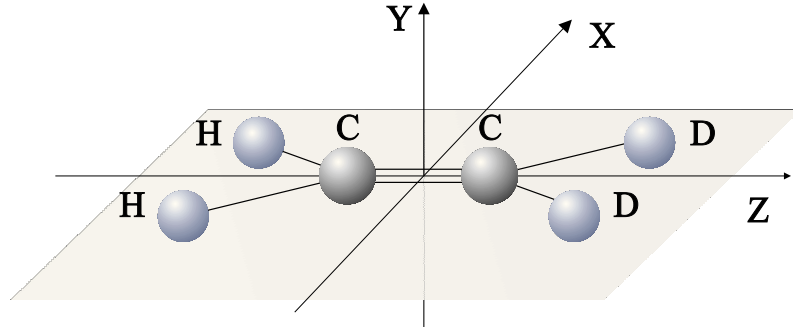


Figure 1.2: $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

a molecule and OYZ , perpendicular to the first one. There is a twofold rotation axis, Z , which lies on the line of intersection of these planes. There is no center of symmetry since the center of mass is displaced toward the carbon atom bound to deuterium atoms. It also means that OX and OY axes are not axes of symmetry. Molecular symmetry group is isomorphic to C_{2v} point group. The list of irreducible representations and table of characters of the C_{2v} symmetry group is represented in Table 1.1 [50].

Table 1.1: C_{2v} point group

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

In the first column four irreducible representations are indicated, columns 2–5 give the characters of the C_{2v} symmetry group for each element (E is the identity operation, C_2 is twofold axis and σ_v are symmetry planes). Columns 6 and 7 represent classification of vibrational coordinates, rotational operators $\hat{J}_{x,y,z}$, and direction cosines $k_{Z\alpha}$ [49].

All twelve normal vibrational modes, which represent collective motions of the atoms in molecule, are shown in Figure 1.3 [67]. Arrows indicate direction of planar motions, while out-of-plane motion of atom (bands ν_4 , ν_7 and ν_8) is marked by «+» and «-». For each vibration we give irreducible representation of C_{2v} point group. As

it was pointed out in Introduction, vibration numbering came from parent molecule (as it was made by Crawford [30]). It should be also emphasized that IR-spectra of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ are richer than those of C_2H_4 (11 against 5 IR-active fundamental vibrations), since C_{2v} is a subgroup of D_{2h} (point group of the main species). The only fundamental state forbidden by symmetry is ($\nu_4 = 1$).

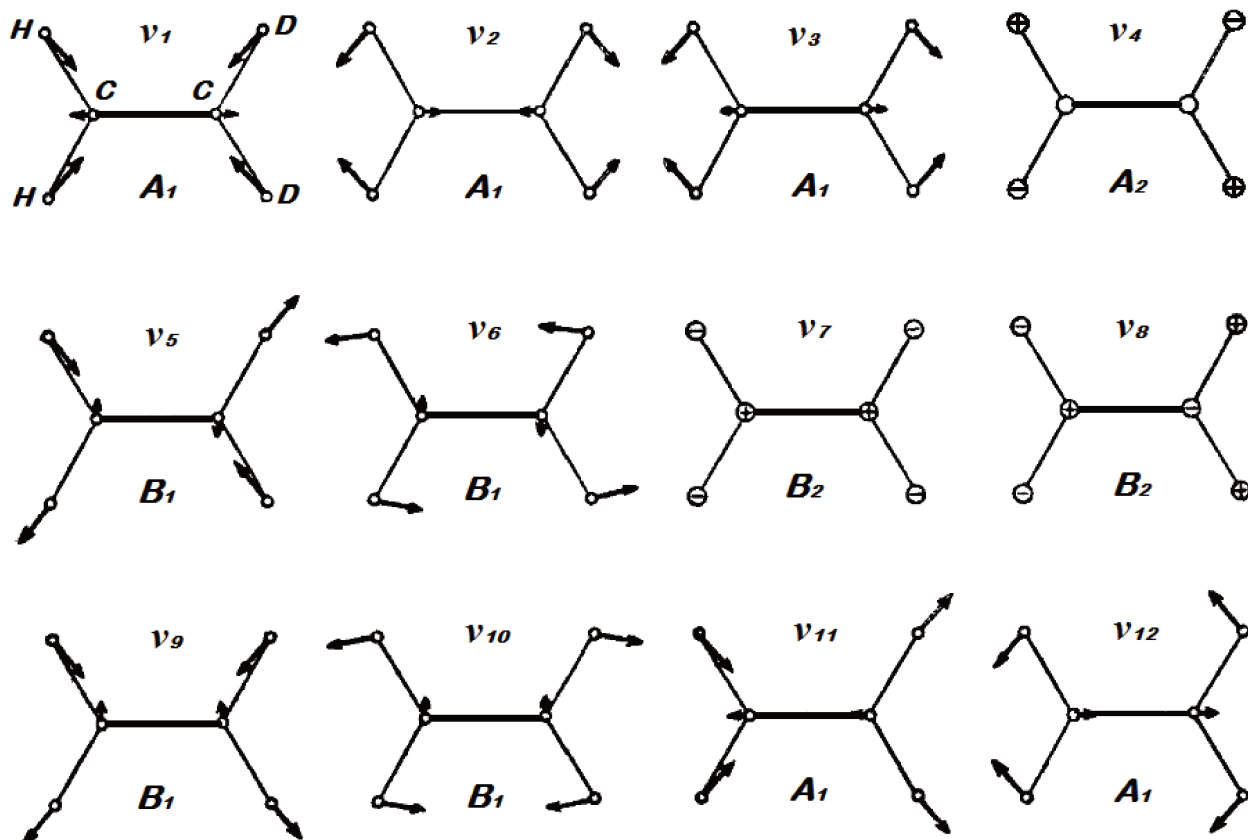


Figure 1.3: Normal vibrational modes of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

According to [67], asymmetric top molecule of the C_{2v} group has three types of vibrational bands which are allowed in absorption from the ground vibrational state (these selection rules are related to the symmetry properties of dipole moment operator):

- the $A_1 \leftarrow A_1$ bands are the a -type ones, and the selection rules for them are $\Delta J = 0, \pm 1$ and $\Delta K_a = \text{even}$, $\Delta K_c = \text{odd}$;
- the $B_1 \leftarrow A_1$ bands are the b -type ones, and the selection rules for them are $\Delta J = 0, \pm 1$ and $\Delta K_a = \text{odd}$, $\Delta K_c = \text{odd}$;
- the $B_2 \leftarrow A_1$ bands are the c -type ones, and the selection rules for them are

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ and } \Delta K_a = \text{odd}, \Delta K_c = \text{even}.$$

Now one can classify all the fundamental bands of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$: $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_{11}$ and ν_{12} are *a*-type bands, ν_5, ν_6, ν_9 and ν_{10} are *b*-type bands, ν_7 and ν_8 are *c*-type. ν_4 is forbidden in absorption. All doubly excited (actually, any *even*) overtones are of *a*-type. Concerning combination bands, one has to use Table 1.1 to find the corresponding type. For example, band $\nu_7 + \nu_{10}$ is forbidden in absorption, since corresponding state ($v_7 = v_{10} = 1$) is transformed by the irreducible representation A_2 of C_{2v} point group. It means that transitions from ground state to $\nu_7 + \nu_{10}$ can be observed only in the case of strong resonance interactions with neighboring vibrational states. The reverse example is $\nu_4 + \nu_7$ band: although ($v_4 = 1$) state is forbidden, ($v_4 = v_7 = 1$) state is transformed in respect with B_1 irreducible representation, therefore $\nu_4 + \nu_7$ band is of *b*-type and is IR-active.

Chapter 2. Experiment

In this chapter we introduce the experimental part of the thesis work by a short description of the experimental setup and the experimental spectra.

2.1. Description of the experimental setup

Experiment was made in the Braunschweig Infrared Laboratory, more precisely in the Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig under supervision of Prof. S. Bauerecker. Principal scheme of the experimental setup is presented on Figure 2.1.

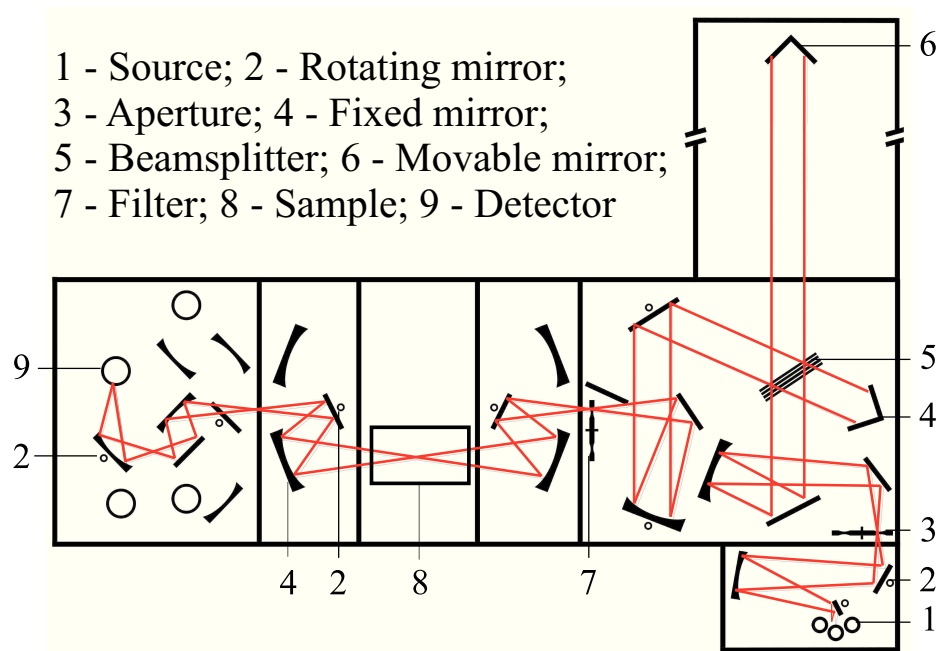


Figure 2.1: FTIR BRUKER IFS 120HR scheme

The main differences with factory default device are:

- new vacuum system;
- two external multi-pass White cells: the first is 1 m long (maximal optical pathlength up to 50 meters) and the second is 2.4 m (maximal optical pathlength up to 200 meters) [68];
- set of the short cells: 1.49 mm and 0.24 mm for the high-pressure measurements [69];

- possibility to adjust the temperature of the external multi-pass cells.

Nominal resolution of the setup, $\delta\tilde{\nu}$, depends on $1/d_{\text{MOPD}}$ and for the maximum path of the moving mirror of 2.38 m is equal to 0.0021 cm^{-1} . To achieve maximum resolution all the spectra were recorded in *Boxcar* mode (it means, without apodization). A Globar source, a KBr beamsplitter and windows, a mercury-cadmium-telluride semiconductor detector and the sample, $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ gas, with a chemical purity of better than 99% purchased from C/D/N Isotopes Inc., have been used in all the experiments. For calibration we used N_2O and H_2O line positions from the *HITRAN* molecular spectroscopic database (see [70] and references therein).

The spectra recorded were used for the two connected but different tasks: i) to determine line positions (*i.e.*, wavenumbers) and energies of transitions and ii) to analyze line intensities and halfwidths. This is the reason to divide further review into two sections. Here we have to put a special focus on the fact that high-resolution spectra in the region of $950\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ were provided by the group of Prof. T.L. Tan from Nanyang Technological University of Singapore. These spectra were recorded using BRUKER IFS 125 HR Michelson Fourier transform spectrometer. The $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ gas samples used in the experiments were supplied by Cambridge Isotope Laboratories in Massachusetts, USA and had a chemical purity better than 98 %. The same optical elements as indicated above were used.

2.2. Spectra recorded for ro-vibrational analysis

In order to make ro-vibrational analysis one has to assign spectra, *i.e.*, to designate the corresponding vibrational and rotational quantum number to each line and then to find the line position. On a first step the best strategy is to consider series of transitions in quantum numbers J and K_a starting from the minimal ones. As a rule, these transitions correspond to the strongest lines: as an example, in strong vibrational bands ν_7 and ν_8 , the most intense lines has K_a values about 2–3 and J values about 10–13. In the case where the absorption of the line is too big (*i.e.*,

exceed 1, which means that the transmittance vanishes, see (1.62)–(1.63)), it is not possible to determine line position to a high precision, as line peak will be too broad (the same is true for transmittance spectrum). Since absorption of the single line depends on concentration (see Beer–Lambert–Bouguer law (1.64)), *i.e.*, gas pressure and pathlength, this implies that for the first step it makes sense to assign spectra recorded at lower pressures and pathlengths to find the strongest lines with lower quantum numbers J and K_a . From the other hand, probability of transitions with higher J and K_a (let say, 30 and 15, respectively) is much lower and intensities of these lines also decrease. Thus the next step is to analyze spectra with larger value of the product of the optical pathlength by pressure in order to find weak absorption lines in far wings of ro-vibrational bands.

Summarizing all above, we recorded several spectra in each spectral range under various values of pressure, pathlength and temperature. Table 2.1 demonstrates experimental conditions for the six recorded spectra.

Table 2.1: Experimental conditions of the recorded spectra of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

Spectrum number	Range, cm^{-1}	Resolution, cm^{-1}	Num. of scans	Opt. path length, m	Apert., mm	Temp., K	Pressure, Pa
I	600–1200	0.0021	310	4	1.5	296 ± 0.5	7
II	600–1200	0.0021	400	4	1.5	296 ± 0.5	150
III*	950–1300	0.0063**	970	0.8	1.5	296 ± 0.5	800
IV	1300–2000	0.0025	560	16	1.3	296 ± 0.5	30
V	1300–2000	0.0025	420	24	1.3	296 ± 0.5	140
VI	1300–2000	0.0025	110	24	1.3	353 ± 3	150

* Spectra recorded by Prof. Tan, Nanyang University, Singapore
** Here not instrumental, but final resolution (with line broadening)

The first column numbers the spectra to refer later, in the second one there is the corresponding spectral range. Third column gives the nominal resolution (1.60) for the spectra I-II and IV-VI. It should be noted that final resolution, mainly limited by Doppler broadening, resulted in 0.0022 cm^{-1} (for the lines at 600 cm^{-1}) and 0.0044 cm^{-1} (for the lines at 1600 cm^{-1}). This corresponds to a wavenumber accuracy of $0.00022\text{--}0.00044 \text{ cm}^{-1}$. Fourth column gives the number of scans which accounts for signal-to-noise ratio. Aperture (column 6) were taken with respect to (1.61). Spectrum VI was recorded at higher temperature in order to increase the

line intensities for the higher J values at the outer regions of the ro-vibrational band wings.

Spectra I and II are shown on the Figure 2.2. There are two strong absorption

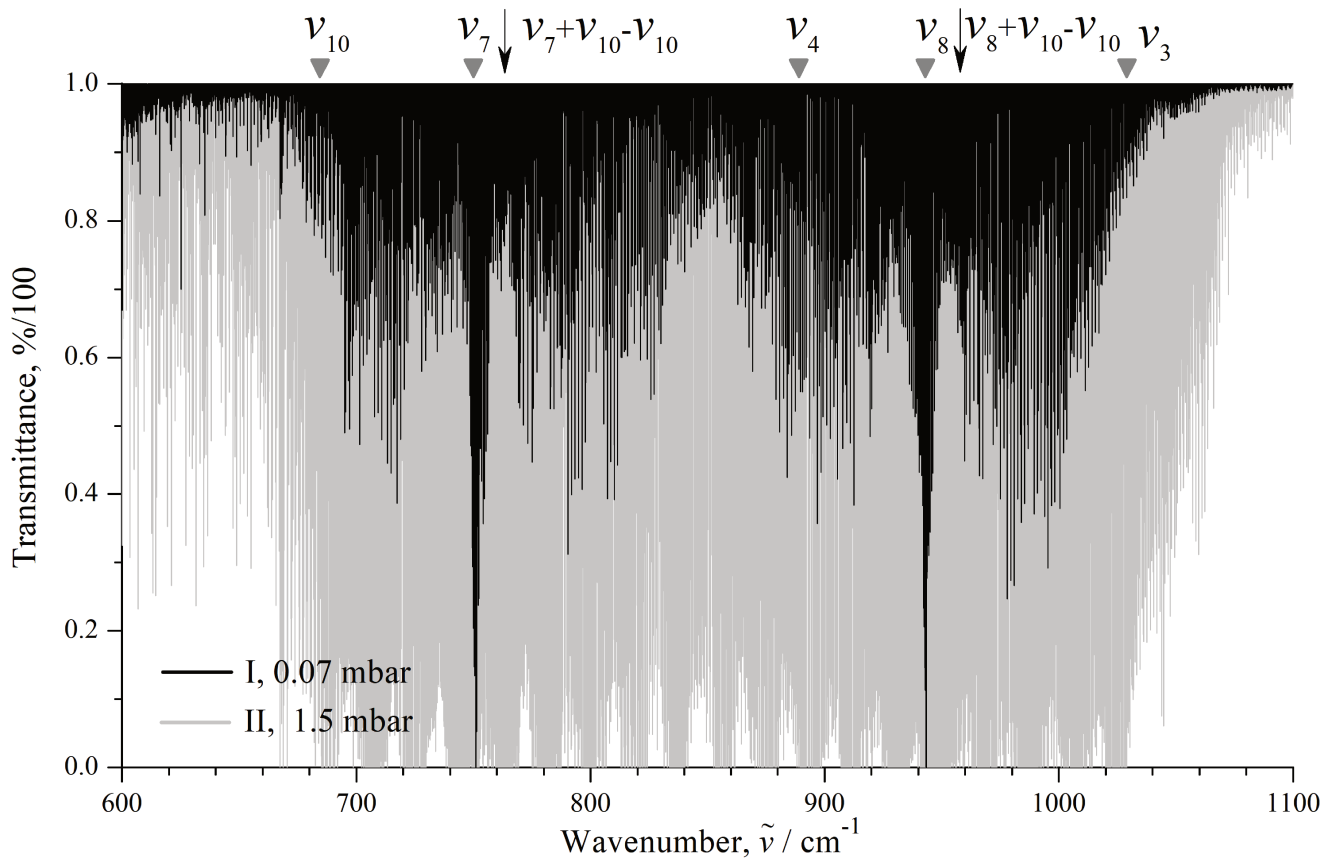


Figure 2.2: Spectra I and II of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ in the range of 600–1100 cm^{-1}

bands ν_7 and ν_8 in the spectral region 600–1100 cm^{-1} . Even for the lowest pressure (0.07 mbar) it is easy to identify the line of these bands. At highest pressure (1.5 mbar) strong absorption lines overlap and assignment of closely-spaced lines become a much more complex problem. In Figure 2.2, ν_{10} and ν_3 bands are also marked. The limitation imposed by the optical elements of the setup, as well as the set of installed filters, did not allow to record the spectrum in the region below 600 cm^{-1} . This is the reason why part of the P -branch of ν_{10} band (with $J \geq 30$) was not assigned. R -branch of ν_{10} band is overlapped by P -branch of ν_7 band, while ν_3 band is completely buried under R -branch of ν_8 . As it was already mentioned in Chapter 1, Section 1.4, ν_4 band is forbidden in absorption due to the symmetry of the molecule and transitions related to the band are only observable due to resonance

interactions.

Besides of fundamental bands, there are two «hot» bands $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ showed on the Figure 2.2. These bands are transitions from excited vibrational state ($\nu_{10}=1$). Detailed description of these transitions as well as correctness of their assignment is given in Chapter 3, Section 3.3. The part of the high-resolution spectrum II in the area of Q -branch of $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ band is shown in Figure 2.3. Except of «hot» transitions (numbers under black triangles are for the J

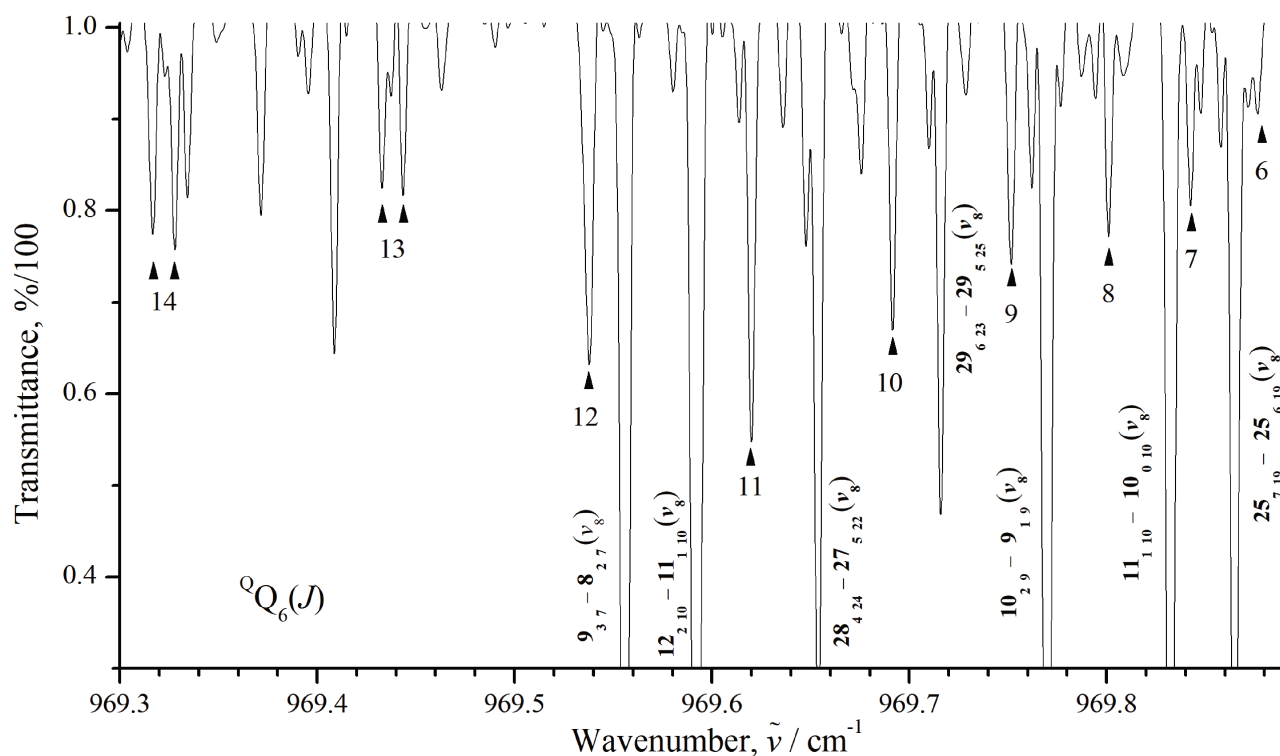


Figure 2.3: Part of the spectrum II of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

values; K_a is equal 6, as indicated at lower index of Q_6) there are assigned transitions related to strong fundamental ν_8 . One can see difference between intensities of the lines: at comparable values of quantum numbers J , lines of $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ band doesn't reach 50 % of transmittance, while transmittance of the ν_8 lines is close to zero.

Figure 2.4 shows spectrum III, recorded by Prof. Tan group. The R -branch structure of ν_6 band is clearly pronounced: series of transitions with the same K_a value forms «saw-toothed clusters». It is quite convenient for assignment: in case of correct determination of the quantum numbers for one series, what remain becomes

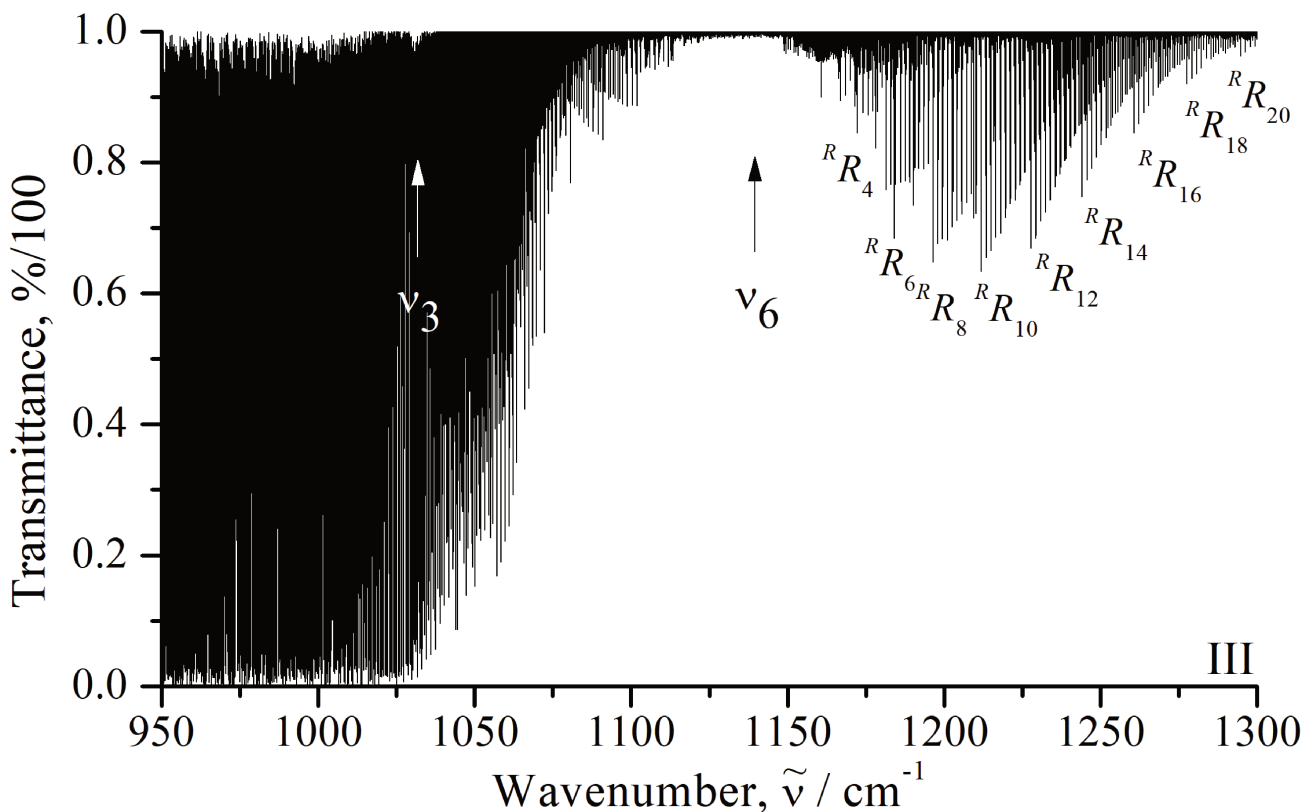


Figure 2.4: Spectrum III in the region of 950–1300 cm^{-1}

obvious. P -branch is mostly overlapped by strong fundamental ν_8 and neighbour of the weak ν_3 , but one can see almost the same structure at 1100 cm^{-1} . Since spectra (II and III) have common area (950–1100 cm^{-1}) assignment of P -branch was made independently in both spectra. This also made it possible to verify the correctness of the calibration of both spectra: the centers of the corresponding lines coincide to the four of five digits after the decimal point (it should be noted again that the resolution of the spectrum III is lower than the resolution of the spectrum II).

Since ν_6 band is b -type band (see Section 1.4), selection rules allow transitions from two different lower states with the same J value and pairwise distinct K_a and K_c (e.g., on the upper level (JK_aK_c) transitions from lower ($JK_a - 1K_c + 1$) and ($JK_a + 1K_c - 1$) levels are possible). On that reason, Q -branch of ν_6 band is composed of two subbranches, dislocated from the band center apart. Figure 2.5 shows part of the Q -branch in high resolution.

In all of these three series, the first line is composed of several lines, as resolution of the spectrometer is insufficient to distinguish them. Besides of that, Figure 2.5

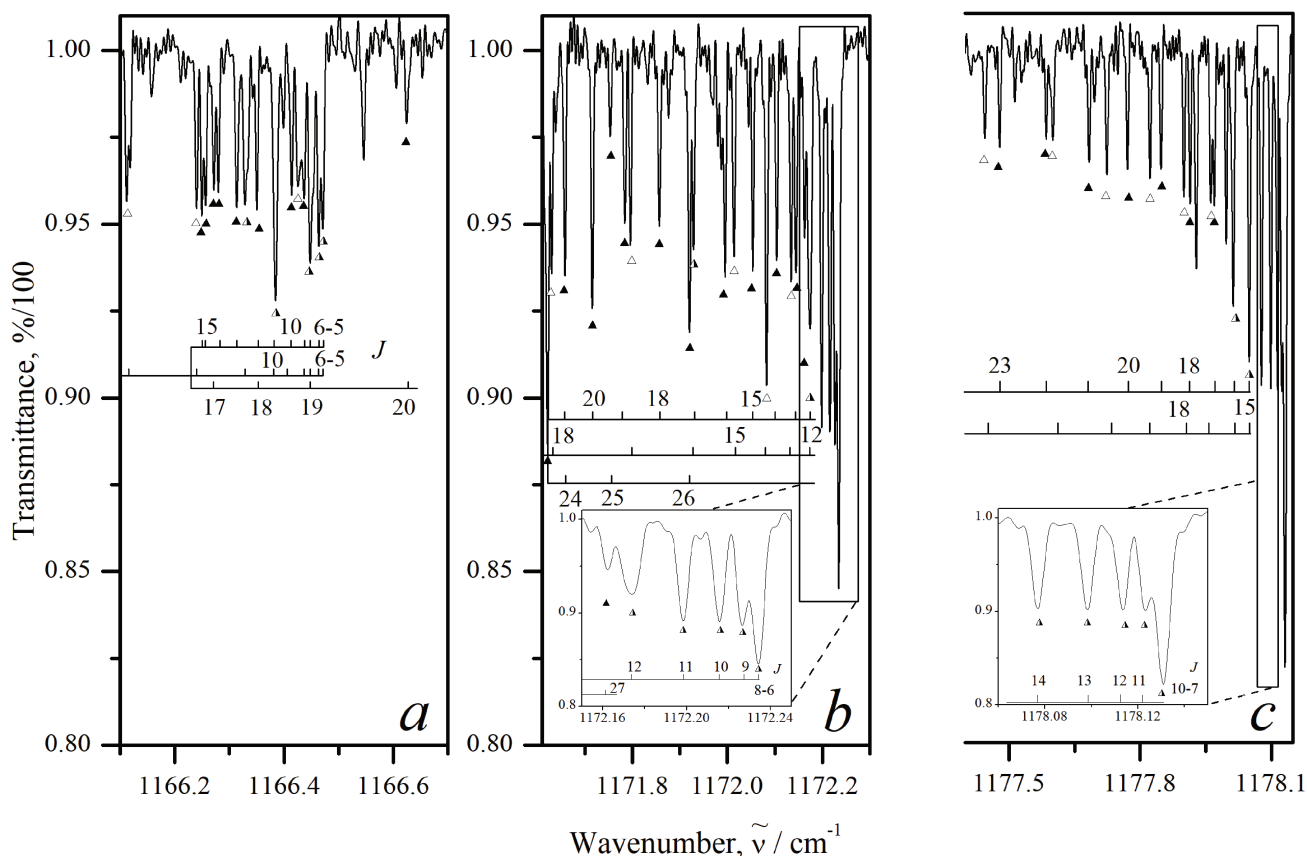


Figure 2.5: Part of the spectrum III: a) transitions with $K_a = 5$; b) transitions with $K_a = 6$; c) transitions with $K_a = 7$

exhibits splitting of series with different rotational quantum numbers K_c (due to removal of degeneracy of the energy levels), as well as «return» of the series: consider the situation when with a further increasing of the quantum number J (in Figure 2.5a, for example, after $J = 16$, and in Figure 2.5b after $J = 22 - 23$) corresponding lines are arranged not by descending of the wavenumber, but vice versa. Such a behavior may be an indicator of accidental resonances.

Finally, Figure 2.6 represents spectra IV and V (as spectrum VI looks similar to V, we don't give it here). In the current spectral range, relatively isolated strong fundamental absorption ν_{12} band stands apart. In fact this band disguises weak overtone $2\nu_{10}$. The next two bands are overtone $2\nu_7$ and fundamental ν_2 . In addition to these bands, there are four combination bands: weak $\nu_4 + \nu_{10}$ and $\nu_4 + \nu_7$ as well as $\nu_7 + \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10}$ forbidden in absorption. In Figure 2.6 one see strong lines of the water vapour used for the calibration of the spectra [70].

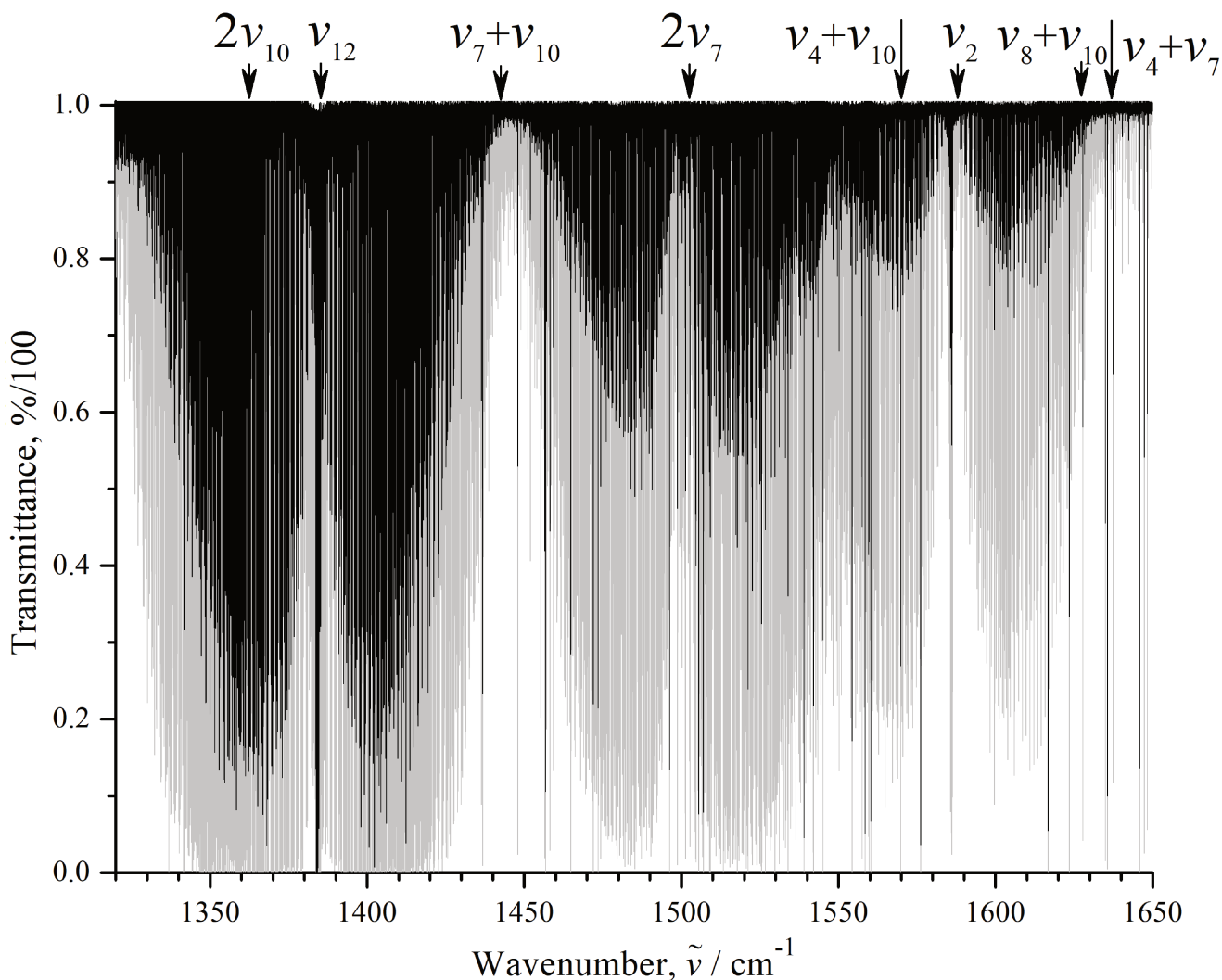


Figure 2.6: Spectra IV and V in the region of 1300–1650 cm^{-1}

2.3. Spectra recorded for intensities and halfwidth analysis

This task unlike to the ro-vibrational analysis requires simulation of the line profiles. As it is always possible to determine and calculate line shape of isolate line with greater accuracy than for a group of close lines, one must choose – for the analysis – the spectral region where not too many transitions are located. The second requirement is that the absorption of the line should not be excessive (*i.e.*, lines should not be saturated). At the same time in order to determine self-broadening coefficients, one has to record quite a number of spectra under various pressures. In case if the band chosen is too strong, increasing the pressure will lead to saturation of the lines, so this region will be unsuitable for analysis. Because of the reasons above, we chose one-pass cell of 23 cm length; spectra were recorded in the region

of $1450\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, where $2\nu_7$ and ν_2 bands are located. Table 2.2 presents the experimental conditions.

Table 2.2: Experimental conditions of the recorded spectra of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

Spectrum number	Range, cm^{-1}	Resolution, cm^{-1}	Num. of scans	Opt. path length, m	Apert., mm	Temp., K	Pressure, Pa
VII	1450–1650	0.0025	350	0.23	1.3	296 ± 0.5	1000
VIII	1450–1650	0.0025	400	0.23	1.3	296 ± 0.5	3333
IX	1450–1650	0.0025	400	0.23	1.3	296 ± 0.5	6666
X	1450–1650	0.0025	300	0.23	1.3	296 ± 0.5	10000

Figure 2.7 depicts dependence of the line shape on pressure for the lines of $2\nu_7$ band. In Figure 2.8 spectra VII and X are given (the weakest and the strongest, respectively).

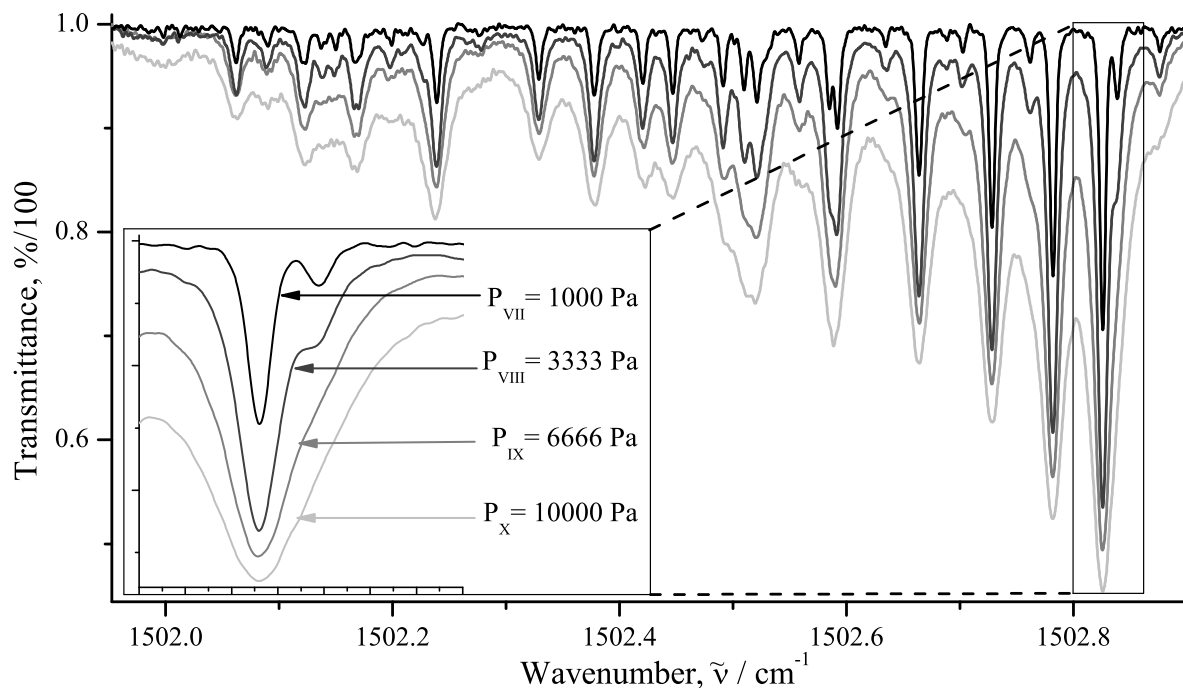


Figure 2.7: Part of the spectra VII–X in the region of Q -branch of $2\nu_7$ for various pressures

One can see that the recorded lines under higher pressure are wider, and that the resolution of the spectra decreases. It is clearly seen that pair of the lines in the left part of Figure 2.8 recorded under 1000 Pa is resolved and the same pair at 10000 Pa turns into one wide line. The lines located in the range of 1485.15 to 1485.45 cm^{-1} at low pressure can be treated as well separated. But increasing the pressure leads to failure: now these lines has to be described as a group. This provides

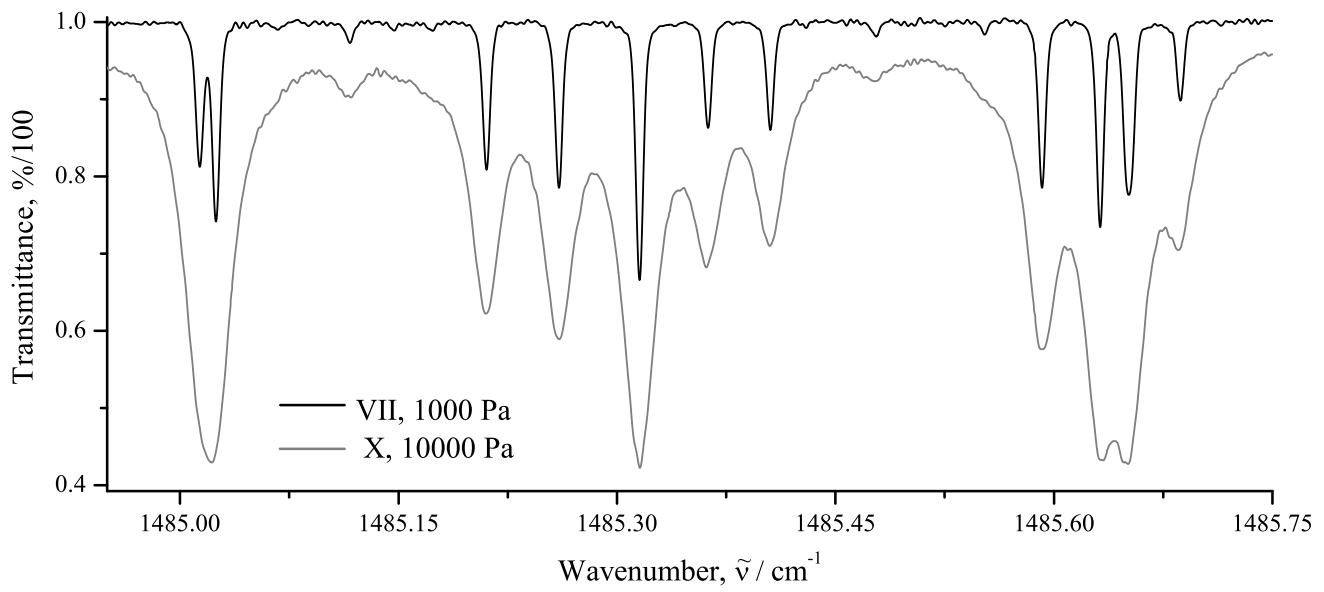


Figure 2.8: Part of the spectra VII and X in the region of P -branch of $2\nu_7$ for 1000 and 10000 Pa difficulties for the measuring of true intensities and halfwidths. Here we suppose two lines to be well separated if the distance between their centers is ca. 0.1 cm^{-1} .

Chapter 3. Theoretical analysis of the spectra

This chapter is devoted to the theoretical analysis of all the spectra recorded and described in Chapter 2. As it was mentioned above, these spectra were used for two correlated but different problems: the first one related to line positions and energies, the second – to the intensities and halfwidths analysis. The first problem, which means assignment of spectra and calculations of the energies for all observed transitions, was solved using spectra I–VI (see Table 2.1). The second problem, related to the absorption characteristics of the molecule, requires line shape analysis and for its solution we used spectra VII–X recorded in a short cell under various pressures.

For convenience, this chapter is subdivided into sections, corresponding to spectral regions studied. Inside of these sections we made subsections, again divided for the current task: assignment, calculations, fitting, *etc.*

3.1. 1300–1450 cm^{-1} spectral region

To verify adequacy of the model, the first task of the thesis work was to investigate the 1300–1450 cm^{-1} spectral region. There is a strong fundamental ν_{12} located here as well as a very weak overtone $2\nu_{10}$ (see Figure 2.6). Besides of that, preliminary analysis and data of Hegelund [40] showed that for the complete analysis one has to take into account vibrational states ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) and ($\nu_7 = 2$) as well. The first one corresponds to the forbidden in absorption $\nu_7 + \nu_{10}$ band, located in the far *R*-branch of ν_{12} band, while the second is the overtone $2\nu_7$. Both of the latter states are considered as «dark» states, *i.e.* we do not use transitions assigned to these bands in inverse spectroscopic problem. It should be also pointed out, that choice was based on the fact that this region contains less interacting vibrational states than all others. To compare, there are six interacting states in the region of 600–1300 cm^{-1} (see Figure 2.2), and if to look further in wavenumbers, the density

of the states increases drastically. Another point is that this region was studied at last and it gave us a possibility to compare quality of our experiment, number of lines observed as well as maximum values of the rotational quantum numbers J and K_a for assigned transitions with [40].

3.1.1. Assignment of the spectra. Calculations of ground vibrational state parameters

Assignment of transitions was made with the Ground State Combination Differences (GSCD) method (spectra IV, V and VI were used, see Table 2.1). Rotational energies of the ground vibrational state have been calculated with the parameters from [39]. As the result of assignment, more than 1960 transitions with the maximum values of upper quantum numbers $J^{max.} = 48$ and $K_a^{max.} = 20$ have been assigned to the ν_{12} band. Additionally, because of the high resolution and very well signal-to-noise ratio, we were able to assign more than 320 transitions with $J^{max} = 24$ and $K_a^{max} = 7$ to the very weak band $2\nu_{10}$ which never have been assigned in the previous studies. For comparison, an about 1.5 times lesser number of transitions (1426 transitions, with $J^{max.} = 40$ and $K_a^{max.} = 19$) was assigned to the ν_{12} band in [39]. As was mentioned above, information about assigned transitions of the $2\nu_{10}$ band is absent in the literature up to the present.

Correctness of assignments was controlled by the construction of corresponding «experimental» GSCD which were based on the data from [39] and [36]). For not very high values of quantum numbers J and K_a the values of «experimental» and calculated GSCD were close to each other. Table 3.1 illustrates these combination differences for the high values of J .

In the first column there are combination differences, in the second one there «experimental» combination differences of the corresponding rotational levels. Fourth and fifth columns show differences between experimental and calculated ground state combination differences obtained with Hirota's [36] and Hegelund's [39] parameters, respectively. With increasing of quantum numbers, differences grow

Table 3.1: Some infrared ground state combination differences of CH₂=CD₂ (in cm⁻¹)

Comb. differences				$\nu_{\text{exp.}}$	$\Delta \times 10^4$	$\Delta \times 10^4$ [36]	$\Delta \times 10^4$ [39]
1				2	3	4	5
34	0	34	– 32 0 32	91.78259	2.7	–9.0	–4.7
35	0	35	– 33 0 33	94.47046	1.7	–12.0	–7.9
36	0	36	– 34 0 34	97.15736	–0.1	–15.0	–11.4
37	0	37	– 35 0 35	99.84363	1.1	–14.7	–11.8
38	0	38	– 36 0 36	102.52871	0.8	–16.2	–14.2
39	0	39	– 37 0 37	105.21280	0.8	–17.4	–16.4
40	0	40	– 38 0 38	107.89604	2.7	–16.6	–16.8
41	0	41	– 39 0 39	110.57780	1.2	–19.6	–21.5
42	0	42	– 40 0 40	113.25865	1.4	–20.7	–24.4
43	0	43	– 41 0 41	115.93819	–0.1	–23.5	–29.3
44	0	44	– 42 0 42	118.61679	0.7	–24.0	–32.3
45	0	45	– 43 0 43	121.29431	2.6	–23.4	–34.6
46	0	46	– 44 0 44	123.97021	0.6	–26.8	–41.2
47	0	47	– 45 0 45	126.64497	–0.4	–29.1	–47.2
48	0	48	– 46 0 46	129.31869	1.0	–29.0	–51.3

significantly (it is explainably, if to take into account shorter series in quantum number J in [39, 40]). This fact gave us possibility to improve the quality of the ground vibrational state parameters and produce more correct values of the ground state rotational energies (in the third column one can see the results obtained with a new set of parameters).

Because the band $2\nu_{10}$ is very weak, we used only experimental line positions of the band ν_{12} for solving the problem (additionally, to make the result more correct, we used also GSCD obtained from preliminary analyzed fundamental bands $\nu_7(B_2)$ and $\nu_8(B_2)$ – it is important because of the different symmetry of these bands and, consequently, different selection rules). In general, more than 2500 «experimental» GSCD were constructed ($J^{\text{max.}} = 48$, $K_a^{\text{max.}} = 19$, $0 \leq \Delta J \leq 2$ and $0 \leq \Delta K_a \leq 2$ for the involved experimental transitions) and used then in the weighted fit procedure with Hamiltonian (1.45) (the weights have been taken proportional to the values $(1/\Delta)^2$, where Δ are the experimental uncertainties in the upper energy values) for determination of corresponding rotational and centrifugal distortion parameters of the ground vibrational state. In this case, we did not use the whole set of derived «experimental» GSCD in the fit. Only those which have been obtained from pairs of unblended and nonsaturated transitions of relatively high intensities (271 of such GSCD) were used. The 17 microwave transitions from [36] were added also and used

in the fit.

In Table 3.2 ground state parameters are given. Second and third columns represents parameters from [36] and [39], respectively. In the fourth column we give our parameters calculated according to the procedure described above. Values in parentheses are 1σ standard errors.

Table 3.2: Spectroscopic parameters of the ground vibrational state of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (in cm^{-1})

Parameter	From [36]	From [39]	This work
1	2	3	4
A	3.25214(5)	3.2521341(21)	3.2521275(16)
B	0.85643449(80)	0.8564346(9)	0.856434612(32)
C	0.67609409(80)	0.6760956(24)	0.676094350(29)
$\Delta_K \times 10^4$	0.4083	0.40606(11)	0.406308(96)
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0.06401(90)	0.06473(6)	0.064568(35)
$\Delta_J \times 10^4$	0.01092(19)	0.010967(15)	0.0109715(32)
$\delta_K \times 10^4$	0.0687(20)	0.06856(5)	0.069199(61)
$\delta_J \times 10^4$	0.00263(2)	0.0026213(19)	0.00262819(77)
$H_K \times 10^8$	—	0.2054(20)	0.2024(20)
$H_{KJ} \times 10^8$	—	-0.0067(13)	0.547(88)
$H_{JK} \times 10^8$	—	0.0045(8)	—
$H_J \times 10^8$	—	0.00025(8)	0.000050(14)
$h_K \times 10^8$	—	—	-0.1258(51)

Analysis of Table 3.2 shows close values of rotational constants A , B and C as well as quartic centrifugal distortion parameters, Δ and δ , between results of [36], [39] and our work. One can see sextic (H) parameters to be significantly different from ones derived by Hegelund [39]; parameter H_{JK} is absent in the new set, instead of it we used h_K to refine K_a -dependence. At the same time our new set of ground state parameters allows one to reproduce initial FTIR ground state combination differences. The *rms* deviation of the 271 used GSCD obtained from our experimental data, being calculated with the parameters from [39] and [36] is $4.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ and $116.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, respectively. The *rms* deviation, being calculated with our set of parameters from column 4 of Table 3.2, is decreased down to $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Besides of that we made direct comparison between IR and microwave data. In Table 3.3 there are 17 microwave transitions, published by Hirota [36].

In the second column one can see experimental microwave energies of corresponding transitions. Third column of the Table 3.3 represents deviations of

Table 3.3: Microwave transitions of the CH₂=CD₂ molecule (in MHz)

Transition					ν_{exp}	Δ	Δ (from [36])	Δ (from [39])
1					2	3	4	5
1	0	1	←	0 0 0	45 943.928	-0.002	0.008	-0.039
2	0	2	←	1 0 1	91 533.381	0.005	0.024	-0.072
2	1	2	←	1 1 1	86 480.818	-0.095	-0.077	-0.199
3	0	3	←	2 0 2	136 659.633	-0.022	-0.005	-0.147
3	1	3	←	2 1 2	129 541.208	-0.005	0.017	-0.158
3	1	2	←	2 1 1	145 746.403	-0.019	-0.024	-0.087
3	2	2	←	2 2 1	137 824.016	0.026	0.005	-0.075
3	2	1	←	2 2 0	138 993.053	0.079	0.062	-0.006
4	0	4	←	3 0 3	180 882.216	0.005	0.011	-0.174
4	1	4	←	3 1 3	172 399.023	0.000	0.014	-0.203
4	2	3	←	3 2 2	183 533.569	-0.001	-0.041	-0.134
8	2	6	←	8 2 7	53 090.598	-0.008	0.004	0.320
9	2	7	←	9 2 8	78 305.078	-0.008	0.005	0.395
10	2	8	←	10 2 9	109 211.211	-0.012	-0.005	0.438
13	3	10	←	13 3 11	62 937.912	-0.009	-0.014	-0.231
14	3	11	←	14 3 12	89 944.923	0.012	0.011	-0.448
15	3	12	←	15 3 13	123 173.558	0.008	-0.001	-0.807
d_{rms}						0.031	0.028	0.302

the energies calculated with new set of parameters, fourth column is for Hirota's results [36] and the last one – the same calculated with Hegelund's parameters [39]. In the last line there are *rms* deviations for all three sets. Initial energies are reproduced by our new set of parameters with the *rms* deviation of 0.031 MHz, that is comparable with the quality of reproduction of the MW data with the parameters from [36].

All written above proves that the rotational structure of the ground vibrational state is calculated with a high accuracy and consequently, assignment, even for high values of quantum numbers J and K_a , is made in a correct way. This provides us the possibility to go to the second step, namely, to calculate the rotational structure of the excited vibrational states and, further, to solve the inverse spectroscopic problem in order to obtain parameters of the ro-vibrational Hamiltonian.

3.1.2. Isotopic substitution theory. Calculation of the parameters of CH₂=CD₂

In order to have possibility to estimate spectroscopic parameters in the absence of experimental info (*i.e.*, to predict initial values of the parameters and then

refine them step by step using experimental data), we calculate transformation coefficients of the main modification, C₂H₄ (see [71]). In Table 3.4 there are numerical (approximate) values of these quantities:

Table 3.4: Transformation coefficients of the C₂H₄ molecule (taken from [71])

$N\alpha/\lambda$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$1x$	$-\frac{24}{100}$	$\frac{17}{100}$	$\frac{40}{100}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{8}$	$\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$-\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$2x$	$-\frac{24}{100}$	$\frac{17}{100}$	$\frac{40}{100}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{8}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$-\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$3x$	$\frac{24}{100}$	$-\frac{17}{100}$	$-\frac{40}{100}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{8}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$-\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$4x$	$\frac{24}{100}$	$-\frac{17}{100}$	$-\frac{40}{100}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{8}$	$\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$-\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$5x$	$\frac{14\sqrt{2}}{100}$	$-\frac{\sqrt{1222}}{60}$	$\frac{15\sqrt{6}}{100}$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25\sqrt{14}}{777}$	$-\frac{23\sqrt{7}}{273}$
$6x$	$-\frac{14\sqrt{2}}{100}$	$\frac{\sqrt{1222}}{60}$	$-\frac{15\sqrt{6}}{100}$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25\sqrt{14}}{777}$	$-\frac{23\sqrt{7}}{273}$
$1y$	$-\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$-\frac{17}{75}$	$-\frac{3}{20}$	0	$\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$-\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$-\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$-\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$2y$	$\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$\frac{17}{75}$	$\frac{3}{20}$	0	$\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$-\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$3y$	$\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$\frac{17}{75}$	$\frac{3}{20}$	0	$-\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$-\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$-\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$4y$	$-\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$-\frac{17}{75}$	$-\frac{3}{20}$	0	$-\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$5y$	0	0	0	0	$-\frac{4\sqrt{3}}{27}$	$\frac{5\sqrt{3}}{21}$	0	0	$\frac{13\sqrt{21}}{252}$	$\frac{4\sqrt{21}}{147}$	0	0
$6y$	0	0	0	0	$\frac{4\sqrt{3}}{27}$	$-\frac{5\sqrt{3}}{21}$	0	0	$\frac{13\sqrt{21}}{252}$	$\frac{4\sqrt{21}}{147}$	0	0
$1z$	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$-\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$2z$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$-\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$3z$	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$4z$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$5z$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{14}}{14}$	$\frac{11\sqrt{2}}{37}$	0	0	0	0
$6z$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{14}}{14}$	$-\frac{11\sqrt{2}}{37}$	0	0	0	0

In the first column of Table 3.4 the numbers of atoms are indicated (N) together with corresponding coordinates x , y , z (α). Numbers in column titles are numbers of vibrational modes (see Section 1.4).

Calculations of parameters on the base of the transformation coefficients obtained were tested on ethylene isotopologues with isotopic substitution of carbon-12 to carbon-13 (see [72, 73]). As we wanted to estimate vibrational energies and the main resonance interaction parameters, we calculated transformation coefficients for the CH₂=CD₂ according to formula (1.50). The results are shown in Table 3.5 (rounded to third decimal).

Using these l -parameters one can estimate numerical values of the band centers and main resonance interaction parameters (both Fermi and Coriolis). Here in Table 3.6 we give these values only for the current spectral range (1300–1450 cm⁻¹).

Table 3.5: Transformation coefficients of the C₂H₄ molecule

$N\alpha$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1x	-0.348	0.217	-0.107	0	0.024	0.473	0	0	-0.355	0.338	0.010	-0.536
2x	-0.348	0.217	-0.107	0	-0.024	-0.473	0	0	0.355	-0.338	0.010	-0.536
3x	0.004	0.048	0.563	0	0.326	-0.277	0	0	-0.012	0.497	0.337	0
4x	0.004	0.048	0.563	0	-0.326	0.277	0	0	0.012	-0.497	0.337	0
5x	0.231	-0.653	-0.301	0	0	0	0	0	0	0	0.107	-0.137
6x	-0.033	0.488	-0.099	0	0	0	0	0	0	0	-0.390	0.447
1y	-0.593	-0.266	0.008	0	-0.017	-0.155	0	0	-0.565	-0.229	0.033	0.276
2y	0.593	0.266	-0.008	0	-0.017	-0.155	0	0	-0.565	-0.229	-0.033	-0.276
3y	0.005	0.218	-0.349	0	0.537	-0.022	0	0	-0.002	-0.191	0.551	0.165
4y	-0.005	-0.218	0.349	0	0.537	-0.022	0	0	-0.002	-0.191	-0.551	-0.165
5y	0	0	0	0	0.025	0.468	0	0	0.329	-0.024	0	0
6y	0	0	0	0	-0.456	-0.360	0	0	0	0.313	0	0
1z	0	0	0	-0.577	0	0	0.057	0.612	0	0	0	0
2z	0	0	0	0.577	0	0	0.057	0.612	0	0	0	0
3z	0	0	0	-0.408	0	0	0.543	0.051	0	0	0	0
4z	0	0	0	0.408	0	0	0.543	0.051	0	0	0	0
5z	0	0	0	0	0	0	0.142	-0.487	0	0	0	0
6z	0	0	0	0	0	0	-0.619	0.091	0	0	0	0

Table 3.6: Some parameters of the CH₂=CD₂ molecule, calculated on the basis of Isotopic Substitution Theory

Band	Center, cm ⁻¹	$v, v' F_0$		$v, v' C_1$	
		v, v'	Value in cm ⁻¹	v, v'	Value in cm ⁻¹
$2\nu_{10}$	1374.2	$(v_{10} = 2), (v'_{12} = 1)$	2.8	$(v_{10} = 2), (v'_7 = v'_{10} = 1)$	4.6
ν_{12}	1384.5	$(v_{10} = 2), (v'_7 = 2)$	0.7	$(v_{12} = 1), (v'_7 = v'_{10} = 1)$	-0.5
$\nu_7 + \nu_{10}$	1437.6	$(v_{12} = 1), (v'_7 = 2)$	-0.4	$(v_7 = 2), (v'_7 = v'_{10} = 1)$	-4.6
$2\nu_7$	1499.0	—	—	—	—

3.1.3. Ro-vibrational analysis. Inverse spectroscopic problem

As it was indicated above, the new set of ground state parameters was then used for the calculation of ground state rotational energies which, in turn, were used in the assignment of more than 2280 transitions of the $(v_{12} = 1, A_1)$ and $(v_{10} = 2, A_1)$ bands. From these transitions we obtained 1139 upper ro-vibrational energies which were then used as input data in a weighted least square fit in order to determine rotational, centrifugal distortion, and resonance interaction parameters of the states $(v_{12} = 1, A_1)$ and $(v_{10} = 2, A_1)$. Upper energy values obtained on the base of our FTIR experimental data have been taken with the weights, proportional to $1/\Delta$ (here Δ is a statistical confidence interval for the upper energy value obtained from some transitions). If the energy of the upper state was obtained from a single transition, it was used with the weight equal to zero. As was discussed above, the vibrational states $(v_7 = v_{10} = 1, A_2)$ and $(v_7 = 2, A_1)$ have been also taken into account in the fit procedure. The initial values of all rotational and centrifugal

distortion parameters of diagonal blocks (see (1.45)) were taken to be equal to the values of corresponding parameters of the ground vibrational state. Non-diagonal Fermi and Coriolis blocks were taken in the form of (1.43) and (1.44), respectively. The initial values of the vibrational energies and of the main Fermi and Coriolis interaction parameters were estimated by methods of Isotopic Substitution Theory and are shown in Table 3.6.

The following remark should be made here: in accordance with the general vibration-rotation theory (see, *e.g.*, [43]), diagonal block parameters can differ from corresponding parameters of the ground vibrational state no more than a few percent. Following to that statement, we varied only band centers and rotational parameters at the first step of the analysis. To achieve a satisfactory correspondence between theoretical and experimental results, the number of varied resonance interaction parameters was larger than usually used in analogous fits. At the second step, we added only a few higher order centrifugal distortion parameters to the fit procedure and reduced the number of resonance interaction parameters. In this case, if a value of varied centrifugal distortion parameter was less or even was comparable with its 1σ statistical confidence interval, such parameter was constrained to the value of the corresponding parameter of the ground vibrational state.

As a result, a set of the 59 fitted parameters was obtained from the fit. Parameters of the diagonal block are given in even columns of Table 3.7 (values in parentheses are 1σ standard errors). For clarity, we add parameters obtained by Hegelund [40] for the same vibrational states (odd columns) and parameters of ground state (columns 2 and 3). If one compares the values of parameters of the same name in odd and even columns, one can see that the values of some of the Hegelund's parameters can be different for different vibrational states (in some cases, even the sign of a parameter is changed). This means, that the set of parameters of the present work is physically more suitable.

Resonance interaction parameters are shown in Table 3.8. Numbering of parameters (two numbers separated by comma) is as follows: $|1\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$,

Table 3.7: Spectroscopic parameters of the ($v_{10}=2$), ($v_{12}=1$), ($v_7 = v_{10} = 1$) and ($v_7 = 2$) vibrational states of CH₂=CD₂ (in cm⁻¹)

Parameter	(000) ^{a)}	(000) ^{b)}	($v_{10} = 2$) ^{c)}	($v_{10} = 2$) ^{d)}	($v_{12} = 1$) ^{c)}	($v_{12} = 1$) ^{d)}
1	2	3	4	5	6	7
E	—	—	1372.0191(552)	1373.32	1383.4185(450)	1382.472
A	3.2521275	3.2521341	3.34160(518)	3.2802	3.27208(255)	3.26822
B	0.856434612	0.8564346	0.8383047(901)	0.83585	0.8572170(816)	0.857966
C	0.676094350	0.6760956	0.6736298(177)	0.67233	0.6748192(135)	0.674668
$\Delta_K \times 10^4$	0.406308	0.40606	0.406308	0.40606	0.3760(267)	0.466
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0.064568	0.06473	0.064568	0.06473	0.06954(309)	0.0502
$\Delta_J \times 10^4$	0.0109715	0.010967	0.009291(107)	0.010967	0.010708(105)	0.01115
$\delta_K \times 10^4$	0.069199	0.06856	0.069199	0.06856	0.069199	0.0807
$\delta_J \times 10^4$	0.00262819	0.0026213	0.00262819	0.0026213	0.0024559(505)	0.002792
$H_K \times 10^8$	0.2024	0.2054	0.2024	0.2054	0.2024	0.48
$H_{KJ} \times 10^8$	0.547	-0.0067	0.547	-0.0067	0.547	-0.061
$H_{JK} \times 10^8$	—	0.0045	—	0.0045	—	-0.0174
$H_J \times 10^8$	0.000050	0.00025	0.000050	0.00025	0.000050	-0.00053
$h_K \times 10^8$	-0.1258	—	-0.1258	—	-0.1258	—
$h_J \times 10^8$	—	—	—	—	-0.000594(109)	—

Parameter	(000) ^{a)}	(000) ^{b)}	($v_7 = v_{10} = 1$) ^{c)}	($v_7 = v_{10} = 1$) ^{d)}	($v_7 = 2$) ^{c)}	($v_7 = 2$) ^{d)}
1	2	3	8	9	10	11
E	—	—	1438.5810(175)	1438.00	1499.3854(282)	1499.410
A	3.2521275	3.2521341	3.20810(228)	3.219	3.15459(486)	3.2427
B	0.856434612	0.8564346	0.842107(219)	0.84061	0.8479482(432)	0.8564346
C	0.676094350	0.6760956	0.6756191(490)	0.67709	0.6780001(557)	0.6760956
$\Delta_K \times 10^4$	0.406308	0.40606	0.406308	0.40606	0.406308	1.141
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0.064568	0.06473	0.064568	0.06473	0.064568	0.06473
$\Delta_J \times 10^4$	0.0109715	0.010967	0.0109715	0.010967	0.0109715	0.010967
$\delta_K \times 10^4$	0.069199	0.06856	0.069199	0.06856	0.069199	0.06856
$\delta_J \times 10^4$	0.00262819	0.0026213	0.00262819	0.0026213	0.00262819	0.0026213
$H_K \times 10^8$	0.2024	0.2054	0.2024	0.2054	0.2024	0.2054
$H_{KJ} \times 10^8$	0.547	-0.0067	0.547	-0.0067	0.547	-0.0067
$H_{JK} \times 10^8$	—	0.0045	—	0.0045	—	0.0045
$H_J \times 10^8$	0.000050	0.00025	0.000050	0.00025	0.000050	0.00025
$h_K \times 10^8$	-0.1258	—	-0.1258	—	-0.1258	—
$h_J \times 10^8$	—	—	—	—	—	—

^{a)} ground state parameters, see Table 3.2

^{b)} ground state parameters from [40]

^{c)} parameters calculated in this work

^{d)} parameters from [40]

$|2\rangle = (v_{12} = 1, A_1)$, $|3\rangle = (v_7 = 2, A_1)$ and $|4\rangle = (v_7 = v_{10} = 1, A_2)$ (here we also mention the symmetry for each state). 38 resonance interaction parameters were determined in total.

Table 3.8: Resonance interaction parameters for the ($v_{10}=2$), ($v_{12}=1$), ($v_7 = v_{10} = 1$) and ($v_7 = 2$) vibrational states of CH₂=CD₂ (in cm⁻¹)

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
${}^{1,2}F_0$	2.504(326)	${}^{1,2}F_K \times 10^2$	9.0256(319)	${}^{1,2}F_J \times 10^2$	0.1826(100)
${}^{1,2}F_{KK} \times 10^5$	4.214(282)	${}^{1,2}F_{JJ} \times 10^5$	0.02296(258)	${}^{1,2}F_{xy} \times 10^2$	-0.1717(102)
${}^{1,2}F_{Jxy} \times 10^6$	0.2537(246)	${}^{1,2}F_{JJJxy} \times 10^{13}$	0.1692(178)	—	—
${}^{2,3}F_K \times 10^2$	-9.8799(963)	${}^{2,3}F_{KKxy} \times 10^7$	-0.7252(458)	${}^{2,3}F_{KKKxy} \times 10^{10}$	2.170(129)
${}^{2,3}F_{KKJxy} \times 10^{10}$	0.18773(898)	—	—	—	—
${}^{1,4}C^1$	4.3456(376)	${}^{1,4}C_K^1 \times 10^2$	-0.13920(443)	${}^{1,4}C_{KK}^1 \times 10^6$	-0.81797(696)
${}^{1,4}C_K^2 \times 10^4$	0.3253(109)	${}^{1,4}C_J^2 \times 10^4$	0.02962(159)	${}^{1,4}C_{JJ}^2 \times 10^8$	-0.2290(185)
${}^{1,4}C_{JJJ}^2 \times 10^{12}$	0.5890(601)	${}^{1,4}C^3 \times 10^4$	0.879(158)	${}^{1,4}C_J^3 \times 10^7$	-0.7625(495)
${}^{2,4}C^1$	-0.7384(700)	${}^{2,4}C_K^1 \times 10^2$	0.01501(511)	${}^{2,4}C_J^1 \times 10^2$	0.011344(682)
${}^{2,4}C^2 \times 10^2$	-0.3906(120)	${}^{2,4}C_K^2 \times 10^5$	0.3443(271)	${}^{2,4}C_{JJ}^2 \times 10^9$	0.1130(117)
${}^{2,4}C_{KKK}^2 \times 10^9$	0.11103(656)	${}^{2,4}C_{JJJ}^2 \times 10^{13}$	-0.4162(604)	${}^{2,4}C^3 \times 10^4$	1.0542(392)
${}^{3,4}C^1$	-4.4142(352)	${}^{3,4}C_J^1 \times 10^2$	0.01233(181)	${}^{3,4}C_{KK}^1 \times 10^6$	2.823210(682)
${}^{3,4}C_{KJ}^1 \times 10^6$	-0.8660(566)	${}^{3,4}C_{JJ}^1 \times 10^6$	0.19714(748)	${}^{3,4}C^2 \times 10^2$	-0.1118(160)
${}^{3,4}C_K^2 \times 10^4$	0.3801(199)	${}^{3,4}C_{KK}^2 \times 10^7$	-0.660(129)	—	—

Parameter ${}^{1,2}F_0$ couples blocks of ($v_{10}=2$) and ($v_{12}=1$) vibrational states. It is quite large and acts on the shift of vibrational energies (anharmonic resonance). Interaction between ($v_{10}=2$) and ($v_7=2$) seems to be negligible in first order, as well as interaction between ($v_{12}=1$) and ($v_7=2$): the largest parameter obtained is F_J (parameter of second order). Here we have to emphasize that all totally symmetric states are in strong coupling with ($v_7 = v_{10} = 1$) forbidden state as main Coriolis parameters are relatively large and point out on the presence of strong accidental resonances between these states.

Obtained parameters reproduce the initial ro-vibrational energies of the states ($v_{12} = 1, A_1$) and ($v_{10} = 2, A_1$) with the *rms*-deviation equal to $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ and $2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, respectively (in this case, only upper energies obtained from unblended and nonsaturated transitions of relatively high intensities have been taken into account).

Results presented in the section were published in *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* [74].

3.2. 600—1300 cm^{-1} spectral region

As it was mentioned in the previous section, there are six strongly interacting bands in the studied region: ν_{10} , ν_7 , ν_4 , ν_8 , ν_3 and ν_6 . Spectra I–III (see Table 2.1) were used for assignment. Figure 3.1 represents scheme of the vibration states (symmetry and band type are indicated at the bottom of the picture). Names of the bands are printed in bold (*e.g.*, ν_3), ket-vectors (*e.g.*, $|1\rangle$) are related to the numbering of the state in ro-vibrational Hamiltonian. Besides of that all the relevant resonance interactions are indicated: Coriolis $\zeta_{\lambda,\mu}^\alpha$, where $\alpha = x, y, z$, and pair λ, μ corresponds to the numbering of the states, and Fermi $F_{\lambda,\mu}$.

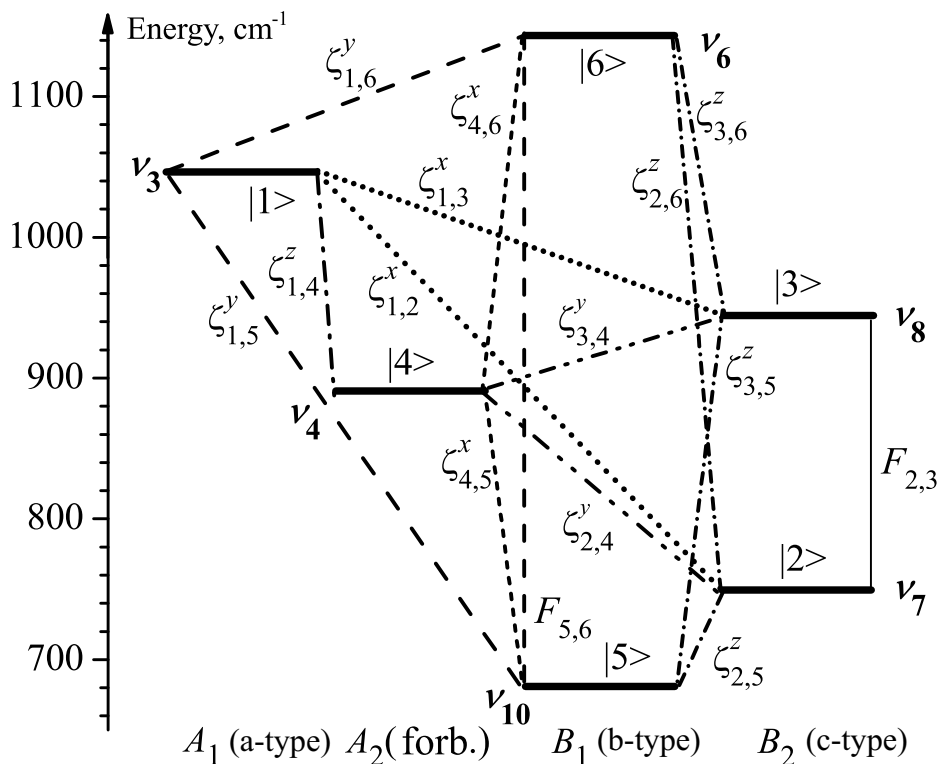


Figure 3.1: The vibrational energy levels of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

3.2.1. Assignment of the spectra

Assignment of transitions was made on the basis of the GSCD method. In this case, the ground state rotational energies have been calculated with the parameters, obtained in Section 3.1 (see Table 3.2, column 2). As the result of assignment, about 1450, 3170, 3980, 1500 and 1900 transitions with the values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 31/20, 46/18, 50/26, 44/20 and 42/21, respectively, were assigned to the bands ν_{10} , ν_7 , ν_8 , ν_3 and ν_6 , respectively. To compare, the number of transitions is two times more than in the preceding paper, [39], and maximum values of the quantum numbers J^{max} and K_a^{max} therein do not exceed 40 and 18, respectively. Moreover, the presence of strong resonance interactions between the states ($\nu_4 = 1$) and ($\nu_8 = 1$) allowed us to assign without doubt 186 transitions to the weak band ν_4 for the first time. It is important, that the validity of the assignment be confirmed by the presence of ground state combination differences for all transitions. We also calculated extent of borrowing of intensity by the lines of the ν_4 band from the lines of the ν_8 band, which can be estimated on the basis

of an analysis of mixing coefficients in the wave-functions of ro-vibrational states:

$$[J K_a K_c](v_4 = 1) = \sum_K C_{JK}^4 |v_4 = 1\rangle |JK\rangle + \sum_K C_{JK}^8 |v_8 = 1\rangle |JK\rangle, \quad (3.1)$$

where in the lhs ro-vibrational level of ($v_4 = 1$) is indicated and in the rhs there is an expansion in rotational $|JK\rangle$ and vibrational $|v_i = 1\rangle$ ($i=1, 8$) wavefunctions. C^4 and C^8 are mixing coefficients presented in Table 3.9.

Table 3.9: Mixing coefficients of ($v_4 = 1$) and ($v_8 = 1$) vibrational states of CH₂=CD₂

J	K_a	K_c	E	C^8	C^4	J	K_a	K_c	E	C^8	C^4	J	K_a	K_c	E	C^8	C^4
14	11	d ^a	1345.5229	0.97	0.03	21	11	d	1539.7987	0.57	0.43	29	11	d	1853.6121	0.88	0.12
15	11	d	1368.6580	0.96	0.04	22	11	d	1573.6563	0.59	0.41	30	11	d	1899.8134	0.89	0.11
16	11	d	1393.3371	0.95	0.05	23	11	d	1609.0300	0.72	0.28	31	11	d	1947.5772	0.91	0.09
17	11	d	1419.5603	0.93	0.07	24	11	d	1645.9313	0.78	0.22	32	11	d	1996.9057	0.94	0.06
18	11	d	1447.3241	0.89	0.11	25	11	d	1684.3696	0.82	0.18	33	11	d	2047.8034	0.96	0.04
19	11	d	1476.6246	0.82	0.18	26	11	d	1724.3526	0.84	0.16	25	5	21	1457.7041	0.69	0.31
20	11	d	1507.4530	0.72	0.28	27	11	d	1765.8846	0.86	0.14	—	—	—	—	—	—

^a Symbol d denotes pair of K_c : $K_c = J - K_a$ and $K_c = J - K_a + 1$

3.2.2. Inverse spectroscopic problem

From 12200 experimentally derived line positions we obtained 3920 upper ro-vibrational energies for the vibrational states ($v_{10} = 1$), ($v_7 = 1$), ($v_4 = 1$), ($v_8 = 1$), ($v_3 = 1$) and ($v_6 = 1$). The energy values obtained from the experimental infrared transitions were then used in the weighted fit of parameters of the effective Hamiltonian. The initial values of the band centers and the main Fermi and Coriolis interaction parameters have been estimated on the basis of Isotopic Substitution Theory (using transformation coefficients listed in Table 3.5). The initial values of the rotational and centrifugal distortion coefficients of all studied vibrational states have been set equal to the values of the corresponding parameters of the ground vibrational state (see Table 3.2, column 2). The solution of the inverse spectroscopic problem was performed according to the procedure described in the previous section. There were 133 parameters used in total: 36 parameters in 6 diagonal blocks and 97 parameters of resonance interactions. Our set of varied parameters reproduces the initial experimental data (3920 upper ro-vibrational energy values; about 12200

experimental transitions) with a $d_{rms} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ which is better than the analogous value in [39] ($9.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for 6308 transitions). Figure 3.2 shows the fit residuals for line positions as a function of the quantum number J as well as statistical informations: number of fitted energy levels and d_{rms} values.

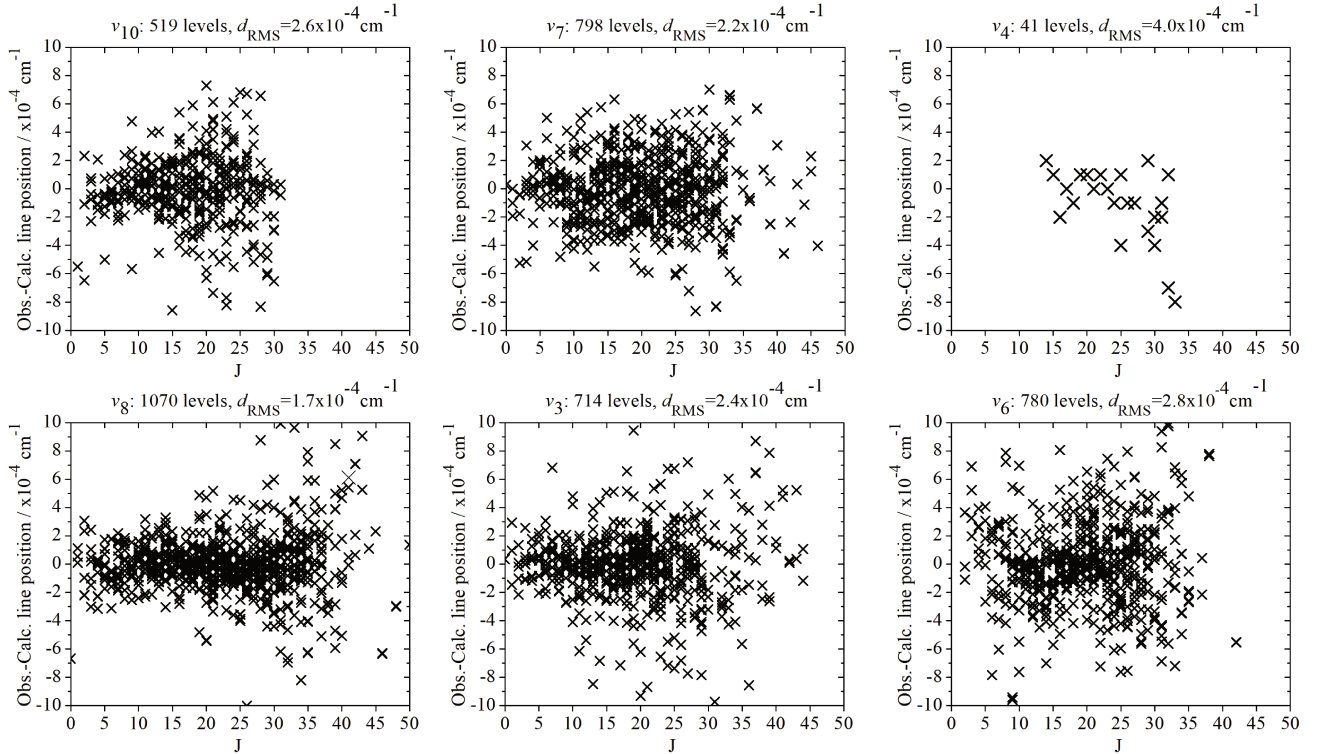


Figure 3.2: Observed – calculated line positions and fit statistics for the ($v_3 = 1$), ($v_7 = 1$), ($v_8 = 1$), ($v_4 = 1$), ($v_{10} = 1$) and ($v_6 = 1$) vibrational states of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Parameters obtained are given in Table 3.10 and Table 3.11. Table 3.10 is organized as follows: columns 1 and 2 of the upper part and the bottom part of the table are repeated in order to compare ground state parameters and parameters of excited states; odd columns (3, 5, 7, 9, 11, 13) are for parameters obtained from the fit (values in parentheses are 1σ standard errors); even columns contain parameters from [39]. It should be reminded that in the frame of the current work we suppose parameters of the diagonal block to differ from corresponding parameters of the ground vibrational state no more than a few percent. At the same time, identical parameters in even columns (from [39]) belonging to the vibrational states ν_3 , ν_6 , ν_7 , ν_8 and ν_{10} strongly differ from each other (for parameters H_J , H_{JK} and H_{KJ} , even the sign is changed). This emphasizes the conclusions that we give in the end

of the previous section.

Table 3.10: Spectroscopic parameters of the $(v_{10}=1)$, $(v_7=1)$, $(v_4=1)$, $(v_8=1)$, $(v_3=1)$ and $(v_6=1)$ vibrational states of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (in cm^{-1})

Parameter	(000) ^{a)}	$\nu_{10}^b)$	$\nu_{10}^c)$	$\nu_7^b)$	$\nu_7^c)$	$\nu_4^b)$	$\nu_4^c)$
1	2	3	4	5	6	7	8
E		684.640950(59)	684.6418	750.567673(32)	750.56743	890.4378(36)	888.71
A	3.2521275	3.2435531(24)	3.263299	3.2687046(19)	3.247939	3.215965(29)	3.2379
B	0.856434612	0.8563392(24)	0.856545	0.85576718(81)	0.8557117	0.855161(19)	0.860153
C	0.676094350	0.6753319(37)	0.674959	0.6775356(17)	0.6775781	0.676866(25)	0.668873
$\Delta_K \times 10^4$	0.406308	0.40143(68)	0.293	0.41324(42)	0.5818	0.406308	0.40606
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0.064568	0.064568	0.0097	0.064568	0.1139	0.064568	0.06473
$\Delta_J \times 10^4$	0.0109715	0.009843(78)	0.01123	0.011774(66)	0.010770	0.0109715	0.010967
$\delta_K \times 10^4$	0.069199	0.069199	0.06856	0.069199	0.0709	0.069199	0.06856
$\delta_J \times 10^4$	0.00262819	0.00262819	0.0026213	0.002514(34)	0.002398	0.00262819	0.0026213
$H_K \times 10^8$	0.2024	0.2024	1.09	0.2024	-0.99	0.2024	0.2054
$H_{KJ} \times 10^8$	0.00547	0.00547	-0.0067	0.00547	0.134	0.00547	-0.0067
$H_{JK} \times 10^8$	—	—	0.0045	—	0.0539	—	0.0045
$H_J \times 10^8$	0.000050	0.000050	0.00025	0.000050	0.00025	0.000050	0.00025
$h_K \times 10^8$	-0.1258	-0.1258	—	-0.1258	—	-0.1258	—

Parameter	(000) ^{a)}	$\nu_8^b)$	$\nu_8^c)$	$\nu_3^b)$	$\nu_3^c)$	$\nu_6^b)$	$\nu_6^c)$
1	2	9	10	11	12	13	14
E		943.405668(27)	943.40593	1029.855466(28)	1029.8560	1142.274186(45)	1142.2742
A	3.2521275	3.22494471(78)	3.237216	3.2671044(14)	3.261844	3.2841008(13)	3.273350
B	0.856434612	0.8521823(11)	0.8520728	0.8578872(17)	0.8580725	0.8569726(11)	0.8569949
C	0.676094350	0.67671366(83)	0.6767220	0.6754484(23)	0.6749199	0.67393609(98)	0.6743671
$\Delta_K \times 10^4$	0.406308	0.406308	0.2761	0.406308	0.5247	0.406308	0.4546
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0.064568	0.06575(55)	0.06091	0.064568	0.0257	0.07709(15)	0.09884
$\Delta_J \times 10^4$	0.0109715	0.010297(66)	0.010938	0.0109715	0.011985	0.011604(55)	0.010788
$\delta_K \times 10^4$	0.069199	0.069199	0.0607	0.069199	0.0883	0.077586(78)	0.0702
$\delta_J \times 10^4$	0.00262819	0.002168(34)	0.002539	0.00262819	0.002466	0.002266(19)	0.003133
$H_K \times 10^8$	0.2024	0.2024	0.338	0.2024	0.2054	0.2024	0.750
$H_{KJ} \times 10^8$	0.00547	0.00547	-0.298	0.00547	0.54	0.00547	-0.551
$H_{JK} \times 10^8$	—	—	0.0173	—	-0.005	—	0.0045
$H_J \times 10^8$	0.000050	0.000050	0.00025	0.000050	0.00025	0.000050	0.00025
$h_K \times 10^8$	-0.1258	-0.1258	—	-0.1258	—	-0.1258	—

a) ground state parameter, see section 3.1

b) parameters calculated in this work

c) parameters from [39]

In Table 3.11 we give resonance interaction parameters between all the studied states. Numbering of parameters (two numbers separated by a comma) is as follows: $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$, $|2\rangle = (v_7 = 1, B_2)$, $|3\rangle = (v_8 = 1, B_2)$, $|4\rangle = (v_4 = 1, A_2)$, $|5\rangle = (v_{10} = 1, B_1)$, and $|6\rangle = (v_6 = 1, B_1)$ (here we also mention the symmetry for each state).

One can see the main resonance interaction parameters, $v, v' C^1$, are presented without confidence intervals. That means, these parameters have not been varied in the fit procedure but have been constrained to the values theoretically estimated on the basis of the isotopic substitution relations. We did it because an attempts to vary the $v, v' C^1$ parameters led to large physically unsuitable changes of their values, but, at the same time, to a negligible improvement of the d_{rms} value.

In this regard, it would be interesting to compare the values of the $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ -constants extracted from the $v, v' C^1$ parameters of the present work with those calculated from *ab initio* methods (see, *e.g.*, [34]). Results of such a comparison are presented in Table 3.12. One can see more than satisfactory correspondence of both sets of data

Table 3.11: Resonance interaction parameters of the $(\nu_3 = 1)$, $(\nu_7 = 1)$, $(\nu_8 = 1)$, $(\nu_4 = 1)$, $(\nu_{10} = 1)$ and $(\nu_6 = 1)$ vibrational states of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (in cm^{-1})

Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value	Parameter	Value
${}^{1,2}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{1,2}$	1.1	${}^{1,2}C^1_K \times 10^3$	-0.1100(35)	${}^{1,2}C^1_J \times 10^4$	-0.3132(86)	${}^{1,2}C^1_{KJ} \times 10^6$	-0.1332(54)
${}^{1,2}C^1_{JJ} \times 10^8$	0.232(22)	${}^{1,2}C^1_{KKJ} \times 10^9$	0.450(21)	${}^{1,2}C^1_{JJJ} \times 10^{10}$	0.330(33)	${}^{1,2}C^2_{JJ} \times 10^2$	-0.2936(86)
${}^{1,2}C^2_J \times 10^5$	-0.923(24)	${}^{1,2}C^2_{KK} \times 10^8$	-0.772(41)	${}^{1,2}C^2_{KJ} \times 10^8$	0.746(36)	${}^{1,2}C^2_{JJ} \times 10^8$	0.2457(86)
${}^{1,3}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{1,3}$	0.1	${}^{1,3}C^1_J \times 10^4$	0.612(44)	${}^{1,3}C^1_{JJ} \times 10^7$	-0.232(10)	${}^{1,3}C^1_{JJJ} \times 10^{11}$	0.732(25)
${}^{1,3}C^2 \times 10^3$	0.8410(77)	${}^{1,3}C^2_J \times 10^5$	0.2999(83)	${}^{1,3}C^2_{KJ} \times 10^8$	0.101(10)	${}^{1,3}C^2_{JJ} \times 10^9$	-0.487(31)
${}^{1,3}C^2_{KJJ} \times 10^{11}$	-0.1118(73)	${}^{2,3}F_{xy} \times 10^2$	0.3148(44)	${}^{2,3}F_{KKxy} \times 10^5$	-0.2213(84)	${}^{2,3}F_{Jxy} \times 10^5$	-0.1121(71)
${}^{2,3}F_J \times 10^2$	0.1948(88)	${}^{2,3}F_{JJxy} \times 10^9$	0.338(23)	${}^{2,3}F_{KKKJxy} \times 10^{11}$	-0.823(27)	${}^{2,3}F_{KKJJxy} \times 10^{12}$	-0.964(52)
${}^{2,3}F_{KJJxy} \times 10^8$	0.401(20)	${}^{1,4}C^1 \equiv (2A\zeta^x)^{1,4}$	-1.6	${}^{1,4}C^1_K \times 10^3$	0.19252(72)	${}^{1,4}C^1_J \times 10^4$	-0.892(19)
${}^{1,4}C^1_{KJJ} \times 10^{10}$	0.917(68)	${}^{1,4}C^2 \times 10^3$	0.7636(95)	${}^{1,4}C^2_K \times 10^5$	-0.1365(85)	${}^{1,4}C^1_{KKK} \times 10^{10}$	-0.831(72)
${}^{2,4}C^1_{KK} \times 10^6$	0.7249(87)	${}^{2,4}C^1_J \times 10^7$	0.1863(54)	${}^{2,4}C^1_{KJJ} \times 10^9$	-0.464(22)	${}^{2,4}C^1_{JJJ} \times 10^{10}$	0.639(49)
${}^{2,4}C^2 \times 10^2$	1.2517(59)	${}^{2,4}C^2_{KJJ} \times 10^8$	-0.534(32)	${}^{2,4}C^2_{JJJ} \times 10^{11}$	0.227(18)	${}^{2,4}C^2_{JJJ} \times 10^{12}$	0.782(44)
${}^{3,4}C^1_K \times 10^4$	0.379(31)	${}^{3,4}C^1_J \times 10^4$	-0.1850(84)	${}^{3,4}C^1_{KK} \times 10^6$	-0.1145(86)	${}^{3,4}C^1_{KJJ} \times 10^7$	-0.346(29)
${}^{3,4}C^1_{JJ} \times 10^8$	-0.125(25)	${}^{3,4}C^1_{KKK} \times 10^9$	-0.334(26)	${}^{3,4}C^2_{KK} \times 10^3$	-0.276(22)	${}^{3,4}C^2_{KKK} \times 10^{11}$	-0.353(20)
${}^{3,4}C^2_{KJJ} \times 10^{12}$	0.755(43)						
${}^{1,5}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{1,5}$	-0.2						
${}^{2,5}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{2,5}$	2.4	${}^{2,5}C^1 \times 10^3$	-0.11402(99)	${}^{2,5}C^1_{KK} \times 10^7$	-0.2016(94)	${}^{2,5}C^1_{JJ} \times 10^7$	0.2151(94)
${}^{2,5}C^1_{JJ} \times 10^7$	0.1095(70)	${}^{2,5}C^1_{JJJ} \times 10^{11}$	-0.947(52)	${}^{2,5}C^2 \times 10^2$	0.7069(81)	${}^{2,5}C^2_{JJ} \times 10^5$	0.5279(85)
${}^{2,5}C^2_{JJ} \times 10^6$	0.6654(84)	${}^{2,5}C^2_{KK} \times 10^7$	-0.196(11)	${}^{2,5}C^2_{KJ} \times 10^8$	-0.765(18)	${}^{2,5}C^2_{KKK} \times 10^{10}$	0.244(49)
${}^{2,5}C^2_{KJJ} \times 10^{10}$	0.349(13)	${}^{2,5}C^2_{KJJ} \times 10^{11}$	0.1008(37)				
${}^{3,5}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{3,5}$	1.4						
${}^{4,5}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{4,5}$	-1.4	${}^{4,5}C^1_K \times 10^3$	0.2105(35)	${}^{4,5}C^1_{KK} \times 10^6$	0.1656(81)	${}^{4,5}C^1_{KJJ} \times 10^8$	-0.1526(44)
${}^{4,5}C^1_{JJ} \times 10^7$	0.367(38)	${}^{4,5}C^1_{KKK} \times 10^9$	0.312(18)	${}^{4,5}C^1_{KJJ} \times 10^9$	0.305(17)	${}^{4,5}C^2 \times 10^1$	-0.3925(15)
${}^{4,5}C^2_{JJ} \times 10^5$	0.8650(89)	${}^{4,5}C^2_{KJ} \times 10^7$	-0.1161(27)	${}^{4,5}C^2_{JJ} \times 10^9$	0.316(94)	${}^{4,5}C^2_{KKK} \times 10^{10}$	0.1493(62)
${}^{4,5}C^2_{KJJ} \times 10^{12}$	0.647(54)						
${}^{1,6}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{1,6}$	-0.4	${}^{1,6}C^1 \times 10^5$	-0.592(31)	${}^{1,6}C^1_{KK} \times 10^7$	-0.780(67)	${}^{1,6}C^1_{KJJ} \times 10^7$	-0.942(27)
${}^{1,6}C^1_{JJ} \times 10^8$	0.309(14)	${}^{1,6}C^2 \times 10^2$	-0.3089(51)	${}^{1,6}C^2_{KJ} \times 10^5$	-0.2170(89)	${}^{1,6}C^2_{JJ} \times 10^5$	0.2931(80)
${}^{2,6}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{2,6}$	1.6	${}^{2,6}C^1_{KJJ} \times 10^7$	0.258(12)	${}^{2,6}C^1_{JJ} \times 10^7$	-0.786(26)	${}^{2,6}C^2_{JJ} \times 10^6$	-0.933(59)
${}^{2,6}C^2_{KJ} \times 10^7$	0.1458(36)	${}^{2,6}C^2_{KJJ} \times 10^{10}$	-0.159(10)				
${}^{3,6}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{3,6}$	-2.7	${}^{3,6}C^1_{KK} \times 10^3$	0.158232(99)	${}^{3,6}C^1_{JJ} \times 10^8$	-0.517(36)	${}^{3,6}C^2 \times 10^3$	0.496(10)
${}^{3,6}C^2 \times 10^6$	0.583(25)	${}^{3,6}C^2_{KJJ} \times 10^{12}$	-0.343(22)	${}^{3,6}C^2_{JJJ} \times 10^{12}$	-0.1078(48)		
${}^{4,6}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{4,6}$	0.6						
${}^{5,6}F_J \times 10^2$	0.5426(95)	${}^{5,6}F_{KJ} \times 10^5$	0.2473(93)	${}^{5,6}F_{xy} \times 10^3$	0.895(84)	${}^{5,6}F_{Jxy} \times 10^6$	-0.951(71)

(here should be additionally noted, that only absolute values are given in [34], so difference of signs doesn't make sense).

Table 3.12: Some Coriolis coefficients $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

α	λ/μ	This work	From [34] ^{a)}	α	λ/μ	This work	From [34] ^{a)}	α	λ/μ	This work	From [34] ^{a)}
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
z	7/10	0.37	0.41	x	4/10	-0.82	0.82	y	4/7	0.0	0.0
z	8/10	0.21	0.19	x	4/6	0.35	0.34	y	4/8	0.0	0.0
z	6/7	-0.25	0.24	x	3/7	0.64	0.63	y	3/10	-0.15	0.19
z	6/8	0.42	0.47	x	3/8	0.06	0.02	y	3/6	-0.30	0.25
z	3/4	-0.25	0.28								

^{a)} there are only absolute values of $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$

Results presented in the section were reported at the HighRus-2015 conference in Tomsk, Russia, [75], HRMS-2015 conference in Dijon, France, [76], and were published in *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* [77].

3.3. «Hot» bands $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$

During the assignment of the spectrum II (see Table 2.1) in the region of 600–1300 cm^{-1} , we found spectral lines which couldn't be assigned to any studied vibrational band. Transitions do not coincide with ground state combination

differences as well as do not comply with the selection rules. Since temperature during the experiment was relatively high (296 K), we put forward a hypothesis that these transitions might be not from the ground, but excited vibrational state ($v_{10}=1$). In order to prove it we calculated ro-vibrational partition function of the molecule and estimated population of this state.

Ro-vibrational partition function can be calculated as follows:

$$Q(T) = \sum_i (2J_i + 1) g_A^i \exp\left(-\frac{hcE_i}{kT}\right), \quad (3.2)$$

where J_i are rotational quantum numbers of i^{th} level; g_A^i is the degeneracy due to nuclear spin of the lower level; E_A^i is an energy of ro-vibrational level; k is the Boltzmann constant and T is the temperature. Statistical weight g_A^i depends on the symmetry of the state and is equal to 15 for even states (*e.g.*, for the transitions from ground state it means that quantum number K_a is even) and to 21 for odd states.

Calculations were made step by step from the ground vibrational state. Energy values were calculated for levels with values of J and K_a up to 50. Calculations were based on the parameters of the ground state from the Section 3.1. The final value for the ground state was $Q^{gr}(296) = 68788$. Figure 3.3 represents dependence of the partition function with respect to J . Maximum is around $J \sim 12$; contribution of the levels with J more than 40 is quite small (about 0.3 %), but we still saved all the energies up to 50 for the calculations.

On the next step we added six lowest fundamental bands: ν_{10} , ν_7 , ν_4 , ν_8 , ν_3 and ν_6 , observed in details in Section 3.2. «Individual» partition functions of these states are $Q_{\nu_{10}}(296) = 2516$, $Q_{\nu_7}(296) = 1774$, $Q_{\nu_4}(296) = 911$, $Q_{\nu_8}(296) = 709$, $Q_{\nu_3}(296) = 458$, $Q_{\nu_6}(296) = 263$. One can see that sum of these six quantities, 6631, is only 10 % of the one from the ground state.

The next region (Section 3.1) gave additional contribution equal to $Q^2(296) = 283$ (for the $(v_{10} = 2)$, $(v_{12} = 1)$, $(v_7 = v_{10} = 1)$, $(v_7 = 2)$ states). In order

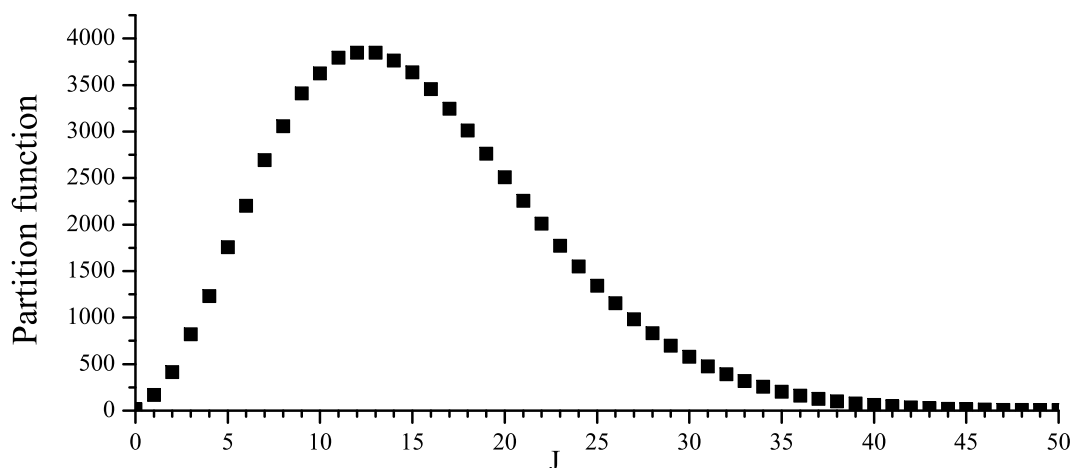


Figure 3.3: Partition function of the ground vibrational state as a function of J

to estimate the contribution of the higher states, we made the following trick: in (3.2) one can separate the exponential function into a product of two exponents – argument of the first one will be just vibrational energy (divided by kT), and argument of the second one is pure rotational energies. Since rotational energies of the excited states do not differ much from the energies of the ground state, one could estimate the value of the «rotational exponent» (multiplied by $(2J + 1)g_A$ and summed over all vibrational states) to be 68788. «Vibrational exponents» are calculated just by substitution of corresponding vibrational energies. In order to calculate the partition function one has to multiply resulted values. For example, for the ($v_2 = 1$) vibrational state, energy is equal to 1586 cm^{-1} and value of the «vibrational exponent» is about 0.00045. Thus ro-vibrational partition function for this state is equal 31. We took into account states up to ($v_5 = 1$) (2335 cm^{-1}) as contribution of the higher states at room temperature is less than 1. The final result for the partition function of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule is $Q(296) = 75915$.

Thus, population of the ($v_{10} = 1$) state at room temperature is about 3.3 %. This makes possible to observe corresponding «hot» transitions in spectrum II (see Table 2.1 and Figure 2.3). In order to assign experimental spectra we had to recalculate the rotational structure of the lower vibrational state ($v_{10}=1$) with parameters from Section 3.2, Table 3.10, column 3. Assignment of transitions was made with the GSCD method.

Tables 3.13 and 3.14 represent partly hot transitions for the $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ bands, respectively. One can see presence of ground state combination differences for all transitions. Values of calculated and experimental energies differ no more than experimental uncertainties (expected to be $[2.2-4.4] \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in the range of 600–1300 cm^{-1}).

Table 3.13: Transitions belonging to the $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ band of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

Upper			Lower			Line pos. (cm^{-1})	Transm. in %	Energy (cm^{-1})	Mean value (cm^{-1})	δ^a (10^{-4} cm^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
3	3	1	2	2	1	770.4315	79.0	1469.1912	1469.1913	3
			4	4	1	731.0877	57.8	1469.1913		
3	3	0	2	2	0	770.4221	73.3	1469.1910	1469.1912	3
			4	4	0	731.0877	57.8	1469.1913		
4	3	2	3	2	2	771.9529	81.2	1475.2773	1475.2780	-1
			4	2	2	765.7384	78.5	1475.2782		
			5	4	2	729.5469	52.1	1475.2786		
4	3	1	3	2	1	771.9089	61.8	1475.2791	1475.2789	0
			4	2	3	765.8756	78.5	1475.2789		
			5	4	1	729.5469	52.1	1475.2787		
5	3	3	4	2	3	773.4887	76.3	1482.8920	1482.8921	2
			6	4	3	728.0006	77.6	1482.8922		
5	3	2	4	2	2	773.3593	71.0	1482.8992	1482.8988	-3
			5	2	4	765.9084	82.9	1482.8986		
			6	4	2	728.0066	70.0	1482.8986		
6	3	4	5	2	4	775.0459	83.6	1492.0361	1492.0361	-2
			7	4	4	726.4493	73.1	1492.0361		
6	3	3	5	2	3	774.7545	73.9	1492.0567	1492.0567	0
			4	2	5	765.9791	75.2	1492.0565		
			5	4	3	726.4688	67.7	1492.0570		
7	3	5	6	2	5	776.6345	72.8	1502.7119	1502.7123	1
			7	2	5	765.0014	84.5	1502.7125		
			7	4	3	737.1237	72.0	1502.7120		
			8	4	5	724.8917	74.7	1502.7126		
7	3	4	6	2	4	776.0780	69.6	1502.7652	1502.7650	-1
			8	4	4	724.9396	67.0	1502.7648		
5	5	0	5	4	2	776.4141	89.3	1522.1457	1522.1454	-4
			6	6	0	719.4316	44.7	1522.1450		
6	5	1	5	4	1	785.5393	36.9	1531.2711	1531.2706	2
			6	4	3	776.3787	65.4	1531.2704		

Cont. Table 3.13

Upper			Lower			Line pos. (cm ⁻¹)	Transm. in %	Energy (cm ⁻¹)	Mean value (cm ⁻¹)	δ^a (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)
<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>J'</i>	<i>K'_a</i>	<i>K'_c</i>					
			6	6	1	728.5572	83.4	1531.2706		
			7	6	1	717.8815	55.0	1531.2704		
7	5	2	6	4	2	787.0302	46.8	1541.9223	1541.9223	1
			7	6	2	728.5337	61.4	1541.9226		
			8	6	2	716.3281	48.1	1541.9221		
8	5	3	7	4	3	788.5141	60.4	1554.1024	1828.5830	3
			8	6	3	728.5090	72.8	1554.1031		
			8	4	5	776.2820	79.4	1554.1029		
			9	6	3	714.7709	63.4	1554.1016		
9	5	4	8	6	4	990.7291	36.7	1845.3300	1845.3303	3
			9	6	6	973.9229	70.9	1845.3301		
			9	8	4	906.9295	73.4	1845.3304		
			10	8	4	888.6238	60.8	1845.3305		
10	5	5	11	6	5	992.1995	47.9	1863.6067	1863.6068	-2
			12	6	7	973.8549	64.1	1863.6069		
			12	8	5	906.9001	77.2	1863.6067		
			13	8	5	887.0639	63.3	1863.6070		
11	5	6	12	6	6	993.6625	48.7	1883.4144	1883.4143	-1
			13	6	8	973.7760	62.8	1883.4144		
			13	8	6	906.8710	73.0	1883.4141		
			14	8	6	885.5026	58.5	1883.4141		

^a $\delta = (E^{exp} - E^{calc})(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ are differences between experimental and calculated values

Table 3.14: Transitions belonging to the $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ band of the CH₂=CD₂ molecule

Upper			Lower			Line pos. (cm ⁻¹)	Transm. in %	Energy (cm ⁻¹)	Mean value (cm ⁻¹)	δ^a (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)
<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>J'</i>	<i>K'_a</i>	<i>K'_c</i>					
7	7	0	6	6	0	984.7883	32.4	1787.5018	1787.5020	2
			7	6	2	974.1132	87.2	1787.5022		
			8	8	0	894.8462	46.0	1787.5020		
8	7	1	7	6	1	986.2816	34.2	1799.6705	1799.6706	-1
			8	6	3	974.0766	79.7	1799.6707		
			8	8	1	907.0149	89.1	1799.6706		
			9	8	1	893.2941	43.0	1799.6706		
9	7	2	8	6	2	987.7695	35.3	1813.3636	1813.3636	3
			9	6	4	974.0332	73.1	1813.3639		
			9	8	2	906.9870	85.4	1813.3634		

Cont. Table 3.14

Upper			Lower			Line pos.	Transm.	Energy	Mean value	δ^a
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	(cm^{-1})	in %	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(10^{-4} cm^{-1})
10	7	3	9	6	3	989.2523	32.3	1828.5831	1828.5830	0
			10	6	5	973.9821	67.8	1828.5831		
			10	8	3	906.9585	76.2	1828.5830		
			11	8	3	890.1820	51.4	1828.5829		
11	7	4	10	6	4	990.7291	36.7	1845.3300	1845.3303	1
			11	6	6	973.9229	70.9	1845.3301		
			11	8	4	906.9295	73.4	1845.3304		
			12	8	4	888.6238	60.8	1845.3305		
12	7	5	11	6	5	992.1995	47.9	1863.6067	1863.6068	-2
			12	6	7	973.8549	64.1	1863.6069		
			12	8	5	906.9001	77.2	1863.6067		
			13	8	5	887.0639	63.3	1863.6070		
13	7	6	12	6	6	993.6625	48.7	1883.4144	1883.4143	-1
			13	6	8	973.7760	62.8	1883.4144		
			13	8	6	906.8710	73.0	1883.4141		
			14	8	6	885.5026	58.5	1883.4141		
14	7	7	13	6	7	995.1166	47.3	1904.7546	1904.7548	2
			14	8	7	906.8433	69.1	1904.7548		
			15	8	7	883.9414	73.7	1904.7550		

^a $\delta = (E^{exp} - E^{calc})(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ are differences between experimental and calculated values

As a result we found more than 670 transitions for the $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ band with maximum values of quantum numbers $J = 32$ and $K_a = 14$ and more than 580 transitions for the $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ band with maximum values of quantum numbers $J = 31$ and $K_a = 13$. Energies of upper states ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) and ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$) will be necessary to determine the structure of the forbidden bands $\nu_7 + \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10}$ (see next section).

Results presented in this section were reported at the HRMS-2016 conference in Prague, Czech Republic, [78], and were published in *Russian Physics Journal* [79].

3.4. 1450—1650 cm^{-1} spectral region

In the current region there are six bands: $\nu_7 + \nu_{10}$, $2\nu_7$, ν_2 , $\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7$ and $\nu_8 + \nu_{10}$ (see Figure 2.6). As it was shown in Section 3.2, one has to take into account ($\nu_{10} = 2$) and ($\nu_{12} = 1$) states as well, in order to calculate energy values of ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) and ($\nu_7 = 2$) states. Figure 3.4 shows scheme of resonance interactions in the studied region.

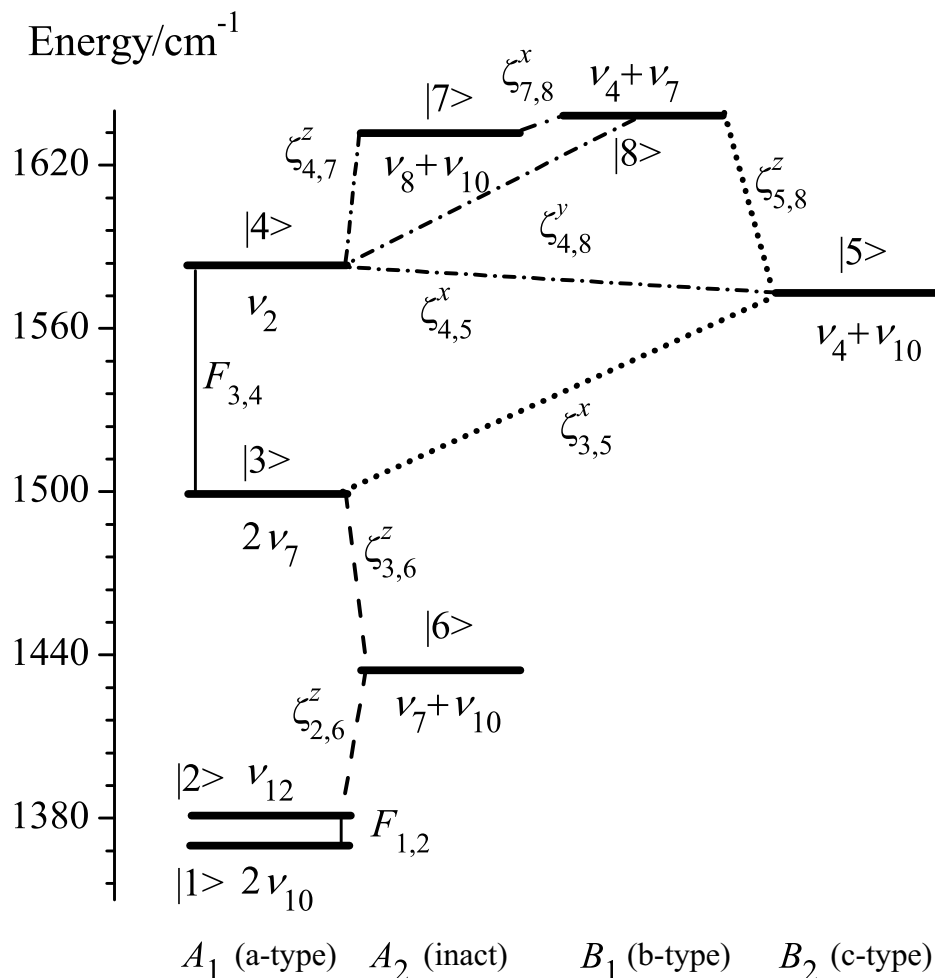


Figure 3.4: Vibrational energy levels of CH₂=CD₂

3.4.1. Assignment of the spectra. Estimation of the main parameters

Assignment of transitions was made on the basis of the GSCD method. The ground state rotational energies have been calculated with the parameters, obtained in Section 3.1 (see Table 3.2, column 2). As the result, about 1050 transitions with the values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 44/16, respectively, were

assigned to the $2\nu_7$ band; 930 transitions with the values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 42/15, were assigned to the ν_2 band; 238 transitions with the values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 33/8, were assigned to the $\nu_4 + \nu_{10}$ band; 197 transitions with the values of quantum numbers $J^{max.}/K_a^{max.}$ equal to 31/9, were assigned to the $\nu_4 + \nu_7$ band. Energies for the forbidden bands were calculated on the basis of «hot» transition data (see Section 3.3, Tables 3.13 and 3.14). Due to strong resonance interactions with allowed ($\nu_7 = 2$) and ($\nu_2 = 1$) states (values, estimated on the Isotopic Substitution Theory relations, are ${}^{v,v'}C_1 = -4.6 \text{ cm}^{-1}$ and ${}^{v,v'}C_1 = -8.9 \text{ cm}^{-1}$), 91 and 123 transitions were observed in experimental spectra. As for the forbidden ν_4 band, assignment is confirmed by the presence of ground state combination differences for all transitions.

Table 3.15 represents some transitions from the weak combination band $\nu_4 + \nu_{10}$, found for the first time.

Table 3.15: Transitions belonging to the $\nu_4 + \nu_{10}$ band of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

Upper			Lower			Line pos. (cm^{-1})	Transm. in %	Energy (cm^{-1})	Mean value (cm^{-1})	δ^a (10^{-4} cm^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
4	3	2	3	2	2	1593.0887	93.0	1612.2262	1612.2263	2
			5	2	4	1579.3266	93.6	1612.2263		
5	3	3	4	2	3	1594.6835	88.6	1619.9430	1619.9431	-3
			6	2	5	1577.8935	90.9	1619.9432		
6	3	4	5	2	4	1596.3002	85.6	1629.1999	1629.2000	1
			7	2	6	1576.5000	86.8	1629.2000		
7	3	5	6	2	5	1597.9441	82.5	1639.9938	1639.9938 ^b	3
8	3	6	9	2	8	1573.8674	86.2	1652.3229	1652.3229 ^b	-1
9	3	7	8	2	7	1601.3443	83.0	1666.1836	1666.1836	-2
			10	2	9	1572.6482	86.3	1666.1835		
10	3	8	9	2	8	1603.1180	83.6	1681.5735	1681.5736	2
			11	2	10	1571.5086	87.9	1681.5736		
11	3	9	10	2	9	1604.9514	83.3	1698.4867	1698.4868	0
			12	2	11	1570.4561	88.5	1698.4869		
12	3	10	11	2	10	1606.8513	83.6	1716.9164	1716.9164	-1
			13	2	12	1569.4975	90.1	1716.9164		
13	3	11	14	2	13	1606.8513	90.8	1736.8533	1716.9164 ^b	3
14	3	12	13	2	12	1610.8676	88.5	1758.2866	1758.2866	-1

Cont. Table 3.15

Upper			Lower			Line pos.	Transm.	Energy	Mean value	δ^a
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	(cm^{-1})	in %	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(10^{-4} cm^{-1})
			15	2	14	1567.8745	93.2	1758.2865		

^a $\delta = (E^{exp} - E^{calc})(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ are differences between experimental and calculated values
^b energy, which is calculated from a single transition, is fitted with lower weight

For illustration, in Table 3.16 we also give transitions from the strong fundamental ν_2 .

Table 3.16: Transitions belonging to the ν_2 band of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

Upper			Lower			Line pos.	Transm.	Energy	Mean value	δ^a
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	(cm^{-1})	in %	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(10^{-4} cm^{-1})
6	6	1	6	6	0	1586.1657	14.1	1707.7864	1707.7866	3
			7	6	2	1575.4159	67.3	1707.7867		
7	6	2	6	6	1	1596.8672	70.6	1718.4878	1718.4879	-2
			7	6	1	1586.1172	15.2	1718.4880		
			8	6	3	1573.8258	51.4	1718.4878		
8	6	3	7	6	2	1598.3521	53.6	1730.7230	1730.7230	-1
			9	6	4	1572.2270	40.9	1730.7229		
9	6	4	8	6	3	1599.8323	45.6	1744.4942	1744.4942	0
			9	6	3	1585.9983	29.3	1744.4942		
			10	6	5	1570.6190	35.1	1744.4942		
10	6	5	9	6	4	1601.3078	40.5	1759.8038	1759.8039	2
			10	6	4	1585.9288	31.5	1759.8040		
			11	6	6	1569.0017	29.0	1759.8039		
17	12	5	16	12	4	1612.1038	83.6	2177.5721	2177.5721	1
			18	12	6	1558.3999	78.9	2177.5721		
18	12	6	17	12	5	1613.5553	83.3	2205.1061	2205.1060	-2
			18	12	7	1556.7726	72.8	2205.1059		
19	12	7	18	12	6	1615.0073	84.0	2234.1795	2234.1795	1
			20	12	8	1555.1442	80.0	2234.1794		
20	12	8	19	12	7	1616.4613	84.0	2264.7947	2264.7948	-1
			21	12	9	1553.5165	82.2	2264.7948		

^a $\delta = (E^{exp} - E^{calc})(10^{-4} \text{ cm}^{-1})$ are differences between experimental and calculated values

Parameters obtained on the basis of Isotopic Substitution Theory and anharmonic corrections from [41] are shown in Table 3.17.

Table 3.17: Parameters of the CH₂=CD₂ molecule for the bands from spectral region of 1450–1650 cm⁻¹

Band	Center, cm ⁻¹	$v, v' F_0$		$v, v' C_1$	
		v, v'	Value in cm ⁻¹	v, v'	Value in cm ⁻¹
$\nu_7 + \nu_{10}$	1437.6	$(v_7 = 2), (v'_2 = 1)$	3.8	$(v_7 = 2), (v'_7 = v'_{10} = 1)$	-4.6
$2\nu_7$	1499.0	$(v_7 = v_{10} = 1), (v'_8 = v'_{10} = 1)$	2.6	$(v_7 = v_{10} = 1), (v'_4 = v'_{10} = 1)$	1.4
$\nu_4 + \nu_{10}$	1576.3	—	—	$(v_4 = v_{10} = 1), (v'_4 = v'_7 = 1)$	-2.4
ν_2	1586.1	—	—	$(v_{10} = 2), (v'_8 = v'_{10} = 1)$	-1.9
$\nu_8 + \nu_{10}$	1630.1	—	—	$(v_2 = 1), (v'_4 = v'_{10} = 1)$	1.5
$\nu_4 + \nu_7$	1638.3	—	—	$(v_2 = 1), (v'_8 = v'_{10} = 1)$	-8.9

3.4.2. Intensities and halfwidth of spectral line

As it was mentioned, spectra VII-X (see Table 2.2) were used for the determination of absorption characteristic of the CH₂=CD₂ molecule. At the first step we selected 100 spectral lines assigned to $2\nu_7$ band. We measured intensities using Hartmann – Tran profile to fit experimental line shapes obtained from the spectrum VII. In Figure 3.5 an example is given which shows good agreement between calculated and experimental profiles.

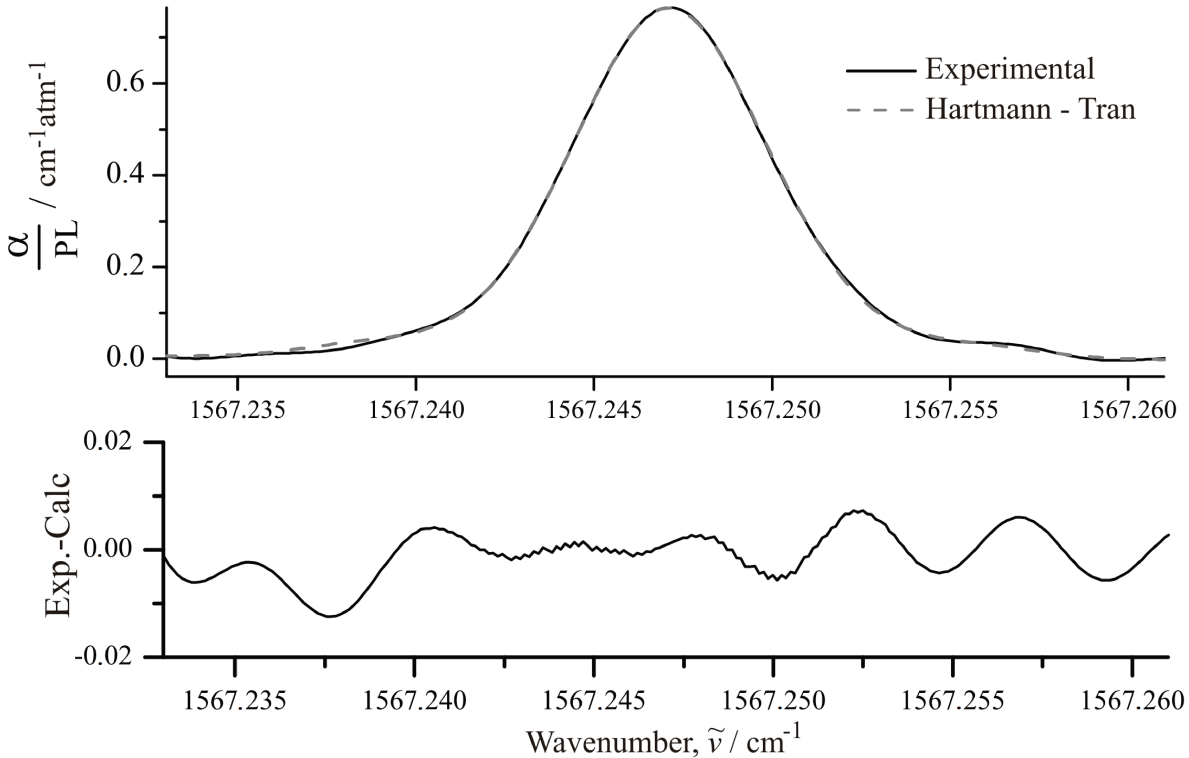


Figure 3.5: Approximation of the experimental line with Hartmann – Tran profile. $\alpha = k_\sigma F(\tilde{\nu} - \nu_0)$, where k_σ is intensity, $F(\tilde{\nu} - \nu_0)$ is Hartmann – Tran function, P is pressure and L is pathlength

One can see an absence of the w-shaped pattern in the central part of the exp.-calc. picture, which is the «fingerprint» of a Voigt profile. As Voigt profile

underestimates height of the line and overestimates width, we chose Hartmann – Tran profile for the following measurements.

The experimental intensities measured were then used in a fit procedure to obtain parameters of the effective dipole moment (see, *e.g.*, [63, 64]). As a result we get 5 parameters for the ($v_7 = 2$) vibrational state. These parameters reproduce initial lines with $d_{rms} = 6.22\%$ and are given in Table 3.18.

Table 3.18: Effective dipole moment parameters of the ($v_7 = 2$) state

Operator	Parameter	Value
k_{Zz}	$(v_7=2)\mu_1^z$	0.014387(26)
$\{k_{Zz}, J^2\}$	$(v_7=2)\mu_2^z \times 10^{-5}$	-0.174(43)
$\{k_{Zz}, J_z^2\}$	$(v_7=2)\mu_3^z$	—
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, iJ_y\} - \{ik_{Zy}, J_x\}]$	$(v_7=2)\mu_4^z$	—
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_x J_z + J_z J_x\} - \{ik_{Zy}, i(J_y J_z + J_z J_y)\}]$	$(v_7=2)\mu_5^z \times 10^{-5}$	0.249(13)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, iJ_y\} + \{ik_{Zy}, J_x\}]$	$(v_7=2)\mu_6^z \times 10^{-4}$	-0.355(12)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_x J_z + J_z J_x\} + \{ik_{Zy}, i(J_y J_z + J_z J_y)\}]$	$(v_7=2)\mu_7^z \times 10^{-4}$	0.736(28)
$\{k_{Zz}, J_{xy}^2\}$	$(v_7=2)\mu_8^z$	—

Curly brackets in Table 3.18 are for the anticommutators; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$. The values in parentheses are 1σ standard errors. Table 3.19 represents results of the intensity measurements and calculations.

Table 3.19: Line intensities of the $2\nu_7$ band of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^{\text{a)}$, exp.	Experiment ^{b)}	Calculated ^{c)}	$\delta_{int.}^{\text{d)}$
14	2	13	15	2	14	1477.9603	1.45E-22	1.42E-22	1.79
13	3	10	14	3	11	1477.6466	1.84E-22	1.75E-22	4.89
15	0	15	16	0	16	1477.9301	1.46E-22	1.51E-22	3.62
14	4	11	15	4	12	1478.6473	1.17E-22	1.08E-22	7.34
14	4	10	15	4	11	1478.2415	1.04E-22	1.07E-22	3.22
12	2	10	13	2	11	1478.2146	1.31E-22	1.40E-22	7.06
15	5	11	16	5	12	1478.8405	1.27E-22	1.20E-22	5.55
13	2	12	14	2	13	1479.3142	1.59E-22	1.48E-22	7.10
11	2	9	12	2	10	1479.9375	1.54E-22	1.43E-22	7.01

Cont. Table 3.19

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^{\text{a)}}$, exp..	Experiment ^{b)}	Calculated ^{c)}	$\delta_{int.}$ ^{d)}
13	3	11	14	3	12	1479.1712	1.81E-22	1.82E-22	0.46
14	0	14	15	0	15	1479.1500	1.59E-22	1.59E-22	0.23
12	3	10	13	3	11	1480.7549	1.74E-22	1.86E-22	7.36
13	4	9	14	4	10	1480.0974	1.09E-22	1.11E-22	1.92
12	4	8	13	4	9	1481.8960	1.19E-22	1.14E-22	4.25
10	2	8	11	2	9	1481.7044	1.34E-22	1.44E-22	7.61
12	0	12	13	0	13	1481.6046	1.58E-22	1.70E-22	7.45
11	0	11	12	0	12	1482.8373	1.73E-22	1.72E-22	0.76
13	5	9	14	5	10	1482.2770	1.38E-22	1.29E-22	6.69
13	5	8	14	5	9	1482.2602	1.37E-22	1.29E-22	6.19
12	4	9	13	4	10	1482.0432	1.11E-22	1.14E-22	2.40
9	2	7	10	2	8	1483.5014	1.52E-22	1.43E-22	6.02
11	4	8	12	4	9	1483.7293	1.14E-22	1.14E-22	0.43
10	2	9	11	2	10	1483.5476	1.52E-22	1.53E-22	0.37
10	0	10	11	0	11	1484.0737	1.67E-22	1.72E-22	3.04
10	4	7	11	4	8	1485.4034	1.08E-22	1.12E-22	3.78
9	3	7	10	3	8	1485.5900	1.61E-22	1.81E-22	13.05
8	2	7	9	2	8	1486.4976	1.48E-22	1.44E-22	2.88
9	4	6	10	4	7	1487.0635	1.05E-22	1.07E-22	2.03
7	0	7	8	0	8	1487.8449	1.42E-22	1.54E-22	8.59
8	3	6	9	3	7	1487.2114	1.52E-22	1.72E-22	13.48
9	4	5	10	4	6	1487.0427	1.06E-22	1.07E-22	1.40
7	2	5	8	2	6	1487.1266	1.33E-22	1.31E-22	1.52
7	3	5	8	3	6	1488.8297	1.49E-22	1.59E-22	6.59
8	4	4	9	4	5	1488.7088	1.01E-22	9.94E-23	1.56
6	2	4	7	2	5	1488.9172	1.29E-22	1.20E-22	6.30

Cont. Table 3.19

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^{\text{a)}}$, exp..	Experiment ^{b)}	Calculated ^{c)}	$\delta_{int.}^{\text{d)}$
7	3	4	8	3	5	1488.7261	1.47E-22	1.58E-22	7.46
5	1	4	6	1	5	1489.7940	1.73E-22	1.68E-22	2.46
6	0	6	7	0	7	1489.1516	1.41E-22	1.43E-22	1.50
5	0	5	6	0	6	1490.5012	1.26E-22	1.29E-22	2.77
6	3	4	7	3	5	1490.4409	1.48E-22	1.40E-22	5.22
5	2	3	6	2	4	1490.6714	1.07E-22	1.06E-22	1.12
4	0	4	5	0	5	1491.9001	1.11E-22	1.13E-22	1.68
4	1	3	5	1	4	1491.4336	1.48E-22	1.46E-22	1.60
5	3	2	6	3	3	1492.0208	1.07E-22	1.17E-22	8.94
4	2	3	5	2	4	1492.5980	9.22E-23	8.87E-23	3.85
5	3	3	6	3	4	1492.0423	1.27E-22	1.17E-22	7.70
4	2	2	5	2	3	1492.3785	9.66E-23	8.80E-23	8.90
4	3	1	5	3	2	1493.6244	9.05E-23	8.71E-23	3.83
4	3	2	5	3	3	1493.6321	8.49E-23	8.71E-23	2.53
3	0	3	4	0	4	1493.3472	9.45E-23	9.36E-23	0.89
2	1	1	3	1	2	1494.7301	9.71E-23	8.79E-23	9.48
2	0	2	3	0	3	1494.8341	7.74E-23	7.25E-23	6.28
1	1	0	2	1	1	1496.3745	5.78E-23	5.09E-23	12.03
2	2	0	2	2	1	1500.2909	8.92E-23	7.79E-23	12.65
2	2	1	2	2	0	1500.2761	8.45E-23	7.79E-23	7.82
6	3	3	6	3	4	1501.2463	7.35E-23	7.53E-23	2.46
8	3	5	8	3	6	1501.1944	5.41E-23	5.20E-23	3.97
6	3	4	6	3	3	1501.2007	7.27E-23	7.52E-23	3.53
4	3	1	4	3	2	1501.3252	1.14E-22	1.17E-22	2.86
4	3	2	4	3	1	1501.3218	1.14E-22	1.17E-22	3.19
5	3	3	5	3	2	1501.2716	9.11E-23	9.27E-23	1.75

Cont. Table 3.19

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^{\text{a)}$, exp..	Experiment ^{b)}	Calculated ^{c)}	$\delta_{int.}$ ^{d)}
10	4	6	10	4	7	1502.4188	4.79E-23	4.29E-23	10.44
9	4	6	9	4	5	1502.4894	5.29E-23	5.06E-23	4.43
9	4	5	9	4	6	1502.5077	5.01E-23	5.06E-23	1.07
14	5	9	14	5	10	1503.7940	4.22E-23	4.26E-23	0.99
13	5	8	13	5	9	1503.9272	5.31E-23	5.04E-23	5.21
13	5	9	13	5	8	1503.9129	5.47E-23	5.04E-23	7.89
14	5	10	14	5	9	1503.7626	4.13E-23	4.26E-23	3.27
3	0	3	2	0	2	1503.9393	7.97E-23	7.45E-23	6.51
12	5	8	12	5	7	1504.0463	5.50E-23	5.94E-23	8.00
12	5	7	12	5	8	1504.0529	5.85E-23	5.94E-23	1.47
4	0	4	3	0	3	1505.4081	1.04E-22	9.68E-23	6.87
5	2	4	4	2	3	1507.8455	1.01E-22	9.28E-23	8.21
5	2	3	4	2	2	1507.9610	8.93E-23	9.32E-23	4.36
7	0	7	6	0	6	1509.6985	1.54E-22	1.49E-22	3.59
6	2	5	5	2	4	1509.3233	1.04E-22	1.13E-22	8.51
6	2	4	5	2	3	1509.5015	1.05E-22	1.14E-22	9.01
7	1	6	6	1	5	1510.5248	2.19E-22	2.05E-22	6.54
7	2	6	6	2	5	1510.7950	1.31E-22	1.30E-22	0.57
6	3	4	5	3	3	1510.4756	1.25E-22	1.24E-22	1.39
7	2	5	6	2	4	1511.0400	1.19E-22	1.32E-22	10.34
8	2	6	7	2	5	1512.5616	1.44E-22	1.45E-22	1.00
8	3	5	7	3	4	1513.4620	1.52E-22	1.71E-22	12.65
10	0	10	9	0	9	1513.9562	1.78E-22	1.73E-22	2.81
10	1	9	9	1	8	1514.9264	2.47E-22	2.42E-22	2.36
10	2	9	9	2	8	1515.1572	1.55E-22	1.61E-22	3.32
11	2	10	10	2	9	1516.6043	1.62E-22	1.64E-22	1.43

Cont. Table 3.19

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^{\text{a)}$, exp..	Experiment ^{b)}	Calculated ^{c)}	$\delta_{int.}^{\text{d)}$
11	1	10	10	1	9	1516.3748	2.47E-22	2.44E-22	1.17
11	2	9	10	2	8	1517.0285	1.70E-22	1.66E-22	2.24
12	2	10	11	2	9	1518.4831	1.64E-22	1.66E-22	0.95
12	2	11	11	2	10	1518.0511	1.70E-22	1.65E-22	3.05
13	1	12	12	1	11	1519.2795	2.69E-22	2.38E-22	11.63
13	2	12	12	2	11	1519.4999	1.64E-22	1.63E-22	1.11
14	0	14	13	0	13	1519.7469	1.59E-22	1.66E-22	4.81
14	2	13	13	2	12	1520.9531	1.60E-22	1.58E-22	1.28
15	0	15	14	0	14	1521.2178	1.51E-22	1.59E-22	5.27
14	2	12	13	2	11	1521.3618	1.70E-22	1.58E-22	7.41
15	2	14	14	2	13	1522.4128	1.47E-22	1.52E-22	3.02
15	2	13	14	2	12	1522.7968	1.50E-22	1.50E-22	0.15
15	3	13	14	3	12	1523.5851	1.80E-22	1.93E-22	7.11
a) Line position, cm^{-1}						b) Experimental intensity of the line, $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}/\text{cm}^2)$			
c) Calculated intensity of the line, $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}/\text{cm}^2)$						d) Differences between exp. and calc., % (absolute value)			

In order to measure halfwidths we took 34 well isolated (distance between centers of the neighbours more than 0.1 cm^{-1}) lines belonging to the ν_2 and $2\nu_7$ bands. Figures 3.6 and 3.7 represent two of these lines. The first one is from $2\nu_7$, and the second is from ν_2 .

One can see the dependence is linear. Self-broadening coefficient, in fact, is just a slope of the resulting straight line, which can be also derived from $\gamma_c = \gamma_{self}P$, where γ_{self} is an expected coefficient. In Table 3.20 we give the values of the self-broadening coefficients determined for the 34 above-stated lines.

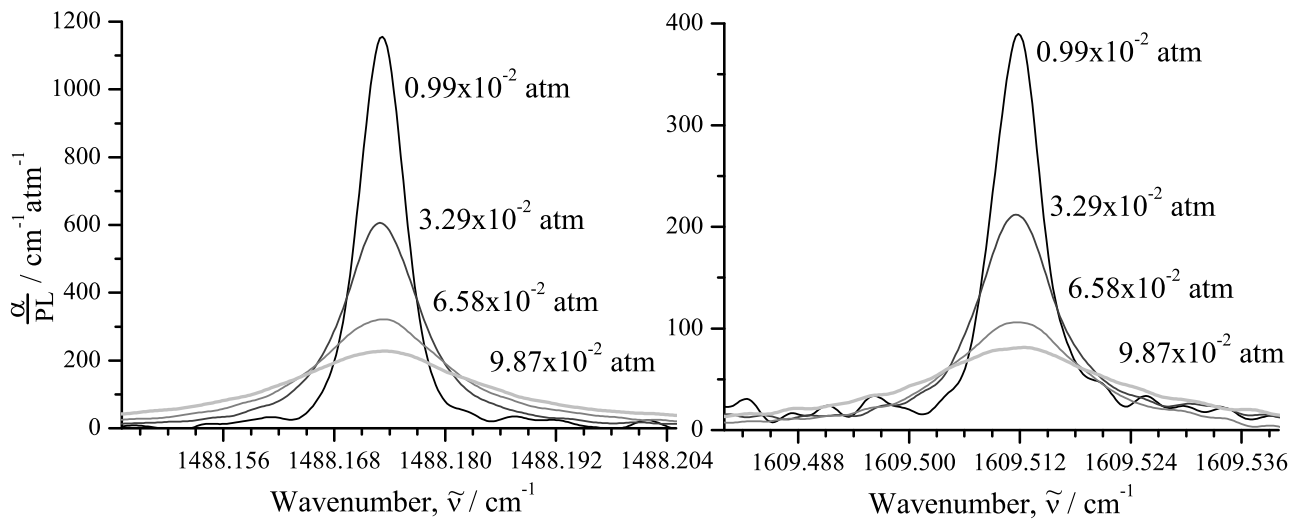


Figure 3.6: Dependence of the line shape with respect to the pressure

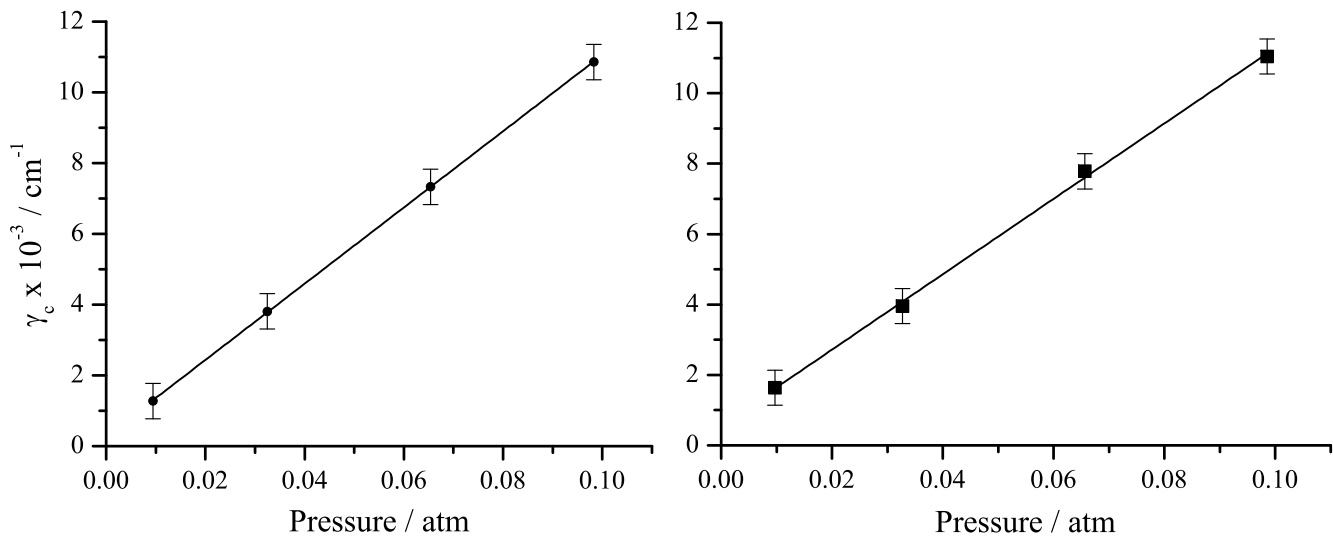


Figure 3.7: Dependence of the halfwidth with respect to the pressure

Table 3.20: Self-broadening coefficients of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule (in $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	γ_{self}	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	γ_{self}
24	3	21	23	3	20	1460.4691	111.9(5.1)	6	0	6	7	0	7	1575.7046	104.0(2.1)
21	3	18	20	3	17	1464.6293	117.1(3.2)	6	1	6	7	1	7	1576.0448	112.9(2.2)
16	3	14	17	3	15	1474.5793	101.4(2.0)	4	1	4	5	1	5	1578.8463	104.1(1.4)
13	4	9	14	4	10	1480.0999	108.9(2.6)	3	1	3	4	1	4	1580.2763	104.4(1.4)
13	6	8	14	6	9	1484.6495	108.0(6.9)	2	1	1	3	1	2	1581.1807	110.8(5.9)
6	1	5	7	1	6	1488.1739	107.8(0.4)	7	0	7	6	0	6	1596.1839	105.9(2.3)
15	2	14	14	2	13	1522.4155	110.2(2.5)	8	0	8	7	0	7	1597.5146	109.3(3.4)
14	4	11	15	4	12	1562.1278	118.1(4.1)	11	1	11	10	1	10	1600.9624	108.1(3.0)
14	7	7	15	7	8	1562.5719	107.9(3.3)	10	3	8	9	3	7	1601.0878	106.3(2.0)
13	6	7	14	6	8	1564.0899	108.0(6.7)	10	1	9	9	1	8	1601.6681	104.3(0.5)
11	3	8	12	3	9	1566.5448	106.3(1.5)	11	2	10	10	2	9	1601.9340	105.7(3.4)
11	0	11	12	0	12	1568.2543	96.9(1.2)	11	3	9	10	3	8	1602.5338	111.0(2.9)
10	3	7	11	3	8	1568.3326	110.9(3.7)	12	3	10	11	3	9	1603.9638	111.6(1.6)
9	7	2	10	7	3	1570.7257	107.0(1.4)	14	3	11	13	3	11	1606.7736	103.1(1.4)

Cont. Table 3.20

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	γ_{self}	J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	γ_{self}
7	3	4	8	3	5	1573.4713	108.0(1.5)	14	1	13	13	1	12	1607.6913	107.2(5.1)
7	1	7	8	1	8	1574.7344	105.9(1.6)	15	3	13	14	3	12	1608.1520	105.6(2.9)
6	1	5	7	1	6	1574.8061	106.0(1.7)	16	3	14	15	3	13	1609.5124	107.1(2.5)

The minimal value of γ_{self} is $96.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ and maximum value is $118.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$. In percentage, the error does not exceed 6.4 %.

Results presented in this section were reported at the HRMS-2017 conference in Helsinki, Finland, [80], and were published in *Russian Physics Journal* [81].

Conclusion

In this thesis work we have considered high-resolution infrared spectra of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule. The main results of the work may be summarized as follows:

1. We made experiments in order to register high-resolution ($\sim 0.0025 \text{ cm}^{-1}$) infrared spectra of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule and also made full assignment of the recorded transitions. There are a lot of new transitions previously completely unknown, related to the weak combination $\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7$ bands and $2\nu_{10}$ overtone; forbidden due to the symmetry ν_4 , $\nu_7 + \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10}$; «hot» $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$. Besides of that, in strong fundamental bands there are about 7000 transitions which were not assigned before.
2. We constructed an effective Hamiltonian operator with respect to the symmetry of the molecule and then fitted experimental ro-vibrational energies of fourteen vibrational states (separated by the spectral regions) to this Hamiltonian. *rms*-deviation of the fit was $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ to $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in different spectral ranges. It is about 3–5 times better than results obtained by Hegelund [39, 40].
3. We measured experimental values of intensities and halfwidths and calculated parameters of effective dipole moment and self-broadening coefficients of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule. The order of the intensities in the studied region of $1450\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ is $k_\sigma^N \sim 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}/\text{cm}^2)$ and self-broadening coefficients are $\gamma_{self} \sim (96.9 - 118.1) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$.

Further development of this thesis work can be continued in three possible directions:

- extension study of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ spectra in high-energy regions, in particular, re-analysis of the fundamental bands ν_1 , ν_5 , ν_9 and ν_{11} ;
- extension study of absorption properties of the molecule, refinement of the effective dipole moment parameters for the vibrations of different symmetries, looking for possible dependence of the halfwidths not only on pressure, but

- other variables (*e.g.*, rotational quantum numbers);
- calculations of the PES for ethylene molecule on the basis of parameters determined in the present work, as well as for other isotopologues.

References

1. K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, M. K. Gilles, A. G. Harrison, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, and G. B. Ellison. Bond strengths of ethylene and acetylene. *Journal of the American Chemical Society*, 112(15): 5750–5759, 1990.
2. A. M. Ricks, G. E. Douberly, P. v. R. Schleyer, and M. A. Duncan. Infrared spectroscopy of protonated ethylene: The nature of proton binding in the non-classical structure. *Chemical Physics Letters*, 480(1-3):17–20, 2009.
3. F. B. Abeles and H. E. Heggstad. Ethylene: An urban air pollutant. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 23(6):517–521, 1973.
4. A. C. Aikin, J. R. Herman, E. J. Maier, and C. J. McQuillan. Atmospheric chemistry of ethane and ethylene. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 87(C4):3105–3118, 1982.
5. A. J. Hamilton, G. W. Lycett, and D. Grierson. Antisense gene that inhibits synthesis of the hormone ethylene in transgenic plants. *Nature*, 346(6281): 284–287, 1990.
6. J. J. Kieber. The ethylene response pathway in Arabidopsis. *Annual Review of Plant Biology*, 48(1):277–296, 1997.
7. P. R. Johnson and J. R. Ecker. The ethylene gas signal transduction pathway: a molecular perspective. *Annual Review of Genetics*, 32(1):227–254, 1998.
8. A. B. Blecker and H. Kende. Ethylene: a gaseous signal molecule in plants. *Annual Review of Cell and Developmental Biology*, 16(1):1–18, 2000.
9. N. Beaudoin, C. Serizet, F. Gosti, and J. Giraudat. Interactions between abscisic acid and ethylene signaling cascades. *The Plant Cell*, 12(7):1103–1115, 2000.
10. M. Ghassemian, E. Nambara, S. Cutler, H. Kawaide, Y. Kamiya, and P. McCourt. Regulation of abscisic acid signaling by the ethylene response pathway in Arabidopsis. *The Plant Cell*, 12(7):1117–1126, 2000.
11. W. F. Broekaert, S. L. Delauré, M. F. C. De Bolle, and B. P. A. Cammue. The

- role of ethylene in host-pathogen interactions. *Annual Review of Phytopathology*, 44:393–416, 2006.
12. F. B. Abeles, P. W. Morgan, and M. E. Saltveit Jr. *Ethylene in Plant Biology*. Elsevier, 2nd edition, 2012.
 13. K. L.-C. Wang, H. Li, and J. R. Ecker. Ethylene biosynthesis and signaling networks. *The Plant Cell*, 14(suppl 1):S131–S151, 2002.
 14. W. C. Saslaw and R. L. Wildey. On the chemistry of Jupiter’s upper atmosphere. *Icarus*, 7(1–3):85–93, 1967.
 15. A. Bar-Nun and M. Podolak. The photochemistry of hydrocarbons in Titan’s atmosphere. *Icarus*, 38(1):115–122, 1979.
 16. A. L. Betz. Ethylene in IRC+ 10216. *The Astrophysical Journal*, 244:L103–L105, 1981.
 17. T. Kostiuk, P. Romani, F. Espenak, T. A. Livengood, and J. J. Goldstein. Temperature and abundances in the Jovian auroral stratosphere: 2. Ethylene as a probe of the microbar region. *Journal of Geophysical Research*, 98(E10):18823–18830, 1993.
 18. C. A. Griffith, B. Bézard, T. K. Greathouse, D. M. Kelly, J. H. Lacy, and K. S. Noll. Thermal infrared imaging spectroscopy of Shoemaker–Levy 9 impact sites: Spatial and vertical distributions of NH₃, C₂H₄, and 10- μ m dust emission. *Icarus*, 128(2):275–293, 1997.
 19. B. Schulz, Th. Encrenaz, B. Bézard, P. N. Romani, E. Lellouch, and S. K. Atreya. Detection of C₂H₄ in Neptune from ISO/PHT-S observations. *Astronomy and Astrophysics*, 350:L13–L17, 1999.
 20. B. Bézard, J. I. Moses, J. Lacy, T. Greathouse, M. Richter, and C. Griffith. Detection of ethylene C₂H₄ on Jupiter and Saturn in non–auroral regions. In *Bulletin of the American Astronomical Society*, volume 33, page 1079, 2001.
 21. J. Cernicharo, A. M. Heras, J. R. Pardo, A. G. G. M. Tielens, M. Guélin, E. Dartois, R. Neri, and L. B. F. M. Waters. Methylpolyynes and small hydrocarbons in CRL 618. *The Astrophysical Journal Letters*, 546(2):L127,

- 2001.
22. A. Coustenis, A. Salama, B. Schulz, S. Ott, E. Lellouch, Th. Encrenaz, D. Gautier, and H. Feuchtgruber. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy. *Icarus*, 161(2):383–403, 2003.
 23. R. J. Vervack, B. R. Sandel, and D. F. Strobel. New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations. *Icarus*, 170(1):91–112, 2004.
 24. A. Coustenis, R. K. Achterberg, B. J. Conrath, D. E. Jennings, A. Marten, D. Gautier, C. A. Nixon, F. M. Flasar, N. A. Teanby, B. Bézard, R. E. Samuelson, R. C. Carlson, E. Lellouch, G. L. Bjoraker, P. N. Romani, F. W. Taylor, P. G. J. Irwin, T. Fouchet, A. Hubert, G. S. Orton, V. G. Kunde, S. Vinatier, J. Mondellini, M. M. Abbas, and R. Courtin. The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra. *Icarus*, 189(1):35–62, 2007.
 25. R. L. Arnett and B. L. Crawford Jr. The vibrational frequencies of ethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 18:118–126, 1950.
 26. M. de Hemptinne and C. Courtoy. Vibrations fondamentales de l'éthylène monodeutérosustitué. *Annales of Société Scientifique de Bruxelles*, LXIII:98–103, 1949.
 27. C. Courtoy, M. de Hemptinne, and M. V. Migeotte. Infrared absorption spectrum of $\text{H}_2\text{C}=\text{CHD}$. *The Journal of Chemical Physics*, 19:137, 1951.
 28. J. Charrette and M. de Hemptinne. Spectres infra-rouges des deutéroéthylènes. *Bulletin de la Classe des Sciences de l'Académie royale de Belgique*, XXXVII:436–448, 1951.
 29. C. Courtoy and M. de Hemptinne. Spectre infra-rouge à grande dispersion de $\text{H}_2\text{C}=\text{CHD}$. *Annales of Société Scientifique de Bruxelles*, LXVI:82–110, 1952.
 30. B. L. Crawford Jr, J. E. Lancaster, and R. G. Inskeep. The potential function of ethylene. *The Journal of Chemical Physics*, 21(4):678–686, 1953.
 31. J. L. Duncan, I. J. Wright, and D. Van Lerberghe. Ground state rotational

- constants of H_2CCD_2 and C_2D_4 and geometry of ethylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 42(3):463–477, 1972.
32. J. L. Duncan, D. C. McKean, and P. D. Mallinson. Infrared crystal spectra of C_2H_4 , C_2D_4 , and as- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ and the general harmonic force field of ethylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 45:221–246, 1973.
 33. G. K. Speirs, J. L. Duncan, and D. Van Lerberghe. High resolution infrared spectroscopic studies of ethylene-1,1- d_2 . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 51:524–538, 1974.
 34. J. L. Duncan and E. Hamilton. An improved general harmonic force field for ethylene. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 76(1):65–80, 1981.
 35. F. Hegelund and J. L. Duncan. High resolution infrared study of the a-axis Coriolis interacting band system ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_{10} in 1,1-ethylene- d_2 . *Molecular Physics*, 44(4):803–815, 1981.
 36. E. Hirota, Ya. Endo, S. Saito, K. Yoshida, I. Yamaguchi, and K. Machida. Microwave spectra of deuterated ethylenes: Dipole moment and r_z structure. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 89(1):223–231, 1981.
 37. F. Hegelund and J. L. Duncan. High-resolution infrared analyses of the CH and CD stretching fundamentals of H_2CCD_2 . *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 78(3):549, 1982.
 38. J. Harper and J. L. Duncan. High-resolution infrared study of 1,1-ethylene- d_2 in the 2000- to 1200- cm^{-1} region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 95(2):413–431, 1982.
 39. F. Hegelund. The infrared spectrum of 1,1-ethylene- d_2 between 500 and 1300 cm^{-1} . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 139(2):286–298, 1990.
 40. F. Hegelund. The high-resolution infrared spectrum of the ν_{12} band in 1,1-ethylene- d_2 . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148(2):415–426, 1991.
 41. J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, and J.-P. François. The anharmonic force field of ethylene, C_2H_4 , by means of accurate *ab initio* calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 103(7):2589–2602, 1995.

42. P. Bunker. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. Academic Press, 1st edition, 1979.
43. D. Papousek and H. R. Aliev. *Molecular vibrational-rotational spectra*. Elsevier Science Ltd, Prague, 1 edition, 1982.
44. Iu. S. Makushkin and V. G. Tyuterev. *Perturbation methods and effective Hamiltonians in molecular spectroscopy*. Nauka, Novosibirsk, 1984. In Russian.
45. Iu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov, and A. I. Cheglov. *Symmetry and its applications to the problems of ro-vibrational molecular spectroscopy*, volume 2. Tomsk State University, Tomsk, 1990. In Russian.
46. A. D. Bykov, Iu. S. Makushkin, and O. N. Ulenikov. *Isotope substitution in polyatomic molecules*. Nauka, Novosibirsk, 1985. In Russian.
47. S. Albert, K. K. Albert, and M. Quack. *High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, volume 2, pages 965–1019. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
48. A. I. Efimova, V. B. Zaytsev, N. Yu. Boldyrev, and P. K. Kashkarov. *Infrared Fourier-Spectroscopy: Handbook*. MSU, Moscow, 2008. In Russian.
49. G. Ya. Lubarskii. *The Application of Group Theory in Physics*. Physmathlit, M., 1958. In Russian.
50. Iu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov, and A. I. Cheglov. *Symmetry and its applications to the problems of ro-vibrational molecular spectroscopy*, volume 1. Tomsk State University, Tomsk, 1990. In Russian.
51. C. Eckart. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. *Physical Review*, 47(7):552–558, 1935.
52. E. B. Wilson and J. B. Howard. The Vibration-Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 4(4):260–268, 1936.
53. B. J. Howard and R. E. Moss. The molecular Hamiltonian. I. Non-linear molecules. *Molecular Physics*, 19(4):433–450, 1970.
54. J. K. G. Watson. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric-top

- molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 46:1935–1949, 1967.
55. L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics*, volume Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Vol. 3. Nauka, Moscow, iv edition, 1989. In Russian.
56. E. S. Bekhtereva. *High resolution spectroscopy and internal dynamics of molecules : doctoral dissertation (phys.-math. sciences: 01.04.02)*. TSU, Tomsk, 2008. In Russian.
57. F. Jörgensen and T. Pedersen. A project formulation for the Van Vleck transformation. *Molecular Physics*, 27:33–47, 1974.
58. Iu. S. Makushkin and O. N. Ulenikov. Partial diagonalization in solving electron-nuclear problems in molecules. *Soviet Physics Journal*, 18(3):299–303, 1975.
59. J. K. G. Watson. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian. *Molecular Physics*, 15:479–490, 1968.
60. E. S. Bekhtereva. *Investigation of ro-vibrational spectra of deuterated species of PH₃, HOCl and H₂O molecules : candidate dissertation (phys.-math. sciences : 01.04.05)*. TSU, Tomsk, 2001. In Russian.
61. K. B. Berezkin, A. L. Fomchenko, C. Leroy, V.-M. Horneman, E. S. Bekhtereva, and S. Bauerecker. Investigation of the high-resolution fourier spectrum of the $\nu_3+\nu_4$ band of the ¹³CH₃D molecule. *Russian Physics Journal*, 59(9):1331–1336, 2017.
62. F. Merkt and M. Quack. *Molecular Quantum Mechanics and Molecular Spectra, Molecular symmetry, and Interaction of Matter with Radiation*, volume 1, pages 1–55. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
63. J. M. Flaud and C. Camy-Peyret. Vibration-rotation intensities in h₂o-type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 bands of h₂o. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 55:278–310, 1975.
64. V. N. Savchenko and O. N. Ulenikov. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of the irreducible tensorial set. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 20:

- 67–83, 1987.
65. J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, A. G. Császár, L. Daumont, R. R. Gamache, J. T. Hodges, D. Lisak, O. V. Naumenko, L. S. Rothman, H. Tran, N. F. Zobov, J. Buldyreva, C. D. Boone, M. D. De Vizia, L. Gianfrani, J.-M. Hartmann, R. McPheat, D. Weidmann, J. Murray, N. H. Ngo, and O. L. Polyansky. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 86(12):1931–1943, dec 2014.
 66. J. M. Hartmann, C. Boulet, and D. Robert. *Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications*. Elsevier Science, 2008.
 67. G. Herzberg. *Rotational and vibrational spectra of polyatomic molecules*. IIL, Moscow, 1949. In Russian.
 68. O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, K. B. Berezkin, V.-M. Horneman, C. Sydow, C. Maul, and S. Bauerecker. First high resolution analysis of the $3\nu_2$ and $3\nu_2 - \nu_2$ bands of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 202:1–5, 2017.
 69. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, N. I. Raspopova, N. V. Kashirina, A. L. Fomchenko, C. Sydow, and S. Bauerecker. High resolution study of $^M\text{SiH}_4$ ($M = 28, 29, 30$) in the dyad region: Analysis of line positions, intensities and half-widths. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 203:496–510, 2017.
 70. L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr, K. Chance, and L. H. Coudert. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96(2):139–204, 2005.
 71. A. L. Fomchenko, A. S. Belova, K. B. Berezkin, and A. G. Ziatkova. Determination of transformation coefficients of the C_2H_4 molecule. *Russian Physics Journal*, 59(7):1062–1070, 2016.

72. E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, K. B. Berezkin, N. V. Kashirina, I. A. Konov, and S. Bauerecker. Isotope substitution effect in polyatomic molecules on the example of $^{13}\text{C}_2\text{H}_4 \leftarrow ^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ substitution. *Russian Physics Journal*, 58(11): 1573–1580, 2016.
73. Yu. S. Aslapovskaya, O. V. Gromova, K. B. Berezkin, I. A. Konov, and K. Zido. Analysis of the ground vibrational state of the ethylene-1- ^{13}C ($^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$) molecule. *Russian Physics Journal*, 60(2):273–278, 2017.
74. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, K. B. Berezkin, E. A. Sklyarova, C. Maul, K.-H. Gericke, and S. Bauerecker. Study of the high resolution FTIR spectrum of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ in the region of 1300–1450 cm^{-1} : The ν_{12} (A_1) and $2\nu_{10}$ (A_1) bands. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 161:180–196, 2015.
75. K. B. Berezkin and N. V. Kashirina. High resolution study of the of the ν_6 $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule. In *Abstracts of XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy*, page 28, Tomsk, Russia, 2015. Publishing House of IAO SB RAS.
76. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, K. B. Berezkin, N. V. Kashirina, S. Bauerecker, C. Sydow, and T. L. Tan. Study of high resolution ro-vibrational spectra of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule: set of the lowest fundamental bands. In *The Twenty-fourth Colloquim on High Resolution Molecular Spectroscopy. Program and Abstracts*, page 133, Dijon, France, 2015.
77. O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, K. B. Berezkin, N. V. Kashirina, T. L. Tan, C. Sydow, C. Maul, and S. Bauerecker. Study of resonance interactions in polyatomic molecules on the basis of highly accurate experimental data: Set of strongly interacting bands ν_{10} (B_1), ν_7 (B_2), ν_4 (A_2), ν_8 (B_2), ν_3 (A_1) and ν_6 (B_1) of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 180:14–28, 2016.
78. K. B. Berezkin, X. Chang, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, C. Leroy, O. N. Ulenikov, and S. Bauerecker. High resolution rovibrational analysis of

- the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule: $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ hot bands. In *The 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (PRAHA2016). Book of Abstracts*, page 174, Prague, Czech Republic, 2016.
79. K. B. Berezkin, A. L. Fomchenko, Yu. S. Aslapovskaya, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, and K. Maul. High-resolution spectroscopy of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule: Analysis of the hot $\nu_7+\nu_{10}-\nu_{10}$ band. *Russian Physics Journal*, 60(4):557–561, 2017.
80. K. B. Berezkin, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, O. N. Ulenikov, C. Leroy, and S. Bauerecker. High resolution study of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ FTIR spectra in the region of 1400–1650 cm^{-1} . In *The 25th Colloquim on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts*, page 55, Helsinki, Finland, 2017.
81. K. B. Berezkin. Studying the absolute intensities of the absorption lines of $2\nu_7$ and ν_2 bands of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule in the region 1400–1650 cm^{-1} . *Russian Physics Journal*, 61(3):112–115, 2018.

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

Университет Бургундии — Франш-Конте

На правах рукописи

Берёзкин Кирилл Борисович

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

01.04.05 — Оптика

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
доцент Бехтерева Елена Сергеевна

Habilitation à diriger des recherches,
Professeur des Universités Леруа Клод

Томск — Дижон — 2018

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор применяемых методов исследования	19
1.1. Определение гамильтониана молекулы	19
1.2. Теория изотопозамещения	33
1.3. Фурье-спектроскопия	37
1.4. Описание молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$	43
Глава 2. Эксперимент	49
2.1. Описание экспериментальной установки	49
2.2. Регистрация спектров для определения положений и энергий спектральных линий	51
2.3. Регистрация спектров для измерения интенсивностей и полуширин спектральных линий	58
Глава 3. Анализ спектров молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$	61
3.1. Спектральный диапазон $1300\text{--}1450\text{ см}^{-1}$	61
3.2. Спектральный диапазон $600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$	78
3.3. «Горячие» полосы $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$	88
3.4. Спектральный диапазон $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$	94
Заключение	107
Список литературы	109

Введение

Актуальность темы исследования

Молекула этилена, наряду со своими разнообразными изотопическими модификациями, является объектом интереса химической физики на протяжении семидесяти последних лет. Её всестороннее исследование актуально для различных как чисто фундаментальных, так и прикладных областей науки. Являясь первым членом гомологического ряда алкенов, то есть простейшим непредельным углеводородом, этилен может рассматриваться в качестве модельной молекулы для этого класса. По данным Росстата, за последние семь лет производство этилена в Российской Федерации выросло с 2381 до 2791 тысяч тонн, что делает его одним из наиболее производимых органических соединений. Подобная тенденция наблюдается и в мировом масштабе, что обеспечивает важность изучения этилена с точки зрения мониторинга состояния окружающей среды, в том числе, физики и химии тропосферы и стратосферы. Этилен ответственен за старение вегетативных тканей, регулирование созревания плодов растений, иммунный ответ на патогены, а также является важной частью сигнальной системы растений; исследуется также воздействие этилена и его соединений (например, оксида этилена) на биохимию млекопитающих. Наконец, этилен обнаружен в атмосферах планет-гигантов Солнечной системы и некоторых их спутников, а также в межзвёздном пространстве, что делает его объектом интереса в планетологии и астрофизике.

Интерес к изотопологам этилена (в том числе асимметричной дейтерированной модификации $\text{CH}_2=\text{CD}_2$) обусловлен также тем, что их симметрия отлична от симметрии «материнской» молекулы C_2H_4 . Данный факт обеспечивает наличие в инфракрасных спектрах изотопологов колебательных полос, не встречающихся в спектрах основной модификации. Исследования изотопологов позволяют получить недостающую информацию о таких колебаниях. Важно также то, что в приближении Борна — Оппенгеймера потенциальная функция

молекулы остаётся неизменной при любой изотопической замене атомов. Это позволяет использовать данные, полученные при анализе изотопологов, в том числе и для более полного описания свойств «материнской» молекулы.

На сегодняшний день спектрометры, работающие в средней ИК-области ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$), достигли разрешающей способности порядка $0,002\text{ см}^{-1}$ и выше (например, Bruker IFS 125HR), что в два раза превосходит доступные ранее приборы. Более доступными стали различные изотопологи (особенно это касается дейтерированных модификаций), что позволяет проводить серии экспериментов с различными значениями давления и пути поглощения. Кроме того, ни в одной из ранее опубликованных работ по молекуле $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ нет данных о переходах между возбуждёнными колебательными состояниями (т.н. «горячие» переходы). До настоящего момента также не изучались абсолютные интенсивности поглощения и полуширины спектральных линий рассматриваемой молекулы, что необходимо для решения задач астрофизики и планетологии (в частности, пополнения спектроскопических баз данных *HITRAN* и *GEISA*).

Всё вышеперечисленное обеспечивает актуальность исследования и востребованность его результатов.

Степень разработанности темы исследования. Первые инфракрасные спектры всех шести дейтерированных изотопологов (в естественном изотопном составе) были получены Арнеттом и Кроуфордом [1] в 1950 году, однако их основной целью являлось изучение C_2H_4 и C_2D_4 . Впервые же спектры дейтерированных модификаций (монодейтерированной молекулы $\text{H}_2\text{C}=\text{CHD}$) зарегистрированы группой де Эмтина в 1949 [2] (см. также [3], [4]), а пионерской работой, описывающей инфракрасные и рамановские спектры дважды дейтерированного асимметричного изотополога $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, следует, по-видимому, признать статью, опубликованную в 1951 году де Эмтином и Шарреттом в «Бюллетене Королевской академии наук и искусств Бельгии» [5]. Независимо от этой группы, в 1953 году Кроуфордом и др. [6] опубликована работа, в которой анализируются инфракрасные спектры низкого разрешения в диапазоне

600–6100 cm^{-1} . Из экспериментальных данных определены центры 34 колебательных полос: 11 фундаментальных (за исключением запрещённой ν_4) и 23 обертоновых и комбинационных (интерпретация некоторых оспаривается более поздними авторами), а также приведено сравнение экспериментальных и расчётных величин с полученными ранее де Эмтином. Учитывая низкое разрешение, разницы между положениями центров в 2–3 cm^{-1} могут считаться удовлетворительными. В этой работе также впервые приведён список нормальных колебаний, которыми обладает исследуемая молекула, причём нотация Кроуфорда подразумевает наследственность по отношению к материнской молекуле (т.е. нумерация колебаний соответствует таковой для C_2H_4). Все дальнейшие авторы также используют подобный подход, не является исключением и настоящая работа.

С развитием экспериментальной техники и увеличением разрешения до долей обратного сантиметра связан следующий шаг в исследованиях инфракрасных спектров органических молекул. В 1972 году Данкан и др. [7] получают спектры $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в диапазоне 600–1200 cm^{-1} с разрешением 0,2 cm^{-1} и проводят анализ четырёх фундаментальных колебательных полос (ν_{10} , ν_7 , ν_8 и ν_6), лежащих в этой области. Полная и однозначная интерпретация наблюдаемой колебательно-вращательной структуры оказалась невозможной из-за недостаточной разрешающей способности экспериментальной установки и, как следствие, взаимного перекрытия соседних линий. Кроме того, не было учтено резонансное взаимодействие (достаточно сильное) с полосами ν_4 и ν_3 . В этой же работе приведены результаты анализа полосы ν_1 (3017 cm^{-1}), записанной с разрешением 0,03–0,04 cm^{-1} . Полученные данные были использованы авторами для определения вращательных постоянных и расчёта вращательной структуры основного колебательного состояния молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$.

В 1973 году, Данкан и др. [8] проводят исследования спектров кристаллов этилена при температуре 60 К и решают задачу расчёта силового поля молекулы этилена в гармоническом приближении. Это позволяет получить все

гармонические частоты и в дальнейшем рассчитывать параметры резонансного взаимодействия и центробежного искажения. В 1974 году Сперз и др. [9] исследуют фундаментальную полосу ν_9 (3096 см^{-1}) и комбинационные полосы $\nu_6+\nu_{11}$ (3372 см^{-1}), $\nu_1+\nu_6$ (4152 см^{-1}), $\nu_6+\nu_9$ (4231 см^{-1}) с разрешением $0,03\text{--}0,04 \text{ см}^{-1}$. Результатом этой работы становится уточнение вращательных параметров основного состояния, а также (впервые для данной молекулы) учёт параметров центробежного искажения.

В 1981 году Данкан и Хэмилтон [10], используя новые экспериментальные данные для различных изотопологов этилена (в том числе, с изотопической заменой $^{13}\text{C} \Leftarrow ^{12}\text{C}$), улучшают предыдущие [8] расчёты силового поля. Как следствие, Хегеланд и Данкан [11] пересматривают параметры основного состояния молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (по сравнению с работой [7]), а также получают набор параметров возбуждённых колебательных состояний ($\nu_6=1$), ($\nu_7=1$), ($\nu_8=1$) и ($\nu_{10}=1$). Впервые были учтены резонансные взаимодействия между всеми колебательными состояниями, а также приняты во внимание полосы ν_4 и ν_3 , для параметров которых косвенными методами (учёт сдвигов экспериментальных уровней энергии вследствие взаимодействия с указанными состояниями) получены удовлетворительные оценки. В том же году выходит статья Хироты и др. [12], в которой впервые исследуются микроволновые спектры дейтерированных изотопологов этилена и с высокой точностью определяются структурные постоянные молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, а также её дипольный момент. В 1982 году Хегеланд и Данкан [13], а затем Харпер и Данкан [14] исследуют спектральные диапазоны $2000\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ и $1200\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$, соответственно, с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$. В анализе были учтены некоторые комбинационные полосы, не наблюдаемые в спектре, но дающие вклад в резонансные параметры. Как следствие, было закончено изучение всех фундаментальных полос молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в высоком разрешении.

В 1990 году Хегеланд [15] вновь обращается к диапазону $600\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, имея возможность зарегистрировать спектры с разрешением $0,004 \text{ см}^{-1}$. Впер-

вые были проинтерпретированы переходы, относящиеся к полосе ν_3 . С учётом возросшей точности эксперимента и большей протяжённости серий переходов по квантовым числам J и K_a , были заново рассчитаны параметры основного колебательного состояния. Для анализа системы полос использовалась модель, включающая шесть взаимодействующих состояний. Исходя из возмущения, вызванного взаимодействием состояния ($\nu_4=1$) с остальными состояниями, были рассчитаны параметры полосы ν_4 . В 1991 году он же [16] заново исследует фундаментальную полосу ν_{12} , используя модель, включающую четыре взаимодействующих состояния ($(\nu_{10}=2)$, $(\nu_{12}=1)$, $(\nu_7=\nu_{10}=1)$, $(\nu_7=2)$). Несмотря на достигнутое разрешение $0,005 \text{ см}^{-1}$, переходов, соответствующих оберточной полосе $2\nu_{10}$ обнаружено не было, также как и линий, относящихся к запрещённой полосе $\nu_7+\nu_{10}$.

В 1995 году Мартин и др. [17], проводят *ab initio* расчёты квартичных параметров силового поля и рассчитывают гармонические частоты нормальных колебаний с точностью до 10 см^{-1} для всех известных дейтерированных изотопологов, а также публикуют ангармонические поправки для C_2H_4 и $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ и сравнение со всеми известными на тот момент экспериментальными данными, упомянутыми в настоящем обзоре. Авторами рассчитана равновесная геометрия молекулы, приведены наиболее значимые резонансные сдвиги и способы их определения. Тем не менее, описанный подход не позволяет удовлетворительно оценивать взаимодействие валентных и деформационных колебаний (расхождение с параметрами, определёнными из эксперимента, весьма велико, для некоторых значений наблюдается даже изменение знака).

На сегодняшний день спектрометры, работающие в средней ИК-области ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$), достигли разрешающей способности порядка $0,002 \text{ см}^{-1}$ и выше (например, Bruker IFS 125 HR), что в два раза превосходит доступные ранее приборы. Более доступными стали различные изотопологи (особенно это касается дейтерированных модификаций), что позволяет проводить серии экспериментов с различными значениями давления и пути поглощения. Кроме того,

ни в одной из ранее опубликованных работ по молекуле $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ нет данных о переходах между возбуждёнными колебательными состояниями (т.н. «горячие» переходы). До настоящего момента также не изучались абсолютные интенсивности поглощения и полуширины спектральных линий рассматриваемой молекулы, что необходимо для решения задач астрофизики и планетологии (в частности, пополнения спектроскопических баз данных *HITRAN* и *GEISA*).

Всё вышеперечисленное обеспечивает актуальность исследования и востребованность его результатов.

Целью настоящей работы является разработка модели, учитывающей резонансные взаимодействия в молекуле $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, и применение её для описания инфракрасных Фурье-спектров высокого разрешения с экспериментальной точностью.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Зарегистрировать спектры высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в нескольких диапазонах при различных экспериментальных условиях (давлении, температуре, длине пути поглощения) и провести интерпретацию полученных экспериментальных данных;
2. На основании теории изотопозамещения рассчитать начальные значения основных спектроскопических параметров: центров полос и главных вкладов в параметры резонансных взаимодействий;
3. Построить эффективные операторы, учитывающие симметрию молекулы и описывающие резонансные взаимодействия между различными колебательно-вращательными состояниями;
4. Решить обратную спектроскопическую задачу, получить набор параметров, описывающих колебательно-вращательную структуру исследуемой молекулы с точностью порядка экспериментальной;
5. Измерить экспериментальные интенсивности и полуширины спектральных линий, рассчитать параметры эффективного дипольного момента и

коэффициенты самоуширения линий молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$.

Методы исследования

Для решения поставленных задач применялись методы Фурье-спектроскопии, теории изотопозамещения, теории групп, квантовой механики, операторной теории возмущений, а также метод наименьших квадратов. Для реализации расчётов использовались язык программирования FORTRAN и система компьютерной алгебры MAPLE.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для расчёта колебательно-вращательной структуры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ необходимо и достаточно:
 - 1.1. при описании переходов со значениями квантовых чисел $J \geq 30$ и $K_a \geq 15$ учитывать в диагональных блоках эффективного оператора Уотсоновского типа вклады от операторов углового момента \hat{J} и \hat{J}_z до шестой степени включительно;
 - 1.2. при описании возмущений, вызванных резонансными взаимодействиями между колебательно-вращательными состояниями, учитывать пары состояний, разница квантовых чисел ΔK_a между которыми не превышает 6.
2. В инфракрасных спектрах молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$:
 - 2.1. существуют переходы, относящиеся к запрещённым в поглощении фундаментальной полосе ν_4 и комбинационным полосам $\nu_7 + \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$;
 - 2.2. при комнатной температуре проявляются переходы с возбуждённого колебательного состояния ($\nu_{10}=1$), соответствующие «горячим» полосам $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$, а также переходы, относящиеся к слабым колебательно-вращательным полосам $2\nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_{10}$ и $\nu_4 + \nu_7$.
3. Интенсивности спектральных линий молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в диапазоне

1450–1650 см^{-1} составляют $k_{\sigma}^N \sim 10^{-22} \text{см}^{-1}/\text{мол}\cdot\text{см}^{-2}$; коэффициент уширения $\gamma_{self} \sim (96,9\text{--}118,1) \times 10^{-3} \text{см}^{-1}/\text{атм}$.

Степень достоверности

Достоверность первого положения подтверждается соответствием рассчитанных значений экспериментальным результатам. Среднеквадратичное отклонение теоретически рассчитанных положений линий от экспериментальных значений составляет $\sim 10^{-4} \text{см}^{-1}$ во всех исследуемых спектральных областях и соответствует экспериментальным погрешностям. Рассчитанные параметры основного колебательного состояния воспроизводят также микроволновые переходы, зарегистрированные Хиротой [1], со среднеквадратичным отклонением 0,031 МГц, тогда как значение среднеквадратичного отклонения, приводимое Хиротой, составляет 0,028 МГц ($\sim 10^{-6} \text{см}^{-1}$). Оба эти значения значительно превосходят точность инфракрасных измерений. Однако при расчёте комбинационных разностей для инфракрасных переходов с большими значениями J и K_a , среднеквадратичное отклонение рассчитанных с параметрами Хироты значений составляет $116,4 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$, тогда как новый набор параметров основного колебательного состояния воспроизводит полученные из эксперимента данные со среднеквадратичным отклонением в $1,3 \times 10^{-4} \text{см}^{-1}$.

Достоверность второго защищаемого положения подтверждается, во-первых, высоким качеством эксперимента: разрешение $\sim 0,0021 \text{см}^{-1}$, точность определения положений спектральных линий $\sim 10^{-4} \text{см}^{-1}$, — во-вторых, выполнением комбинационных разностей для всех впервые определённых переходов. Возможность наблюдения «горячих» переходов обоснована расчётом заселённости состояния ($\nu_{10} = 1$), которая отлична от нуля при комнатной температуре и составляет порядка 3 % от величины статистической суммы. Корректность определения колебательно-вращательной статистической суммы $Q(T)$ обоснована учётом: а) всех колебательных состояний до 2335см^{-1} , включительно (вклад лежащих выше состояний составляет доли процента от рассчитанного значения $Q(296)=75915$); б) рассчитанных значений энергий для переходов с кванто-

выми числами до $J = 50$ и $K_a = 50$ (даже вклад состояний с $J \geq 41$ составляет порядка 0,1 %); в) статистических весов различных состояний, обусловленных наличием ядерного спина ($g_A = 15$ для симметричных состояний, $g_A = 21$ для антисимметричных состояний). Возможность переходов на запрещённые в поглощении состояния ($(v_4 = 1)$, $(v_7 = v_{10} = 1)$, $(v_8 = v_{10} = 1)$) подтверждается согласием рассчитанных коэффициентов смешивания волновых функций и наблюдаемого в эксперименте распределения интенсивностей соответствующих спектральных линий: так, например, для вращательного уровня $[20\ 11\ 9]$, относящегося к колебательному состоянию $(v_4 = 1)$, коэффициенты смешивания волновых функций C^4 и C^8 соотносятся как 0,28 к 0,72, а пропускание для соответствующих линий составляет 91,0 % и 36,6 %.

Достоверность третьего защищаемого положения обоснована проведёнными расчётами интенсивностей с рассчитанными параметрами эффективного дипольного момента состояния $(v_7 = 2)$. Исходные экспериментальные интенсивности спектральных линий восстанавливаются со среднеквадратичным отклонением 6,22 %. Достоверность определения коэффициентов уширения подтверждается тем, что значения доверительных интервалов рассчитанных величин не превышают 6,4 %.

Научная новизна

Научная новизна первого положения заключается в предложении ограничить количество параметров диагональных блоков возбуждённых состояний эффективного гамильтониана молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, учитывая только степени операторов углового момента \hat{J} и \hat{J}_z вплоть до шестой. При этом сохраняется «преемственность» параметров возбуждённых колебательных состояний, которые отличаются от параметров основного колебательного состояния лишь на 4–7 %.

Научная новизна второго положения заключается в получении массива новых экспериментальных данных, благодаря использованию современного обо-

рудования — инфракрасных Фурье-спектрометров BRUKER IFS 120HR и IFS 125HR.

Научная новизна третьего положения состоит в применении контура Хартманна — Тран для описания форм спектральных линий молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ и определения их параметров: интенсивностей и полуширин, а также расчёта параметров эффективного дипольного момента и коэффициентов самоуширения линий.

Теоретическая и практическая значимость работы

Содержание первого положения позволяет распространить результаты работы на молекулы типа асимметричного волчка, обладающие симметрией не выше C_{2v} (например, C_S и C_{2h}) и массой, сравнимой с молекулой $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (30 а.е.м), например, различных дейтерированных изотопологов этилена ($\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ -*cis* и -*trans*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ и C_2HD_3). Выполнение указанных в первом положении условий повышает точность расчётов колебательно-вращательной структуры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в 3–5 раз по сравнению с известными ранее (см., например, [2,3]).

Значимость второго и третьего положений обусловлена тем, что параметры спектральных линий молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, такие как положения линий, энергии переходов, интенсивности и коэффициенты уширения являются дополнением к спектроскопическим данным банков *HITRAN* и *GEISA*, а также информационной системы Института оптики атмосферы СО РАН «Спектроскопия атмосферных газов», в которых до сих пор была представлена лишь информация об основной модификации молекулы этилена C_2H_4 и её изотопологе $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_4$. Эти данные необходимы для верификации и коррекции *ab initio* расчётов структуры и параметров поглощения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, а без знания количественных значений колебательных энергий и главных вкладов в параметры резонансных взаимодействий невозможны более точные расчёты внутримолекулярной потенциальной функции этилена.

Использование результатов работы

Полученные в рамках диссертационного исследования результаты использовались при выполнении совместного гранта Министерства образования и науки Российской Федерации и Германской службы академических обменов (ДААД) по программе «Михаил Ломоносов» №1.710.2016/ДААД «Спектроскопия высокого разрешения и моделирование колебательно-вращательной структуры молекул атмосферы и внеземного пространства» (2016–2017 гг.), грантов РФФИ 16-32-00305 мол_а «Исследование фундаментальных свойств многоатомных молекул на примере C_2H_4 и ее изотопологов методами спектроскопии высокого разрешения» (2016–2017 гг.) и РФФИ 16-32-00306 мол_а «Исследование спектров высокого разрешения метана и его изотопических модификаций в интересах астрофизики, планетологии и атмосферной оптики» (2016–2017 гг.), а также при выполнении работ по программам повышения конкурентноспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета ВИУ-ФТИ-120/2014, ВИУ-ФТИ-24/2016.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint-Petersburg OPEN 2014», (Saint Petersburg, Russia, March 24-27, 2014); The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Bologna, Italy, September 2–6, 2014); XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy (Tomsk, Russia, June 30 – July 4, 2015); 24th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Dijon, France, August 24–28, 2015); 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Prague, Czech Republic, August 30 – September 3, 2016); 25th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (Helsinki, Finland, August 20–25, 2017).

Публикации

Представленные в диссертационной работе результаты опубликованы в 15 печатных работах: 9 статей в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук (из них 9 статей в журналах, индексируемых *Web of Science*); 6 публикаций в сборниках материалов международных конференций.

Личный вклад автора

Все результаты, приведённые в работе, были получены лично автором либо в ходе совместной работы с научными руководителями, Е.С. Бехтеревой и К. Леруа, и другими соавторами. Значительная часть экспериментальной части работы выполнена автором в техническом университете Брауншвейга, Германия, под руководством профессора З. Бауэрэккера. Спектры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в диапазоне $950\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ были предоставлены профессором Т.Л. Таном из Наньянского технологического университета (Сингапур). Анализ спектров проводился совместно с магистрантом НИ ТПУ Н.В. Кашириной. Теоретические расчёты структурных параметров молекулы этилена и её изотопологов выполнялись совместно с доцентом Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов НИ ТПУ кандидатом физико-математических наук А.Л. Фомченко и аспирантом НИ ТПУ Ю.С. Аслаповской.

Постановка задачи, план исследований и общее руководство работой осуществлялось Е.С. Бехтеревой и К. Леруа. Результаты работы обсуждались также при непосредственном участии профессора Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов НИ ТПУ доктора физико-математических наук О.Н. Уленикова и профессора Исследовательской школы физики высокоэнергетических процессов НИ ТПУ, кандидата физико-математических наук О.В. Громовой.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 113 страниц, включая 18 рисунков и 23 таблицы. Список литературы включает 82 наименования.

Основное содержание работы. Во **введении** рассматривается актуальность работы, приводится литературный обзор, дающий представление о разработанности темы исследования, перечисляются методы исследования, формулируются цели и задачи, положения, выносимые на защиту, их достоверность, научная новизна и ценность, описываются использование и апробация результатов, публикации и личный вклад автора, а также приводится структура и основное содержание работы.

В **первой главе** диссертации приведён обзор применяемых методов исследования, рассматриваются вопросы определения гамильтониана молекулы, применения приближений для квантовомеханических расчётов и построения эффективных операторов. Излагаются основные сведения из теории изотопозамещения и приводятся необходимые для дальнейших расчётов результаты. Кратко отмечены основные принципы Фурье-спектроскопии. Исследуемая молекула описывается с точки зрения теории групп, приводится классификация колебательных состояний.

Во **второй главе** представлены результаты экспериментальной части исследования, а именно, экспериментальные спектры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, зарегистрированные в Техническом университете Брауншвейга и Наньянском техническом университете Сингапура. Проведено обсуждение подбора параметров экспериментальной установки и выбора экспериментальных условий регистрации спектра, исходя из поставленных целей. Оценено разрешение эксперимента с учётом уширения линий. Приведено описание зарегистрированных спектров и наблюдаемых полос.

В **третьей главе** рассматриваются результаты анализа спектров в диа-

пазонах 1300–1450, 600–1300 и 1450–1650 см^{-1} . Для каждой указанной области приводятся данные по интерпретации спектров с указанием количества переходов и максимальных значений квантовых чисел J и K_a . В общей сложности обнаружено и идентифицировано порядка 17000 переходов, около половины из которых наблюдались впервые. Проведён новый расчёт параметров основного колебательного состояния молекулы с учётом высокоточных микроволновых данных. На основе теории изотопозамещения рассчитаны начальные значения центров полос и параметров резонансных взаимодействий, которые в дальнейшем приняты в качестве начального приближения при решении обратной задачи. Обратная спектроскопическая задача решена для 14 состояний, получены параметры эффективных гамильтонианов, воспроизводящие исходный спектр с точностью порядка экспериментальной ($\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). В диапазоне 1450–1650 см^{-1} также проведено исследование интенсивностей и полуширин спектральных линий молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. Форма экспериментальных линий аппроксимировалась контуром Хартманна-Гран. На основе полученных данных были рассчитаны параметры эффективного дипольного момента состояний ($v_7 = 2$) и ($v_2 = 1$), а также коэффициенты уширения линий.

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

Глава 1. Обзор применяемых методов исследования

В данной главе приводится описание основных методов и подходов, применяемых в настоящей работе: методов построения гамильтониана молекулы (изложенных подробно в монографиях [18–21]), в том числе, метода эффективных операторов (Параграф 1.1); теории изотопозамещения (Параграф 1.2) [22]; Фурье-спектроскопии (Параграф 1.3) [23, 24]. В Параграфе 1.4 приводится описание исследуемой молекулы с точки зрения теории групп [25, 26], а также классификация колебательных состояний по неприводимым представлениям группы симметрии C_{2v} .

1.1. Определение гамильтониана молекулы

При теоретическом описании любого физического явления или процесса необходимо выбрать физически обоснованную математическую модель изучаемого объекта. В задачах, стоящих перед молекулярной спектроскопией, в частности, при исследовании спектров высокого разрешения, данная проблема сводится к выбору гамильтониана молекулы. Полное и точное описание молекулярной системы (под которой понимается совокупность атомных ядер и электронов) требует построения гамильтониана, зависящего от координат и спинов всех частиц, её образующих, учёта при этом всех возможных взаимодействий между составными частями, и, наконец, решения уравнения Шрёдингера с этим гамильтонианом. Построить подобный точный гамильтониан — нетривиальная задача, а решить уравнение Шрёдингера с ним — задача ещё более сложная (и в общем случае нерешаемая). Поэтому при теоретическом описании реальных молекулярных спектров необходимо использовать различные приближения.

1.1.1. Колебательно-вращательный гамильтониан

В молекулярной спектроскопии используются гамильтонианы вида

$$H = T_{яд} + T_{эл} + V, \quad (1.1)$$

где $T_{яд}$ и $T_{эл}$ — операторы кинетической энергии ядер и электронов соответственно, V — оператор потенциальной энергии, включающей энергию притяжения электронов к ядрам, а также энергию межэлектронного и межъядерного отталкивания. Эти операторы имеют следующий вид:

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

$$T_{эл} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right), \quad (1.3)$$

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

где m_e и m_N — массы электрона и ядер, Z_N и e — заряды ядер и электрона, r_{ab} — расстояние между частицами a и b . Здесь необходимо отметить, что x_N и x_i являются координатами в пространственно-фиксированной декартовой системе координат (далее — ПФС).

Данная система координат, являясь наиболее привычной и простой с точки зрения записи, не является удобной для решения поставленной задачи. На практике необходимо выбирать системы координат, связанные с самой молекулой, а именно, такие, функции состояний в которых зависят от ориентации (так называемые «вращательные переменные») и от относительного расположения ядер (так называемые «колебательные переменные») молекулы. Отсюда возникает следующая задача — получить гамильтониан (1.1) в системе координат, связанной с молекулой (называемой молекулярной системой координат, далее — МСК), то есть преобразовать его к оператору, который зависел бы от

трансляционных (выражающих поступательное движение молекулы как целого), вращательных и колебательных переменных.

Любая функция, зависящая от набора обобщённых координат x_n и их производных $\partial/\partial x_n$, может быть преобразована к набору новых обобщённых координат q_m , если задан закон преобразования координат и их производных:

$$x_n = f_n(q_m), \partial/\partial x_n = \Phi_n(q_m, \partial/\partial q_l). \quad (1.5)$$

Если якобиан преобразования (1.5) отличен от нуля, эти соотношения могут быть найдены всегда, притом единственным образом. Так как различных преобразований можно задать бесконечно много, и при этом все полученные гамильтонианы будут иметь одинаковые собственные значения и преобразующиеся друг через друга собственные функции, критерий выбора преобразования определяется тем, будет ли преобразованный гамильтониан удобнее исходного (с точки зрения физики или математики).

Известно (см., например, [21]) удобное преобразование ПФС-координат в МСК, позволяющее разделить различные виды движения:

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

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

где $x_{N\alpha}$ и $x_{i\alpha}$ — компоненты радиус-векторов, описывающих положение N -го ядра и i -го электрона в ПФС; R_α — компоненты радиус-вектора положения точки отсчёта МСК относительно ПФС; $K_{\alpha\beta}$ — зависящая от эйлеровых углов матрица направляющих косинусов углов между осями старой и новой систем.

Точка отсчёта МСК должна находиться в центре масс всей системы. Это условие записывается таким образом:

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

где $\tilde{r}_{i\beta}$ — компоненты координат i -го электрона в МСК. Координаты N -го ядра $\tilde{r}_{N\beta}$ выбираются в виде

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

где $\tilde{r}_{N\beta}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ в общем случае произвольны; Q_{λ} — колебательные координаты.

Произвольные константы выбираются из следующих условий:

- когда ядра находятся в положениях равновесия, $\tilde{r}_{N\beta}$ совпадает с $\tilde{r}_{N\beta}^0$;
- когда ядра находятся в положениях равновесия, оси молекулярной системы совпадают с главными осями инерции молекулы;
- колебания являются нормальными — что означает, что в операторе $\sum_{\lambda\mu} \alpha_{\lambda\mu} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\lambda}}\right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\mu}}\right) + \sum_{\lambda\mu} \beta_{\lambda\mu} Q_{\lambda} Q_{\mu}$, описывающем систему гармонических осцилляторов, $\alpha_{\lambda\mu} = \beta_{\lambda\mu} = 0$ при $\lambda \neq \mu$;
- выполняются условия Эккарта [27], [28].

Поскольку колебательные координаты Q являются независимыми, перечисленные условия можно записать так:

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

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

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

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

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

где V — потенциальная функция, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — тензор Леви-Чивиты.

Можно добавить к этим соотношениям условие (1.8), если переписать его в следующем виде:

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

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

Для определения $3N$ параметров $\tilde{r}_{N\beta}^0$ (1.13–1.15) и $3N(3N - 6)$ констант форм колебаний $l_{N\beta\lambda}$ (соответственно, (1.10–1.12) и (1.16)) достаточно приведённых условий, что означает возможность задать в явном виде преобразование координат (1.6–1.7).

Описанная схема, однако, не лишена недостатков: чтобы определить новые координаты частиц, нужно знать не только расположение ядер в пространстве, но и положение всех электронов в каждый момент времени, что следует из условия (1.15). Это связано с тем, что точка отсчёта МСК находится в центре масс молекулы. Потому новой точкой отсчёта в преобразованной МСК целесообразно выбрать центр масс системы ядер. Положение координатных осей в этом случае зависит только от конфигурации ядер, потому они всегда могут быть легко определены. При этом формулы преобразования (1.6) и (1.7) примут следующий вид (см., например, [21]):

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

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

где теперь $r_{N\beta}$ и $r_{i\beta}$ — положения ядер и электронов в МСК с точкой отсчёта в центре масс системы ядер; M — полная масса молекулы. Параметры $r_{N\beta}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ определяются из уравнений, имеющих точно такой же вид, как (1.10–1.14), (1.16), изменяется лишь условие (1.15):

$$\sum_N m_N r_{N\beta}^0 = 0. \quad (1.19)$$

Используя преобразование координат (1.17–1.18), можно записать операторы импульса, входящие в кинетическую часть гамильтониана. Известно [29], что их вид будет следующим:

$$P_{i\alpha} = \frac{m_e}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} P_{i\beta}, \quad (1.20)$$

$$P_{N\alpha} = \frac{M_N}{M} P_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} \times \\ \times \left(\sum_{\lambda} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda + \sum_{\gamma\delta} \sum_{\lambda\mu} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} \zeta_{\lambda\mu}^{\gamma} I'_{\gamma\delta}{}^{-1} Q_N N_\delta - \right. \\ \left. - m_N \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} r_{N\gamma}^0 I'_{\delta\chi}{}^{-1} N_\chi - \sum_{\lambda} m_N^{1/2} Q_\lambda \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\beta\gamma\delta} l_{N\gamma\lambda} I'_{\delta\chi}{}^{-1} N_\chi - \frac{m_N}{M} \sum_j P_{j\beta} \right) \quad (1.21)$$

где M_N — суммарная масса ядер; $P_\alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial R_\alpha}$ — сопряжённый соответствующей координате импульс поступательного движения молекулы; P_λ — импульс, сопряжённый колебательной координате Q_λ ; $I'_{\delta\chi}{}^{-1}$ — элементы тензора момента инерции, зависящие от колебательных координат Q_λ . Операторы N_α имеют вид

$$N_\alpha = J_\alpha - G_\alpha - L_\alpha, \quad (1.22)$$

где J_α — компоненты полного, G_α — колебательного и L_α — электронного угловых моментов:

$$G_\alpha = \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\alpha Q_\lambda P_\mu, \quad (1.23)$$

$$L_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma}, \quad (1.24)$$

$\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ — кориолисовы постоянные, которые выражаются через константы форм колебаний $l_{N\beta\lambda}$:

$$\zeta_{\lambda\mu}^\alpha = -\zeta_{\mu\lambda}^\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu}. \quad (1.25)$$

Приведённое выражение для оператора импульса можно упростить, используя правила сумм, приведённые Уотсоном [30], а затем, следуя [21], записать гамильтониан в новых координатах в следующем виде:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha} - L_{\alpha}) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta} - L_{\beta}) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}. \quad (1.26)$$

Гамильтониан (1.26), как указывается в монографии Папоушека и Алиева [19], можно разбить на три слагаемых, разных по порядку малости:

$$H_{эл} = \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + V, \quad (1.27)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) \tilde{\mu}_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta}) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha\alpha}, \quad (1.28)$$

$$\Delta H_2 = \frac{\sum_{\alpha} (\sum_i P_{i\alpha})^2}{2M_N} + \sum_{\alpha\beta} \frac{\tilde{\mu}_{\alpha\beta}}{2} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - L_{\beta} (J_{\beta} - G_{\beta})), \quad (1.29)$$

где (1.27) отвечает за электронную энергию и состоит из суммы кинетической энергии электронов и потенциальной энергии (1.4) в МСК. Формула (1.28) представляет колебательно-вращательный гамильтониан, в который включены слагаемые, соответствующие кинетической энергии движения молекулы как целого, колебанию и вращению ядер, а также уотсоновскую добавку, появляющуюся вследствие преобразований волновых функций [30]. Наконец, в выражение (1.29) входят слагаемые, ответственные за изотопический сдвиг (появляющийся вследствие различия центра масс молекулы и центра масс системы ядер), а также поправки, связанные с электронным угловым моментом. Дополнительные малые поправки (например, релятивистские или обусловленные спин-спиновым взаимодействием) всегда могут быть учтены в рамках теории возмущений.

Решение уравнения Шрёдингера с таким гамильтонианом можно провести в два этапа: на первом рассматривается движение электронов в поле медленно движущихся ядер, на втором — движение ядер в усреднённом (также называемом «эффективном») поле, создаваемом электронной оболочкой. Такой подход называется приближением Борна — Оппенгеймера и позволяет независимо рассматривать волновые функции ядер и электронов, а, следовательно, представить полную энергию молекулы в виде суммы электронной энергии и колебательно-вращательной энергии ядер.

Первая часть этой задачи может быть решена с использованием гамильтониана (1.27) в стационарном уравнении Шрёдингера:

$$H_{эл}\psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK})\psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}) = V_n(\Delta r_{NK})\psi_n^{\text{эл}}(\Delta r_{NK}). \quad (1.30)$$

Из уравнения (1.30) следует, что как собственные функции, так и собственные значения электронного гамильтониана (1.27) зависят от Δr_{NK} (расстояния между ядрами молекулы) как от параметров. Фиксируя значение n для всех возможных значений Δr_{NK} , можно рассчитать значения функции $V_n(\Delta r_{NK})$, которая носит название внутримолекулярной потенциальной функции (ВМПФ). Существует несколько вариантов определения этой величины, например, с использованием *ab initio* методов, однако в колебательно-вращательной спектроскопии ВМПФ определяется из решения уравнения Шрёдингера с гамильтонианом изолированного электронного состояния:

$$H_n^{\text{эфф}} = V_n(\Delta r_{NK}) + \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \quad (1.31)$$

$$+ \langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle \quad (1.32)$$

$$+ \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_m^{\text{эл}} \rangle \langle \psi_m^{\text{эл}} | \Delta H_1 + \Delta H_2 | \psi_n^{\text{эл}} \rangle}{E_n - E_m} + \dots \quad (1.33)$$

Слагаемое (1.31) соответствует приближению Борна — Оппенгеймера, в слагаемом (1.32) учтён вклад от (1.29), а слагаемое (1.33) отвечает за так называемые неadiaбатические поправки. В монографии Папоушека и Алиева [19]

отмечается, что учёт вкладов (1.32) и (1.33) приводит к малым добавкам порядка \varkappa^4 (где \varkappa — порядок малости Борна-Оппенгеймера, равный $(m_e/M)^{1/4}$) к параметрам колебательно-вращательного гамильтониана, определяемого следующим выражением:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) (J_{\beta} - G_{\beta}) + V, \quad (1.34)$$

где $\mu_{\alpha\beta}$ теперь — это усреднённые по электронным переменным элементы матрицы обратных моментов. Необходимо также отметить, что отличия гамильтониана (1.34) от соответствующего выражения (1.28) обусловлены именно усреднением по электронным координатам — в частности, из-за этого исчезает вклад $\sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M}$, отвечающий за кинетическую энергию поступательного движения молекулы.

1.1.2. Эффективный гамильтониан. Редукция

Как известно, точное аналитическое решение уравнения Шрёдингера возможно лишь для ограниченного круга задач [31]. В области спектроскопии примером такой задачи может являться расчёт уровней энергий молекулярного иона водорода H_2^+ . Однако для молекул, состоящих из большего числа атомов, необходимо пользоваться математическим аппаратом теории возмущений. Данное обстоятельство подразумевает, что гамильтониан системы должен быть представим в виде $H = H_0 + h$, где под H_0 имеется в виду гамильтониан, решение уравнения Шрёдингера с которым считается известным, а h является малой добавкой к оператору H_0 . Здесь необходимо отметить, что оба эти оператора должны быть функциями одних и тех же переменных. С другой стороны, оператор H можно рассматривать и таким образом

$$H = H_0 + \sum_{n=1}^{\infty} H_n(\varkappa^n), \quad (1.35)$$

где набор операторов H_n — это совокупность операторов порядка малости \varkappa^n , где \varkappa — порядок малости Борна — Оппенгеймера, определённый в предыдущем

параграфе как $(m_e/M)^{1/4}$.

На первый взгляд, кажется очевидным, что можно формально положить в (1.35) $h = \sum_{n=1}^{\infty} H_n(\boldsymbol{x}^n)$ и решить уравнение Шрёдингера в рамках теории возмущений. Однако здесь необходимо отметить, что, как указано выше, оператор h должен быть функцией тех же координат, что и H_0 , тогда как операторы $H_n(\boldsymbol{x}^n)$, могут являться функциями и других переменных. В частности, в колебательно-вращательной задаче гамильтониан H_0 в (1.35) удобно выбрать в виде оператора, зависящего исключительно от колебательных координат, а вращательную часть рассматривать в качестве возмущения колебательных уровней энергии. Следовательно, операторы $H_n(\boldsymbol{x}^n)$ будут зависеть не только от колебательных, но и от вращательных координат (операторов углового момента).

Величины, рассчитываемые в рамках традиционной теории возмущений Рэлея — Шрёдингера [31], являются линейной комбинацией различных матричных элементов, т.е., в конечном итоге, числами. Если же пытаться вычислять матричные элементы операторов возмущения (зависящих, в данном случае, от вращательных координат) на собственных функциях оператора H_0 (т.е., колебательных функциях), то результатом этих вычислений будут не числа, а операторы, притом, как правило, некоммутирующие. Это приводит к появлению неэрмитовых вкладов в энергию, и, следовательно, неприемлемо для рассматриваемой задачи.

Для того, чтобы избежать проблем, возникающих при использовании теории возмущения, был разработан так называемый метод эффективных операторов (см., например, [19], [20], [21], [32], [33]). Суть этого метода, вкратце, такова: если уравнение Шрёдингера с гамильтонианом H невозможно (или слишком сложно) решить, то необходимо построить некий эрмитов оператор H' , обладающий следующими свойствами [32]:

- решение уравнения Шрёдингера с оператором H' может быть найдено в явном виде;
- множество решений уравнения Шрёдингера с оператором H' (обозначен-

ное B') совпадает с подмножеством B множества A решений уравнения Шрёдингера с изначальным гамильтонианом H .

Соответствующий оператор H' называют в таком случае эффективным гамильтонианом (иногда добавляя «на подмножестве B' »). Такого рода оператор уже рассматривался в предыдущем параграфе: (1.31) представляет собой оператор, множество решений уравнения Шрёдингера с которым совпадает с подмножеством решений для изолированного электронного состояния. Подобным образом можно действовать, как показано в [21], и применительно к колебательно-вращательной задаче, выделяя соответствующие эффективные вращательные операторы.

Обычно используется следующий приём: известно [31], что собственные значения и собственные функции квантовомеханического гамильтониана можно вычислить, построив матрицу гамильтониана в полном ортогональном базисе функций, а затем диагонализовав эту матрицу. Для решения колебательно-вращательной задачи в качестве такого базиса выбирается произведение функций гармонического осциллятора $|v\rangle$ и вращательных функций $|R\rangle \equiv |Jkm\rangle$. Задачу построения матрицы гамильтониана можно разбить на две части: во-первых, построить матрицу на колебательных функциях $|v\rangle$ (результат будет представлять собой матрицу, все элементы которой являются операторами, зависящими от вращательных переменных), во-вторых, построить матрицу на вращательных функциях $|R\rangle$ (в результате, все элементы, полученные на прошлом шаге превратятся в бесконечномерные числовые матрицы). Естественно, диагонализировать такую бесконечную матрицу невозможно. Однако выход заключается в переопределении оператора H следующим образом:

$$H \rightarrow \tilde{H} = \hat{G}^\dagger H \hat{G}, \quad (1.36)$$

где $\hat{G}^\dagger \hat{G} = \hat{G} \hat{G}^\dagger = \hat{1}$, и оператор $(\hat{G} - \hat{1}) \ll \hat{1}$. Собственные значения исходного и преобразованного операторов в таком случае совпадают, а их собственные функции связаны как $\hat{G}^\dagger \tilde{\Psi}_\alpha = \Psi_\alpha$ [31].

Матрица оператора \tilde{H} , построенная на колебательных функциях $|v\rangle$ выглядит следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \tilde{H}_{00} & \tilde{H}_{01} & \tilde{H}_{02} & \dots \\ \tilde{H}_{10} & \tilde{H}_{11} & \tilde{H}_{12} & \dots \\ \tilde{H}_{20} & \tilde{H}_{21} & \tilde{H}_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

Это также бесконечная операторная матрица, как и матрица, построенная из оператора H , однако все элементы новой матрицы (1.37) являются произвольными величинами в силу произвольности оператора \hat{G} . Если теперь задать явно вид оператора \hat{G} , то можно привести матрицу (1.37) к любому наперёд заданному виду, например

$$\begin{bmatrix} \tilde{H}_{00} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \tilde{H}_{11} & \tilde{H}_{12} & \dots \\ 0 & \tilde{H}_{21} & \tilde{H}_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

где в явном виде выделено одно (здесь, для определённости, основное, т.е. $|v\rangle \equiv |0\rangle$) колебательное состояние. В этом случае говорят об эффективном операторе выделенного (или изолированного) колебательного состояния. Данная запись подразумевает, что задача определения собственных функций и собственных значений оператора (1.36) теперь разделена на две независимые: а) рассмотрение колебательно-вращательных состояний, связанных с основным колебательным состоянием; б) рассмотрение всех прочих колебательно-вращательных состояний. Это сильно упрощает задачу, поскольку позволяет выбрать для дальнейшей диагонализации только необходимое количество состояний.

В работе [34] подробно рассмотрена обоснованность данного подхода и приведен соответствующий вид оператора \hat{G} :

$$\hat{G} = \exp \left(i \sum_{n=1}^{\infty} g_n(\varkappa^n) \right), \quad (1.39)$$

где $g_n(\varkappa^n)$ — малые эрмитовы операторы (порядка малости \varkappa^n). В случае, когда эффективный оператор вырождается в матрицу размера 1×1 , гамильтониан выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
H^{[0]} &= E_0 + \langle 0|h|0\rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|0\rangle}{E_0 - E_\alpha} \\
&+ \sum_{\alpha \neq 0, \beta \neq 0} \frac{\langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|\beta\rangle \langle \beta|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)(E_0 - E_\beta)} \\
&- \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle 0|h|0\rangle \langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|0\rangle + \langle 0|h|\alpha\rangle \langle \alpha|h|0\rangle \langle 0|h|0\rangle}{(E_0 - E_\alpha)^2} + \dots,
\end{aligned} \tag{1.40}$$

где E_α — собственные значения состояния $|\alpha\rangle$ (т.е., уровни энергии). Малый оператор h , как и ранее, зависит от вращательных переменных. С эффективным гамильтонианом (1.40) можно рассчитывать, например, вращательную структуру основного колебательного состояния различных многоатомных молекул: как правило, оно хорошо изолировано от возбуждённых уровней.

Для решения реальных задач молекулярной спектроскопии необходимо рассматривать оператор, описывающий систему из двух и более взаимодействующих (или резонирующих) состояний. В явном виде подобные операторы получены, например, в [21]. В общем виде эффективный колебательно-вращательный гамильтониан при наличии резонансов записывается как

$$H^{\text{эфф}} = \sum_{v, v'} |v\rangle \langle v'| H_{vv'}, \tag{1.41}$$

где $|v\rangle$ — колебательные волновые функции. Естественно, что окончательный вид операторов $H_{vv'}$ зависит от того, какое количество состояний необходимо учесть в конкретной задаче. Кроме того, в монографии [21] подробно рассматриваются вопросы построения симметризованных эффективных операторов, позволяющих упростить задачу в зависимости от типа молекулы и её симметрии.

Так, диагональный блок ($|v\rangle = |v'\rangle$) гамильтониана (1.41) для молекулы

типа асимметричного волчка имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
H_{vv} &= \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\lambda\mu} x_{\lambda\mu} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\mu} + \frac{1}{2} \right) + \dots \\
&+ \sum_{\gamma} \left[B_{\gamma}^0 - \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\gamma} \left(v_{\lambda} + \frac{1}{2} \right) \right] J_{\gamma}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta} + \dots, \quad (1.42)
\end{aligned}$$

а недиагональные разбиваются на два типа: а) $|v\rangle \neq |v'\rangle$, но при этом имеют одинаковую симметрию Γ ; б) $|v\rangle \neq |v'\rangle$ и имеют разную симметрию (при этом произведение $\Gamma_v \otimes \Gamma_{v'} \not\cong A_1$, т.е., не является полносимметричным). Операторы первого типа называются резонансными типа Ферми и записываются так

$$\begin{aligned}
H_{vv'}^F &= F_0^{vv'} + F_K^{vv'} J_z^2 + F_J^{vv'} J^2 + F_{KK}^{vv'} J_z^4 + \dots \\
&+ F_{xy}^{vv'} J_{xy}^2 + F_{xyK}^{vv'} \{ J_{xy}^2, J_z^2 \} + F_{xyKK}^{vv'} \{ J_{xy}^2, J_z^4 \} + \dots, \quad (1.43)
\end{aligned}$$

а операторы второго типа называются операторами Кориолиса и имеют вид

$$\begin{aligned}
H_{vv'}^C &= C_y^{vv'} iJ_y + C_{yK}^{vv'} \{ iJ_y, J_z^2 \} + C_{yJ}^{vv'} iJ_y J^2 + \dots \\
&+ C_{xz}^{vv'} \{ J_x, J_z \} + C_{xzK}^{vv'} \{ \{ J_x, J_z \}, J_z^2 \} + C_{xzJ}^{vv'} \{ J_x, J_z \} J^2 + \dots, \quad (1.44)
\end{aligned}$$

где $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ — оператор квадрата углового момента, $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$, $\{A, B\} = AB + BA$ — антикоммутатор операторов A и B , F и C — резонансные параметры Ферми и Кориолиса, соответственно.

Выбранный в качестве эффективного оператор (1.41) определён с точностью до некоторого унитарного преобразования. Воспользовавшись подобным произволом в определении, Уотсон в своей работе [35] показал, что диагональный блок (1.42) гамильтониана молекулы типа асимметричного волчка можно упростить путём подбора соответствующего унитарного оператора. В так называемом A -редуцированном представлении эффективный вращательный оператор (называемый также гамильтонианом Уотсона) имеет вид

$$\begin{aligned}
H_{vv} = & E^v + \left[A^v - \frac{1}{2} (B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2} (B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2} (B^v - C^v) J_{xy}^2 - \\
& - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v \{ J_z^2, J_{xy}^2 \} - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + \\
& + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + h_K^v \{ J_z^4, J_{xy}^2 \} + \dots \\
& + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{KJ}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + \dots, \quad (1.45)
\end{aligned}$$

где E^v — колебательная энергия состояния v (также называемая центром полосы), A^v , B^v , C^v — эффективные вращательные постоянные (зависящие от главных моментов инерции), Δ_A^v и δ_A^v — квартичные центробежные параметры, H_A^v и h_A^v , соответственно, секстичные центробежные параметры и т.д. Аналогичные преобразования можно проделать и для блоков Ферми и Кориолиса (1.43–1.44), однако соответствующая редукция обычно проводится для каждого конкретного случая после оценки колебательных энергий, соотношений между параметрами резонирующих состояний и т.д.

1.2. Теория изотопозамещения

Термин «изотопический эффект» обозначает изменение свойств изучаемых объектов при рассмотрении различных изотопических модификаций ядер. Исследование изотопических эффектов весьма полезно, в частности, при изучении колебательно-вращательных спектров в молекулярной спектроскопии [36]. Изотопозамещение изменяет кинетическую энергию ядер, что приводит к изотопическому сдвигу линий в спектрах молекул. В молекулярных спектрах наиболее сильно этот эффект проявляется при замещении атомов водорода атомами дейтерия (или атомами трития): смещение соответствующих колебательных частот может составлять сотни обратных сантиметров. Для более тяжёлых атомов (углерода, кислорода, серы), замена вызывает менее выраженный эффект, поскольку масса атома меняется лишь на десятые доли и меньше, а замена

наиболее тяжёлых атомов (как, например, осмий или уран) практически не приводит к изменениям в спектре.

В приближении Борна — Оппенгеймера ряд молекулярных величин не зависит от масс атомов и определяется свойствами электронной оболочки. К таким величинам можно отнести, в частности, внутримолекулярную потенциальную функцию, равновесную конфигурацию, дипольный момент молекулы и т.п. При исследовании малых колебаний, потенциальную функцию можно разложить в ряд по нормальным координатам Q_i (1.9):

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}^2 Q_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} K_{\lambda\mu\nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} + \dots \quad (1.46)$$

Поскольку координаты Q_i , вследствие их определения, зависят от масс атомов, то и коэффициенты ω_{λ} , $K_{\lambda\mu\nu}$ и т.д. также должны зависеть от них. Отсюда можно сделать вывод, что нахождение связи между нормальными координатами основной и изотопозамещённой молекулы предоставляет соотношения между различными постоянными, указанными выше, в самом общем виде.

Рассматривая гамильтониан основной молекулы

$$\mathcal{H}(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\mathcal{P}_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}), \quad (1.47)$$

и гамильтониан изотопозамещённой (с произвольным изотопическим замещением)

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\mathcal{P}_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x_{N\alpha}), \quad (1.48)$$

где $x_{N\alpha}$ — декартовы координаты N -го ядра в молекуле массой m_N , $\mathcal{P}_{N\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{N\alpha}}$ — оператор импульса, сопряжённый координате $x_{N\alpha}$, m'_N — масса изотопозамещённой молекулы, $V(x_{N\alpha})$ — потенциальная функция молекулы, в приближении Борна — Оппенгеймера не зависящая от масс, нетрудно получить гамильтониан изотопозамещённой молекулы в следующем виде:

$$H(x) = \mathcal{H}(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} \mathcal{P}_{N\alpha}^2 = \mathcal{H}(x) + h. \quad (1.49)$$

В выражении (1.49) явно выделено слагаемое h , отвечающее за изотопические эффекты. Согласно схеме, описанной в Параграфе 1.1, теперь необходимо перейти от декартовых координат ПФС ($x_{N\alpha}$) к МСК. Аналогично требованиям (1.10–1.14) необходимо, чтобы координаты изотопозамещённой модификации соответствовали тем же условиям и, следовательно, приводили бы гамильтониан $H(x)$ к уотсоновскому гамильтониану (1.45). Поскольку возможных преобразований существует бесконечно много, удобнее всего, имея в виду форму записи (1.49), выбрать следующий путь: преобразовать гамильтониан изотопозамещённой молекулы, используя нормальные координаты основной модификации, а затем уже преобразовать его в оператор уотсоновского типа [22]. Главным преимуществом такого подхода является то, что оператор h зависит лишь от масс атомов и постоянных «материнской» молекулы: равновесных параметров $r_{N\alpha}^0$, констант форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$, гармонических частот ω_λ , ангармонических постоянных $K_{\lambda\mu\nu}$, а также моментов инерции.

Константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ основной модификации и $l'_{N\alpha\lambda}$ замещённой, определяемые из условий Экарта, связаны между собой следующим образом:

$$l'_{K\gamma\lambda} = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^0 \frac{m_N^{1/2}}{m'_N} l_{K\alpha\mu} \alpha_{\lambda\mu}^{-1}, \quad (1.50)$$

где штрихованные параметры относятся к изотопозамещённой молекуле, индексы N и K нумеруют атомы, греческие индексы α и γ обозначают компоненты x , y , z соответствующих величин, греческие индексы λ и μ нумеруют колебательные состояния, $K_{\alpha\gamma}^0$ — матрица направляющих косинусов углов, определяющих поворот МСК при изотопозамещении, $\alpha_{\lambda\mu}$ — матрица, определяющая преобразование нормальных координат. Элементы этой матрицы получаются из следующих условий:

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu} \alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu}, \quad (1.51)$$

$$\sum_{\nu} A_{\lambda\nu} \omega_{\nu}^2 \alpha_{\nu\mu} = \alpha_{\lambda\mu} \omega_{\mu}^{\prime 2}. \quad (1.52)$$

Матрицы $K_{\alpha\gamma}^0$ можно определить, используя условия нормировки (связанные с условиями Эккарта):

$$\sum_{\alpha} K_{\alpha\beta}^0 K_{\alpha\gamma}^0 = \sum_{\alpha} K_{\beta\alpha}^0 K_{\gamma\alpha}^0 = \delta_{\beta\gamma}, \quad (1.53)$$

а также соотношения

$$\sum_{\beta} J_{\alpha\beta}^0 K_{\beta\gamma}^0 = I_{\gamma\gamma}^0 K_{\alpha\gamma}^0, \quad (1.54)$$

где $I_{\gamma\gamma}^0$ — элементы матрицы равновесных моментов инерции, а величины $J_{\alpha\beta}^0$ связаны с переопределением моментов инерции при изотопической замене и определяются как

$$J_{\alpha\beta}^0 = \sum_{\gamma\delta\kappa} \varepsilon_{\alpha\gamma\kappa} \varepsilon_{\beta\delta\kappa} J_{\gamma\delta}^0, \quad (1.55)$$

$$J_{\alpha\beta}^0 = J_{\beta\alpha}^0 = \sum_N m'_N r_{N\alpha}^0 r_{N\beta}^0 - \frac{\sum_K m'_K r_{K\alpha}^0 \sum_L m'_L r_{L\beta}^0}{\sum_N m'_N}, \quad (1.56)$$

где $r_{N\beta}^0$ — это декартовы координаты ядер «материнской» молекулы.

Набор формул (1.51–1.56) позволяет определить все значения коэффициентов $K_{\alpha\beta}^0$ и $\alpha_{\mu\nu}$, что, в свою очередь, необходимо для расчёта констант форм колебаний $l'_{N\alpha\lambda}$ по формуле (1.50). Знание же констант форм колебаний молекулы равносильно знанию практически всех характеристик колебательно-вращательного гамильтониана. Это связано с представлением гамильтониана в виде (1.42): такие величины, как ω_{λ} , $x_{\lambda\mu}$, B_{γ}^0 и т.д. могут быть выражены через константы форм колебаний. То же самое справедливо и для параметров недиагональных блоков (1.43–1.43): например, кориолисовы постоянные $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$, входящие в определение оператора колебательного углового момента (1.23) и зависящие от $l_{N\alpha\lambda}$ по формуле (1.25), дают главные вклады в кориолисовы параметры $C_{\alpha}^{vv'}$:

$$C_{\alpha}^{vv'} = 2B^0 \zeta_{vv'}^{\alpha}. \quad (1.57)$$

Пример оценки спектроскопических параметров возбуждённых состояний изотополога метана $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ опубликован в работе [37].

1.3. Фурье-спектроскопия

Поскольку регистрация экспериментальных спектров высокого разрешения осуществлялась с использованием Фурье-спектрометра BRUKER IFS 120HR, в этом параграфе приводится краткое описание методов Фурье-спектроскопии. Данный обзор основан, по большей части, на монографии профессора Альберта из Цюрихского технического университета (*ETH Zurich*) [23], а также учебном пособии по инфракрасной спектроскопии, изданного в МГУ [24].

Основным элементом Фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона (Рисунок 1.1). Свет, излучённый источником, попадает на светоделитель

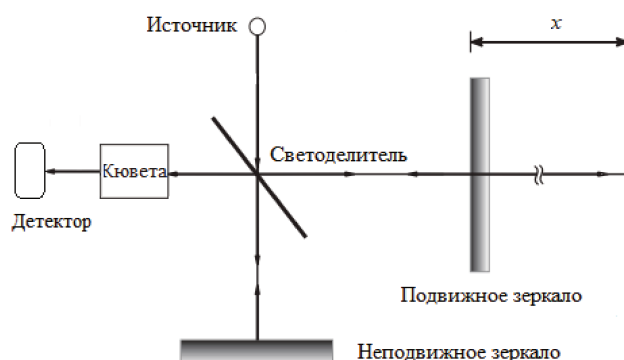


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема интерферометра Майкельсона

и разделяется на два луча, первый из которых падает на неподвижное зеркало, а второй, соответственно, на подвижное. После отражения обоих лучей они снова собираются на светоделителе и интерферируют. Результат (усиление или ослабление света) зависит от оптической разности хода двух лучей, т.е. является функцией положения x подвижного зеркала. Этот сигнал, проходящий через кювету с образцом и регистрируемый детектором, называется интерферограммой, $F(x)$. Затем, с использованием алгоритма быстрого Фурье-

преобразования, интерферограмма преобразуется в спектр — функцию $I(\tilde{\nu})$, зависящую от частоты (или волнового числа).

Интерферограмма $F(x)$ может быть записана в виде

$$F(x) = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu}, \quad (1.58)$$

где $I(\tilde{\nu})$ — спектральная плотность, зависящая от частоты (или волнового числа). Данное выражение представляет собой только переменную часть интерференционного сигнала. Обратное преобразование Фурье, соответственно, позволяет получить выражение для спектральной плотности:

$$I(\tilde{\nu}) = C \int_0^{\infty} F(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx, \quad (1.59)$$

где C — нормировочный множитель.

Выражения (1.58) и (1.59) получены для идеальной оптической системы. В реальности, поскольку существуют ограничения, например, на максимальную оптическую разность хода, а также конечный размер оптических элементов, спектральные линии приобретают форму, отличную от идеальной дельта-функции. Влияние конечности разности хода приводит к появлению понятия «номинального инструментального разрешения» [23], которое определяется как

$$\delta\tilde{\nu} = \frac{1}{d_{MOPX}}, \quad (1.60)$$

где d_{MOPX} — максимальная оптическая разность хода. Интерферограмма в этом случае должна быть умножена на прямоугольную функцию, что можно представить в виде свёртки с аппаратной функцией прибора (также называемой инструментальным контуром) вида $\sin(x)/x$. Как показано в монографии [23], ширина на полувысоте инструментального контура составляет $\Delta\tilde{\nu} = 1,207/2d_{MOPX}$. Это значение, называемое «разрешением интерферометра без аподизации» [23], обычно превосходит значение, даваемое (1.60).

Отличие формы реального источника от точечного вызывает эффект дополнительного уширения спектральных линий, который называется самоподи-зацией. Для того, чтобы минимизировать влияние этого фактора, используют диафрагму, позволяющую несколько повысить разрешение путём ограничения расходимости светового пучка. Это, однако, может привести к ухудшению отношения сигнал/шум, если используется слишком малая диафрагма. Оптимальный размер диафрагмы может быть оценён как

$$d_{opt} = \sqrt{\frac{4f^2}{d_{MOPX}\tilde{\nu}_{max}}}, \quad (1.61)$$

где $\tilde{\nu}_{max}$ — верхняя граница исследуемого спектрального диапазона, f — фокусное расстояние.

Для того, чтобы исключить влияние параметров установки, таких как спектральные характеристики оптических элементов (источника излучения, зеркал, светоделителя, фильтров, детекторов), а также возмущений, вызванных вакуумной системой, на результаты эксперимента, перед измерениями регистрируется фоновый (или *background*) спектр $I_0(\tilde{\nu})$, записываемый с пустой кюветой. Затем регистрируется рабочий спектр $I(\tilde{\nu})$. Результат деления $I(\tilde{\nu})$ на $I_0(\tilde{\nu})$

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{I(\tilde{\nu})}{I_0(\tilde{\nu})}, \quad (1.62)$$

называется спектром пропускания, а величина

$$A_e(\tilde{\nu}) = \ln \frac{I_0(\tilde{\nu})}{I(\tilde{\nu})}, \quad (1.63)$$

соответственно, спектром поглощения. Иногда эту величину рассчитывают, используя десятичный логарифм и обозначают её $A_{10}(\tilde{\nu})$.

В завершение данного параграфа необходимо рассмотреть также вопросы, связанные с определением контура линий. Как показывает квантовая теория [38], даже при идеальных условиях (т.е. на аппарате с гипотетическим разрешением $\delta\tilde{\nu} = 0$) любая спектральная линия обладает ненулевой шириной. В инфракрасных спектрах главными вкладками, ответственными за уширение, являются следующие [23]:

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

Форма (контур) линии обычно рассматривается с точки зрения эффективного сечения поглощения, которое по закону Бугера — Ламберта — Бера связано с величиной поглощения (1.63) как

$$A_e(\tilde{\nu}) = \ln \frac{I_0}{I} = \sigma(\tilde{\nu})Cl, \quad (1.64)$$

где C — концентрация, l — длина пути поглощения, $\sigma(\tilde{\nu})$ — эффективное сечение поглощения, I_0 и I — соответственно, интенсивности падающего и прошедшего путь l излучения.

Естественная ширина линии является результатом спонтанного излучения, описываемого коэффициентами Эйнштейна:

$$\Delta\nu_n = \frac{k_n}{2\pi} = c\Delta\tilde{\nu}_n, \quad (1.65)$$

где k_n — скорость спонтанной релаксации. Данное явление приводит к лоренцевой форме линии:

$$\sigma_L(\nu) = \sigma_0 \frac{(\Delta\nu_n/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_n/2)^2}, \quad (1.66)$$

где σ_0 — максимальное сечение поглощения, ν_0 — центр линии (положение максимума). Для большинства молекул в основном электронном состоянии время жизни колебательно-вращательного состояния составляет порядка 1 мс и больше [38], что приводит к ширине линии порядка 10^{-8} см⁻¹, что значительно меньше доплеровской ширины. В свою очередь, доплерово уширение, в частности, в рассматриваемом в настоящей работе спектральном диапазоне (~ 600 – 2000 см⁻¹), ограничивает максимальное разрешение при комнатной температуре в наибольшей степени. Форма линии в этом случае соответствует гауссовому тем-

пературному распределению молекул:

$$\sigma_G(\nu) = \sigma_0 \exp \left[\frac{-c^2(\nu - \nu_0)^2}{v_W^2 \nu_0^2} \right], \quad (1.67)$$

где σ_0 — максимальное сечение поглощения, ν_0 — центр линии (положение максимума), v_W — наиболее вероятная скорость молекул, которая при определённой температуре T и массе молекулы m равна

$$v_W = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (1.68)$$

Полная доплеровская ширина линии на полувысоте даётся выражением

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{mc^2}}. \quad (1.69)$$

Очевидно, что эта величина зависит от температуры, массы молекул и исследуемого диапазона частот. Таким образом, одним из путей уменьшения данного параметра является регулирование температуры, в частности, использование кювет и ячеек с охлаждением.

Наконец, широко использующийся в современной молекулярной спектроскопии (хотя и не лишённый недостатков) контур Фойгта представляется в виде свёртки лоренцева и доплеровского контуров:

$$P(x, y) = \frac{c}{\nu_0 v_W} \frac{1}{\sqrt{\pi}} K(x, y), \quad (1.70)$$

где

$$x = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}, \quad (1.71)$$

$$y = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}, \quad (1.72)$$

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int \frac{\exp(-r^2)}{y^2 - (x - r)^2} dr. \quad (1.73)$$

Величина $K(x, y)$ обычно определяется численными методами. Интеграл в (1.73) берётся по всей линии.

Интенсивность изолированной спектральной линии при отсутствии внешнего поля может быть рассчитана (следуя, например [39]) по формуле

$$k_{\sigma}^N = \int \alpha(\sigma') d\sigma' = \frac{8\pi^3\sigma}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma}{kT}\right) \right] \frac{g_A}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) R_A^B, \quad (1.74)$$

где величина k_{σ}^N — это интенсивность линии (не зависящая от давления и длины пути поглощения), $\sigma = (E_B - E_A)/hc$ — частота, E_B и E_A — энергии верхнего и нижнего состояний, соответственно, g_A — статистический вес (в настоящей работе определяется в Параграфе 3.3), $Q(T)$ — статистическая сумма (также рассчитана в Параграфе 3.3), $R_A^B = |\langle A|P_z|B\rangle|^2$ — квадрат матричного элемента эффективного дипольного момента. Как и многие другие величины в методе эффективных операторов, эффективный дипольный момент можно разложить в ряд с параметрами, которые определяются эмпирическим путём:

$$P_z = \sum_{\alpha} \lambda_{z\alpha} \mu_{\alpha}. \quad (1.75)$$

Подробное описание построения оператора эффективного дипольного момента с использованием аппарата неприводимых тензорных операторов приведено в [40]. Важным является тот факт, что величины, входящие в этот оператор, можно определить, измеряя экспериментальные интенсивности линии колебательно-вращательных спектров. Для этого, как отмечено выше, необходимо аппроксимировать линию некоторым «теоретическим» контуром. На сегодняшний день рекомендуемым [41] к использованию (в том числе, для представления результатов в базы *HITRAN*) является так называемый контур Хартманна — Тран [42]. В этом контуре учтены не только лоренцевское и доплеровское уширения спектральных линий, но также и влияние изменения скорости молекул при столкновениях.

В общем виде контур Хартманна — Тран даётся в следующем виде:

$$F_{HTP} = \frac{1}{\pi} Re \left(\frac{A(\nu)}{1 - [\nu_{vc} - \eta(C_0 - 3C_2/2)]A(\nu) + \frac{\eta C_2}{v_{a0}^2} B(\nu)} \right), \quad (1.76)$$

где

$$A(\nu) = \frac{\sqrt{\pi}c}{\nu_0 v_{a0}} [w(iZ_-) - w(iZ_+)], \quad (1.77)$$

$$B(\nu) = \frac{\sqrt{v_{a0}^2}}{\tilde{C}_2} \left[-1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}}(1 - Z_-^2)w(iZ_-) - \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Y}}(1 - Z_+^2)w(iZ_+) \right], \quad (1.78)$$

где в этих выражениях, учитывая $w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z-t} dt$,

$$Z_{\pm} = \sqrt{X + Y} \pm \sqrt{Y}; \quad X = \frac{-i(\nu_0 - \nu) + \tilde{C}_0}{\tilde{C}_2}; \quad Y = \left(\frac{\nu_0 v_{a0}}{2c\tilde{C}_2} \right)^2, \quad (1.79)$$

где теперь $\tilde{C}_0 = (1 - \eta)(C_0 - \frac{3C_2}{2}) + \nu_{VC}$; $\tilde{C}_2 = (1 - \eta)C_2$ и $C_n = \Gamma_n + i\Delta_n$; $v_{a0} = \frac{c}{\sqrt{\ln 2\nu_0}} \Gamma_D$ — наиболее вероятная скорость, выраженная через доплеровскую полуширину. Всего для полного описания линии в контуре Хартманна — Тран заложено семь параметров. Четыре из них ответственны за описание зависимости формы контура от скорости релаксации ($\Gamma_0, \Gamma_2, \Delta_0, \Delta_2$), параметр η отвечает за корреляцию между скоростью и изменением вращательного состояния вследствие столкновений. Если «выключить» эти параметры (положить их равными нулю и не варьировать), контур Хартманна — Тран переходит в контур Фойгта (1.70)

1.4. Описание молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Исследуемая молекула является плоской молекулой (что объясняется наличием двойной связи, которая не позволяет группам CH_2 и CD_2 вращаться друг относительно друга; то же справедливо и для других изотопологов этилена) типа асимметричного волчка, т.е. обладает тремя различными главными моментами инерции. Соответственно, различными являются и вращательные постоянные A, B и C , определяемые следующими соотношениями:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}; \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}; \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}, \quad (1.80)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света, I_x — соответствующий главный момент инерции. Моменты инерции упорядочены по возрастанию (I_A —

наименьший, I_C — наибольший), что соответствует Γ -представлению (индекс r указывает, что используется правосторонняя система координат). Параметр асимметрии молекулы $\kappa = (2B - A - C)/(A - C) \approx -0,8600$. Схематическое изображение молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ представлено на Рисунке 1.2.

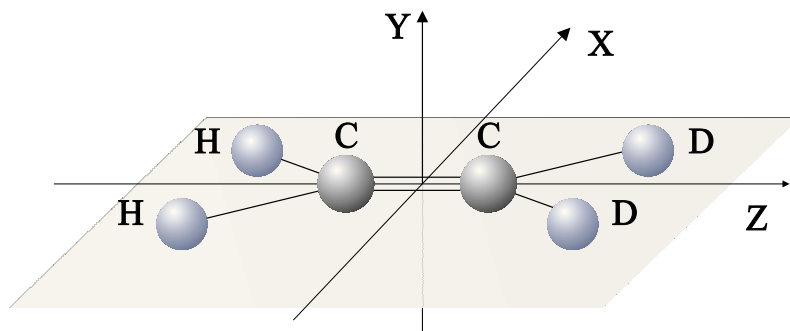


Рисунок 1.2 – Молекула $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Исследуемая молекула обладает плоскостями симметрии OXZ (плоскость молекулы) и OYZ , а также осью симметрии второго порядка Z , лежащей на прямой, образованной пересечением двух указанных плоскостей. Центр симметрии отсутствует, так как центр масс молекулы смещён в сторону ядра углерода, связанного с двумя атомами дейтерия. Из этого также следует, что оси X и Y не являются осями симметрии.

Группа симметрии молекулы изоморфна точечной группе C_{2v} , таблица характеров которой представлена в Таблице 1.1 [26].

Таблица 1.1 – Таблица характеров группы C_{2v}

Неприводимое представление	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	Колебания	Вращательные операторы (Γ^r)
1	2	3	4	5	6	7
A_1	1	1	1	1	$q_1, q_2, q_3, q_{11}, q_{12}$	
A_2	1	1	-1	-1	q_4	J_z, k_{zz}
B_1	1	-1	1	-1	q_5, q_6, q_9, q_{10}	J_y, k_{zy}
B_2	1	-1	-1	1	q_7, q_8	J_x, k_{zx}

В первом столбце Таблицы 1.1 указаны четыре неприводимых представления группы C_{2v} , в столбцах 2–5 — характеры, соответствующие перечисленным элементам группы (где E — единичный элемент, C_2 — ось симметрии второго порядка, σ_v — плоскость симметрии). В шестом столбце приведена классификация колебательных координат по неприводимым представлениям группы C_{2v} , а в столбце 7 — классификация проекций оператора углового момента \hat{J} и компонентов матрицы направляющих косинусов $k_{Z\alpha}$ [25].

На Рисунке 1.3 представлены все двенадцать нормальных колебательных мод [43], представляющих совокупное движение составляющих исследуемую молекулу атомов.

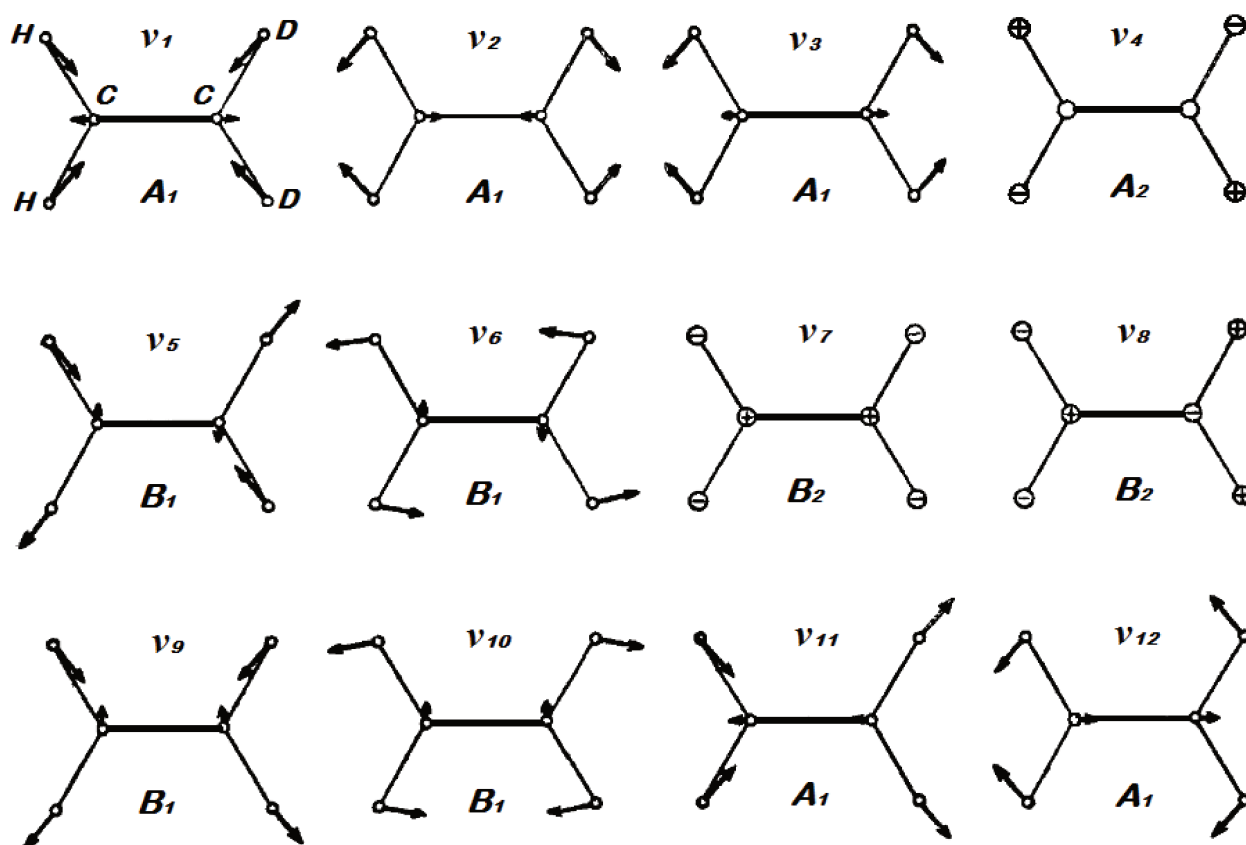


Рисунок 1.3 – Нормальные колебания молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Стрелками указано движение атомов в плоскости молекулы; для внеплоскостных колебаний, соответствующих полосам ν_4 , ν_7 и ν_8 движения атомов обозначены знаками «+» и «-». Для каждого колебания указано неприводимое представление группы C_{2v} , по которому преобразуются его координаты. Как от-

мечено в обзоре литературы во Введении, нумерация колебаний унаследована от «материнской» молекулы этилена C_2H_4 (сохранена нотация, введённая для дейтерированных изотопологов Кроуфордом [6]). Необходимо также отметить, что в инфракрасном спектре молекулы $CH_2=CD_2$ наблюдается больше активных фундаментальных колебаний (а именно, 11 против 5 у C_2H_4), поскольку группа C_{2v} является подгруппой группы симметрии D_{2h} основного изотополога. Единственным запрещённым по симметрии фундаментальным состоянием является ($\nu_4 = 1$).

Согласно [43], в молекуле типа асимметричного волчка, обладающей группой симметрии C_{2v} , разрешены переходы с основного состояния на состояния, образующие три типа полос со следующими правилами отбора (связанными с соответствующими свойствами симметрии оператора дипольного момента):

- полосы *a*-типа, соответствующие переходам $A_1 \leftarrow A_1$: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = \text{чёт.}$, $\Delta K_c = \text{нечёт.}$;
- полосы *b*-типа, соответствующие переходам $A_1 \leftarrow B_1$: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = \text{нечёт.}$, $\Delta K_c = \text{нечёт.}$;
- полосы *c*-типа, соответствующие переходам $A_1 \leftarrow B_2$: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = \text{нечёт.}$, $\Delta K_c = \text{чёт.}$;

Таким образом можно проклассифицировать все фундаментальные полосы молекулы $CH_2=CD_2$: полосы $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_{11}$ и ν_{12} — это полосы *a*-типа, полосы ν_5, ν_6, ν_9 и ν_{10} — *b*-типа, а ν_7 и ν_8 — *c*-типа. Полоса ν_4 запрещена в поглощении. Все дважды возбуждённые (вообще, любые чётные) обертоны, соответственно, представляют полосы *a*-типа. Для комбинационных полос принадлежность к определённому типу можно выяснить, используя таблицу умножения группы C_{2v} и классификацию колебательных состояний по неприводимым представлениям этой группы (см. Таблицу 1.1). Например, полоса $\nu_7 + \nu_{10}$ запрещена в поглощении (соответствующее состояние ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) преобразуется по неприводимому представлению A_2 группы C_{2v}), потому переходы, относящиеся к ней, могут наблюдаться в инфракрасном спектре лишь вследствие взаимодей-

ствия с другими колебательными состояниями. Противоположным примером может служить полоса $\nu_4 + \nu_7$: хотя состояние $(v_4 = 1)$ является запрещённым, состояние $(v_4 = v_7 = 1)$ преобразуется по неприводимому представлению B_1 , следовательно, полоса является полосой b -типа и может наблюдаться в спектре.

- две внешние многоходовые ячейки Уайта с базовой длиной 1 метр (максимальная оптическая длина пути — до 50 метров) и 2,4 метра (максимальная оптическая длина пути — до 200 метров) [44];
- набор кювет очень малой длины — 1,49 мм и 0,24 мм для регистрации спектров с высоким давлением [45];
- возможность регулировать температуру ячейки (для внешних многоходовых ячеек).

Номинальное инструментальное разрешение экспериментальной установки, $\delta\tilde{\nu}$, определяется соотношением $1/d_{\text{МОРХ}}$ (максимальная оптическая разность хода) и при максимальной длине пробега подвижного зеркала в 2,38 метра составляет $0,0021 \text{ см}^{-1}$. Для достижения максимального разрешения все спектры записывались в режиме без аподизации (*Boxcar*). Во всех проведённых экспериментах использовались следующие оптические элементы: в качестве источника излучения был выбран глобар, светоделитель и оптические окна изготовлены из бромида калия (KBr), детектор излучения — кадмий-ртуть-теллур (КРТ или *MCT*). Образцы газа $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ приобретены в *CDN Isotopes* (Канада), химическая чистота — не менее 99 %. Для калибровки спектра во всех экспериментах использовались линии N_2O и H_2O из базы данных HITRAN [46].

Зарегистрированные спектры использовались для решения двух связанных, но значительно различающихся задач — определения частот (т.е. положений линий в спектре) и энергий, а также анализа абсолютных интенсивностей и полуширин спектральных линий, поэтому дальнейший обзор спектров разбит на два соответствующих параграфа. Здесь же необходимо отдельно отметить, что спектры высокого разрешения в диапазоне $950\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ были предоставлены группой профессора Т.Л. Тана из Наньянского Технологического Университета Сингапура (зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR, образцы газа получены в *Cambridge Isotope Laboratories* (Массачусетс, США), химическая чистота - не менее 98 %). При регистрации спектров использовались те же оптические элементы, что указаны выше.

2.2. Регистрация спектров для определения положений и энергий спектральных линий

Для решения энергетической задачи необходимо сначала провести интерпретацию спектров, т.е. присвоить каждой спектральной линии соответствующие вращательные квантовые числа и принадлежность к соответствующему колебательному состоянию, а также определить положения спектральных линий. На первом этапе интерпретации наиболее оптимальным представляется последовательно рассматривать серии переходов по квантовым числам J и K_a , начиная с минимальных. Как правило, таким переходам соответствуют наиболее сильные линии: например для сильных колебательных полос ν_7 и ν_8 максимальную интенсивность имеют линии с K_a порядка 0–3, и J порядка 10–13. Если при этом поглощение линии будет слишком велико (превышает 1, что соответствует стремлению пропускания к нулю, см. (1.62)–(1.63)), то точно определить её положение будет невозможно, поскольку пик линии будет слишком широким (аналогичное справедливо и для спектра пропускания). Поглощение линии же, как следует из закона Бугера — Ламберта — Бера (1.64), зависит от концентрации (то есть, фактически, от давления газа) и длины пути поглощения. Поэтому в первую очередь необходимо исследовать спектры, зарегистрированные с меньшими давлением и оптической длиной пути для нахождения наиболее интенсивных линий с небольшими значениями вращательных квантовых чисел J и K_a . С другой стороны, вероятности перехода на вращательный уровень с большими значениями J и K_a (более 30 и 15, соответственно) значительно ниже, что ведёт к уменьшению интенсивности линий с ростом J и K_a . Поэтому следующий шаг при решении задачи интерпретации спектра заключается в анализе спектров с большим значением произведения оптической длины пути на давление для нахождения слабых линий поглощения в далёких крыльях колебательно-вращательных полос.

Исходя из вышесказанного, при выполнении экспериментальной части ра-

боты в каждом изучаемом спектральном диапазоне записывалось несколько спектров с различными значениями длины пути поглощения, давления и температуры. В Таблице 2.1 приведены экспериментальные условия для шести зарегистрированных спектров.

Таблица 2.1 – Экспериментальные спектры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Номер спектра	Диапазон, см^{-1}	Разрешение, см^{-1}	Число сканов	Опт. длина пути, м	Диафр., мм	Темп., К	Давление, Па
I	600–1200	0,0021	310	4	1,5	$296 \pm 0,5$	7
II	600–1200	0,0021	400	4	1,5	$296 \pm 0,5$	150
III*	950–1300	0,0063**	970	0,8	1,5	$296 \pm 0,5$	800
IV	1300–2000	0,0025	560	16	1,3	$296 \pm 0,5$	30
V	1300–2000	0,0025	420	24	1,3	$296 \pm 0,5$	140
VI	1300–2000	0,0025	110	24	1,3	353 ± 3	150

* Спектры предоставлены проф. Таном из Наньянского университета, Сингапур

** Приведено не инструментальное, а итоговое разрешение (с учётом уширения линий)

В первом столбце приведён номер спектра, во втором — соответствующий спектральный диапазон. Для спектров I-II и IV-VI в третьем столбце приведено номинальное инструментальное разрешение (1.60). Необходимо отметить, что итоговое разрешение (в основном обусловленное доплеровским уширением) составило от $0,0022 \text{ см}^{-1}$ (для линий, расположенных в районе 600 см^{-1}) до $0,0044 \text{ см}^{-1}$ (для линий, расположенных в районе 1600 см^{-1}). Это соответствует точности определения центра линии порядка $0,00022\text{--}0,00044 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Число сканирований, отмеченное в четвёртом столбце, ответственно за отношение сигнал/шум. Размер диафрагмы, указанный в пятом столбце, выбран с учётом (1.61). Спектр VI записан с более высокой температурой для того чтобы увеличить заселённость верхних колебательных уровней и, следовательно, увеличить вероятность переходов на состояния с большими значениями вращательных квантовых чисел J и K_a .

На Рисунке 2.2 представлены спектры I и II. В этом диапазоне доминируют

две сильные полосы поглощения ν_7 и ν_8 . Даже при малом давлении (0,07 мбар) линии, относящиеся к этим полосам, могут быть легко идентифицированы. При большем давлении (1,5 мбар) сильные линии поглощения накрывают весь спектр и интерпретировать переходы, находящиеся рядом с ними, становится гораздо сложнее.

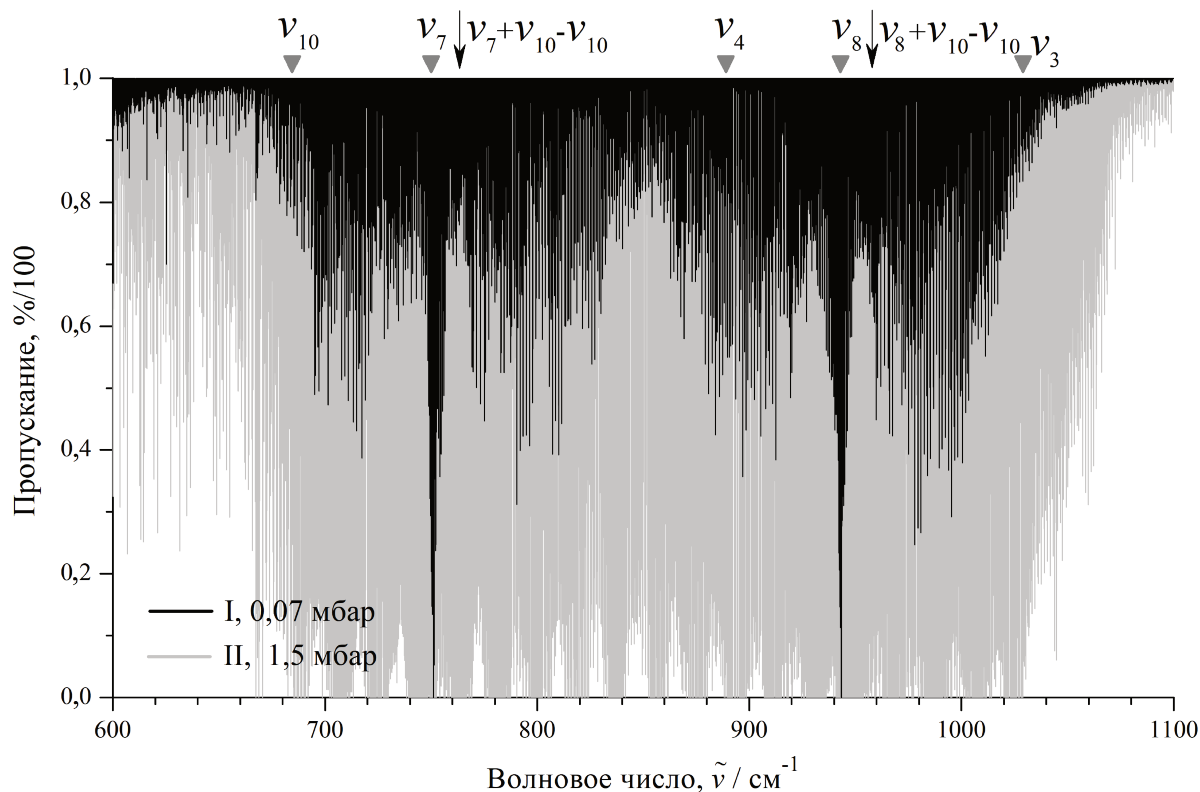


Рисунок 2.2 – Спектры I и II молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в диапазоне $600\text{--}1100\text{ см}^{-1}$

На Рисунке 2.2 также отмечены более слабые полосы поглощения ν_{10} и ν_3 . Ограничение, накладываемое оптическими элементами установки, а также набором установленных фильтров, не позволило записать спектр в области ниже 600 см^{-1} , из-за чего часть P -ветви полосы ν_{10} (со значениями $J \geq 30$) не удалось проинтерпретировать. R -ветвь полосы ν_{10} перекрыта P -ветвью полосы ν_7 , тогда как полоса ν_3 полностью находится в R -ветви ν_8 . Полоса ν_4 запрещена в поглощении по свойствам симметрии молекулы (см. Глава 1, Параграф 1.4), потому переходы, относящиеся к ней, могут проявляться в экспериментальном спектре только вследствие сильного резонансного взаимодействия с другими состояниями.

Кроме перечисленных фундаментальных полос, на Рисунке 2.2 указано также положение «горячих» полос $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$, соответствующих переходам с возбуждённого колебательного состояния ($\nu_{10}=1$). Подробное описание данных переходов, а также корректность их интерпретации рассматривается в Главе 3, Параграф 3.3. Часть спектра высокого разрешения II в области расположения Q-ветви полосы $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ приведена на Рисунке 2.3.

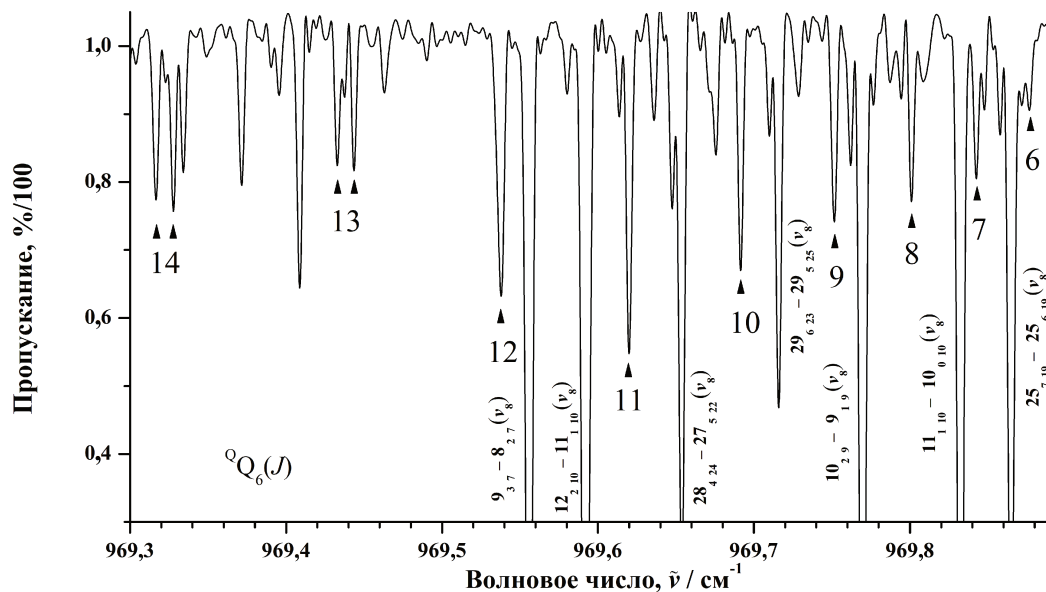


Рисунок 2.3 – Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Помимо «горячих» переходов (числа под чёрными треугольниками соответствуют значению J , значение K_a для всех переходов равно 6, что указано в нижнем индексе Q_6) указаны проинтерпретированные переходы, относящиеся к сильной полосе ν_8 . Легко видеть разницу в значениях интенсивностей линий фундаментальной и «горячей» полос: при сравнимых значениях вращательных квантовых чисел J , линии полосы $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ не достигают и 50 % пропускания, тогда как пропускание линий полосы ν_8 близко к нулю.

На Рисунке 2.4 приведён спектр высокого разрешения III, зарегистрированный группой профессора Тана. Хорошо различима структура R-ветви полосы ν_6 : серии переходов с одинаковыми значениями квантового числа K_a формируют своеобразные пилообразные «кластеры», что очень удобно при интерпретации переходов: при правильном определении квантовых чисел хотя бы для од-

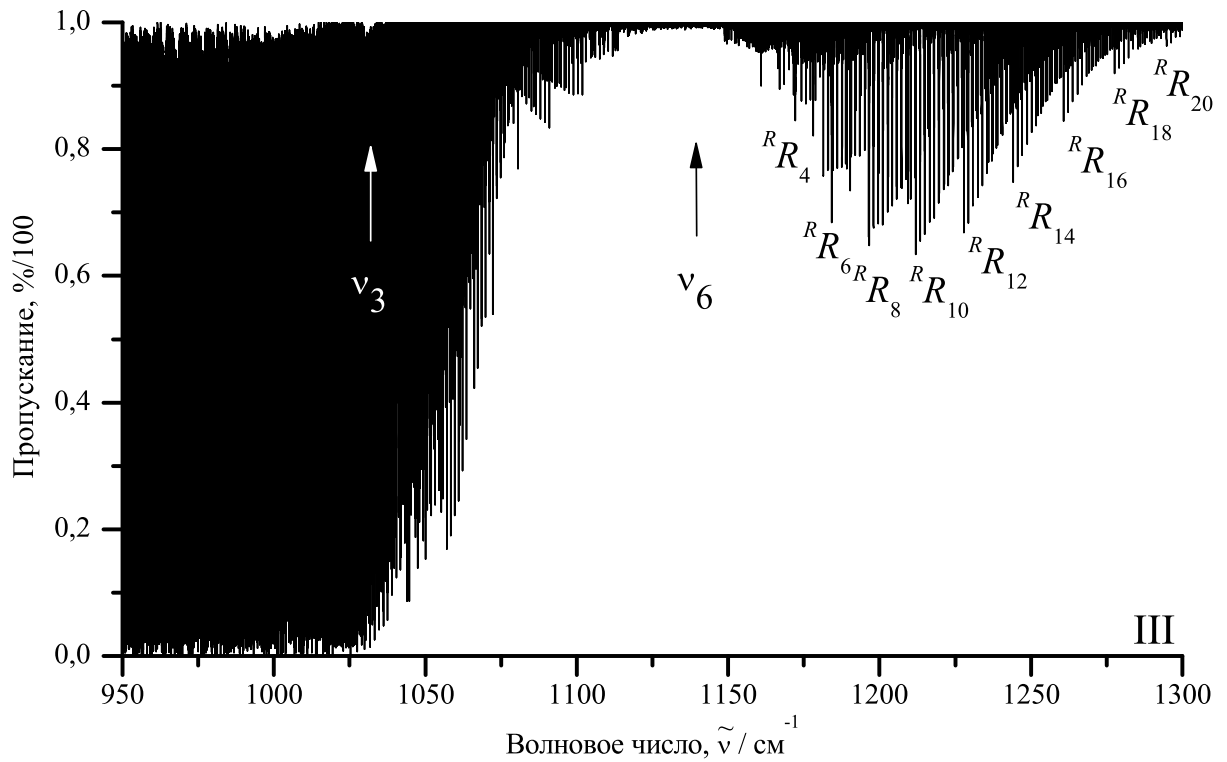


Рисунок 2.4 – Спектр III в диапазоне 950–1300 см⁻¹

ной подобной серии, остальные становятся очевидны. P -ветвь по большей части накрыта сильной полосой ν_8 и соседствует с примерно равной по интенсивности полосой ν_3 , однако различные переходы также формируют подобную структуру, которую можно различить на обзорном спектре в районе 1100 см⁻¹. Интерпретация переходов, относящихся к P -ветви, производилась для двух спектров (II и III) независимо, что возможно благодаря общей зарегистрированной области 950–1100 см⁻¹. Это также дало возможность проверить правильность калибровки обоих спектров: центры соответствующих линий совпадают с разницей в четвёртом-пятом знаках после запятой (необходимо ещё раз отметить, что разрешение спектра III несколько ниже, чем разрешение спектра II).

Поскольку полоса ν_6 является полосой b -типа (см. Параграф 1.4), правила отбора допускают переходы с двух разных нижних состояний с одинаковым числом J и попарно различных K_a и K_c (например, на верхний уровень (JK_aK_c) возможны переходы с уровней $(JK_a - 1K_c + 1)$ и $(JK_a + 1K_c - 1)$). По этой причине Q -ветвь полосы ν_6 состоит, фактически, из двух подветвей, смещён-

ных от центра полосы в разные стороны. В высоком разрешении часть Q -ветви изображена на Рисунке 2.5.

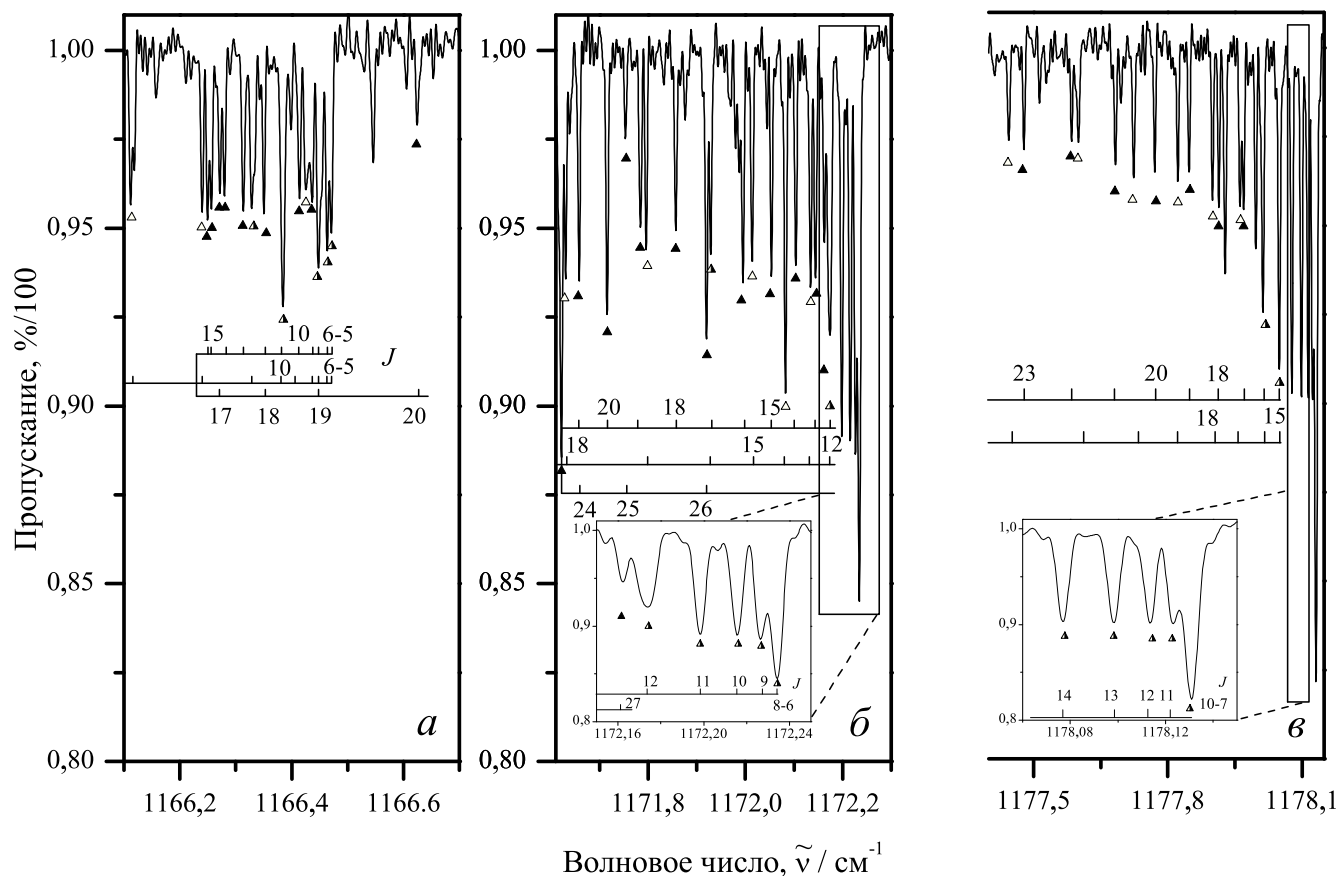


Рисунок 2.5 – Фрагмент высокого разрешения спектра III: а) переходы из серии с $K_a = 5$; б) переходы из серии с $K_a = 6$; в) переходы из серии с $K_a = 7$

Во всех трёх сериях переходов первая линия на самом деле состоит из нескольких, однако разрешения прибора недостаточно, чтобы их различить. Кроме того, Рисунок 2.5 иллюстрирует расщепление серий с разными квантовыми числами K_c (происходящего вследствие снятия вырождения уровней энергии), а также «разворот» серии: ситуацию, когда при дальнейшем возрастании квантового числа J (на Рисунке 2.5а, например, после $J = 16$, а на Рисунке 2.5б — $J = 22 - 23$), соответствующие линии серии выстраиваются не по убыванию волнового числа, а, напротив, по возрастанию. Подобное поведение может служить индикатором случайных резонансов.

Наконец, на Рисунке 2.6 приведены спектры IV и V (спектр VI мало отличается от спектра V, поэтому отдельно не приводится). В данном диапазоне

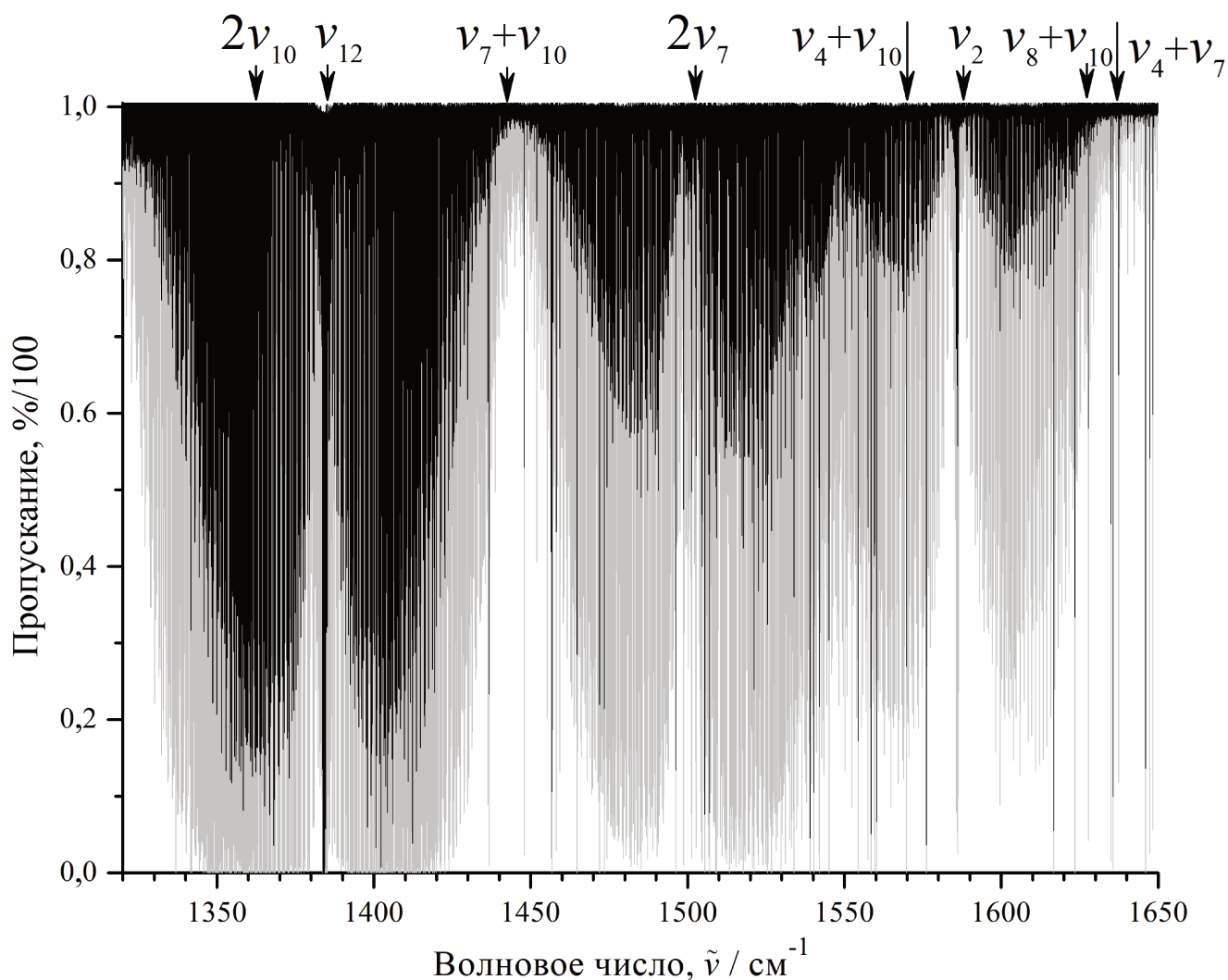


Рисунок 2.6 – Спектры IV и V в диапазоне 1300–1650 см^{-1}

выделяется относительно изолированная сильная фундаментальная полоса поглощения ν_{12} , которая скрывает под собой слабую обертоновую полосу $2\nu_{10}$. Следующей по интенсивности является обертоновая полоса $2\nu_7$, за которой следует фундаментальная полоса ν_2 . Кроме того, в рассматриваемой спектральной области присутствуют четыре комбинационные полосы: слабые полосы $\nu_4 + \nu_{10}$ и $\nu_4 + \nu_7$ и запрещённые в поглощении $\nu_7 + \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$. На Рисунке 2.6 также можно увидеть сильные линии поглощения водяного пара, по которым проводилась калибровка спектра [46].

2.3. Регистрация спектров для измерения интенсивностей и полуширин спектральных линий

Задача определения интенсивностей и полуширин спектральных линий, в отличие от энергетической задачи, в первую очередь требует воспроизведения контура линий. Поскольку контур изолированной линии всегда возможно определить и рассчитать с большей точностью, чем контур нескольких близко расположенных соседних линий, для анализа необходимо выбирать спектральный диапазон, в котором локализовано не слишком большое число переходов. Следующее требование состоит в том, что поглощение исследуемой линии не должно быть чрезмерным (т.е. линии не должны быть перенасыщенными). При этом для определения коэффициента уширения линий необходимо зарегистрировать несколько экспериментальных спектров с одинаковым значением пути поглощения и разными значениями давления, чтобы оценить влияние давления на этот параметр. Если полоса поглощения является слишком сильной, увеличение давления приведёт к перенасыщению линии и, как следствие, к непригодности её для анализа. Поэтому для решения поставленной задачи была выбрана ячейка длиной 0,23 м, а записывался спектр в диапазоне 1450–1650 см^{-1}), в районе расположения полос поглощения $2\nu_7$ и ν_2 . В Таблице 2.2 приведены соответствующие экспериментальные условия.

Таблица 2.2 – Экспериментальные спектры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Номер спектра	Диапазон, см^{-1}	Разрешение, см^{-1}	Число сканов	Опт. длина пути, м	Диафр., мм	Темп., К	Давление, Па
VII	1450–1650	0,0025	350	0,23	1,3	$296 \pm 0,5$	1000
VIII	1450–1650	0,0025	400	0,23	1,3	$296 \pm 0,5$	3333
IX	1450–1650	0,0025	400	0,23	1,3	$296 \pm 0,5$	6666
X	1450–1650	0,0025	300	0,23	1,3	$296 \pm 0,5$	10000

На Рисунке 2.7 для иллюстрации зависимости формы линий полосы $2\nu_7$ от давления приведены спектры VII–X, а на Рисунке 2.8 отдельно показаны

спектры VII и X (наиболее слабый и наиболее сильный, соответственно).

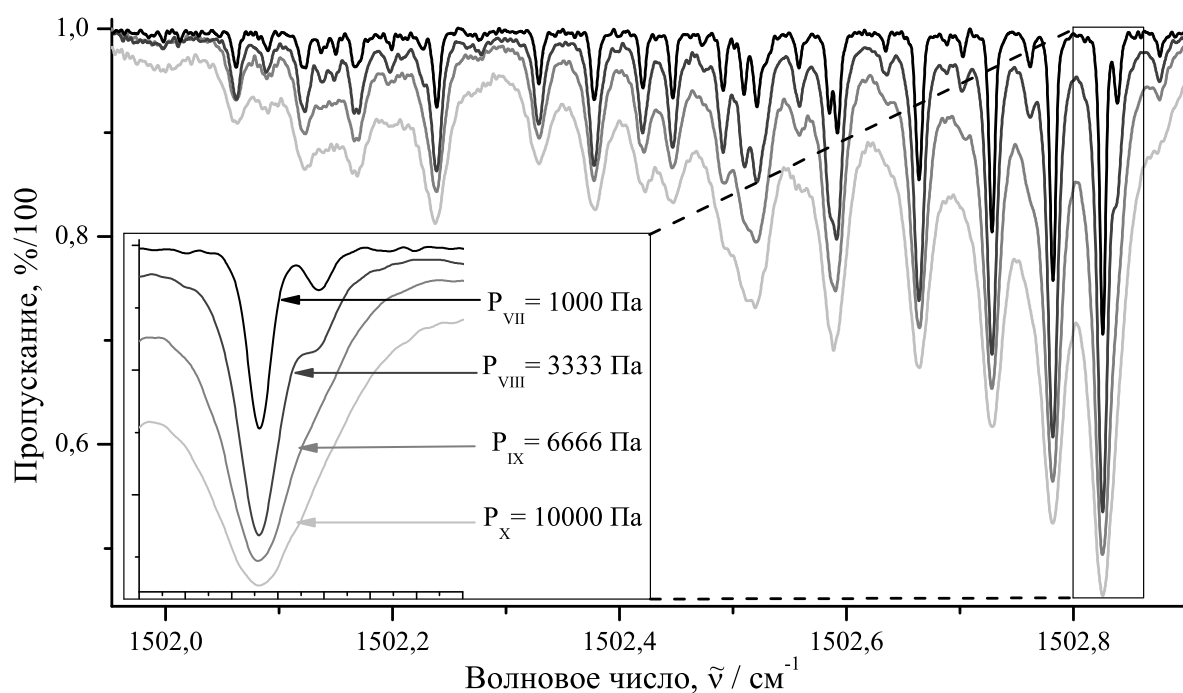


Рисунок 2.7 – Фрагмент спектров VII–X в области расположения Q -ветви
полосы поглощения $2\nu_7$

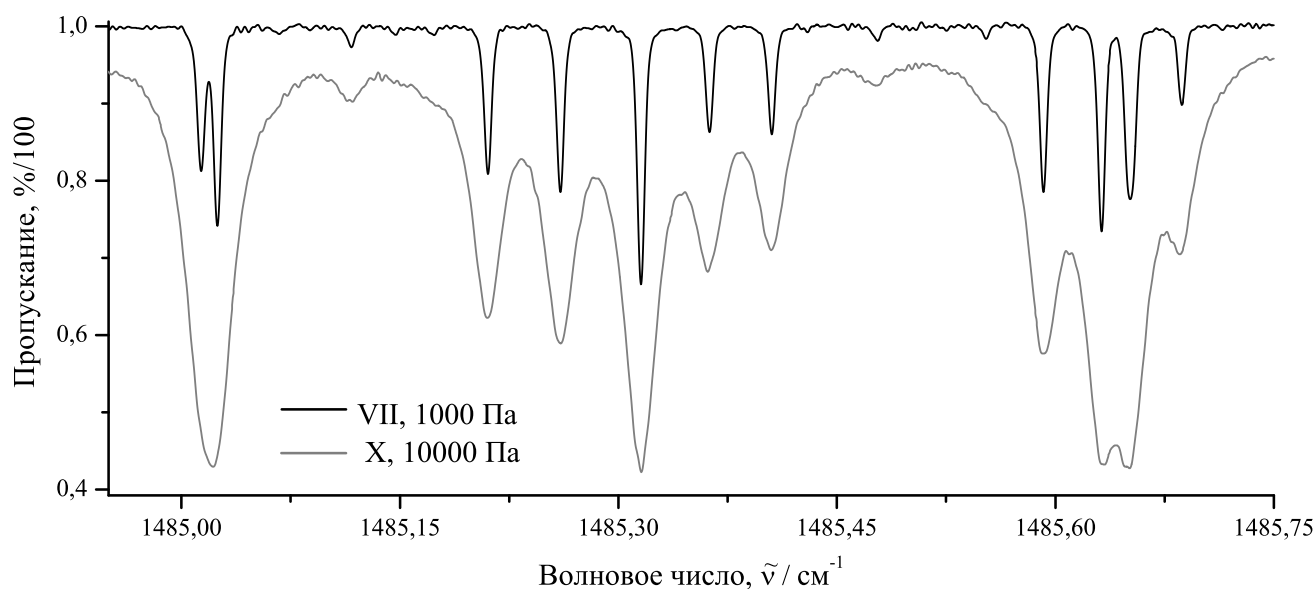


Рисунок 2.8 – Фрагмент спектров VII и X в области расположения P -ветви
полосы поглощения $2\nu_7$

Хорошо видно, что линии зарегистрированных при более высоком давлении спектров становятся шире, а также уменьшается разрешение эксперимен-

тального спектра — так, пара линий, расположенная в левой части Рисунка 2.8, и разрешённая в спектре, записанном при давлении 1000 Па, превращается в одну широкую линию при давлении 10000 Па. Линии, расположенные в промежутке от 1485,15 до 1485,45 см^{-1} при малом давлении можно рассматривать как хорошо изолированные и описывать каждую отдельным контуром. При более высоком давлении становится очевидно, что эти пять линий необходимо рассматривать как группу, что влечёт дополнительные трудности при измерении их полуширин и площадей под контуром. В данной работе «критерием изолированности» линии при указанных давлениях считалась удалённость её от прочих на расстояние порядка 0,1 см^{-1} .

Глава 3. Анализ спектров молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

В настоящей главе приводятся результаты анализа экспериментальных спектров, подробно описанных в Главе 2. Как уже указывалось выше, зарегистрированные спектры использовались для решения двух задач: во-первых, определения частот и энергий, во-вторых — анализа абсолютных интенсивностей и полуширин спектральных линий. Для решения первой задачи, которая подразумевает проведение интерпретации спектра, идентификацию как можно большего количества спектральных линий, а затем расчёт для всех найденных переходов соответствующих значений энергии, использовались спектры I–VI (см. Таблицу 2.1). Вторая задача, связанная с изучением характеристик поглощения молекулы, требует большой внимательности к контурам линий, и для её решения использовались зарегистрированные в короткой кювете при разных давлениях спектры VII–X.

Для удобства восприятия, глава разбита на параграфы, соответствующие спектральным диапазонам. Внутри параграфов дополнительно устроено деление по решаемым задачам: интерпретация спектра, теоретические расчёты, решение обратной задачи.

3.1. Спектральный диапазон $1300\text{—}1450\text{ см}^{-1}$

Для проверки адекватности выбранной модели, первой задачей настоящей работы стало исследование спектральной области $1300\text{—}1450\text{ см}^{-1}$. В этом диапазоне расположена сильная фундаментальная полоса поглощения ν_{12} , а также значительно более слабая обертоновая полоса $2\nu_{10}$, соответствующая дважды возбуждённому колебательному состоянию ($\nu_{10} = 2$) (см. Рисунок 2.6). Кроме того, предварительный анализ и данные Хегеланда [16] показали, что для анализа указанных полос при решении обратной спектроскопической задачи следует рассматривать также состояния ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) и ($\nu_7 = 2$). Первое из

них соответствует запрещённой в поглощении полосе $\nu_7 + \nu_{10}$, расположенной в дальней части R -ветви полосы ν_{12} , второе — оберточной полосе $2\nu_7$. Оба последних состояния рассматриваются как «тёмные», т.е. переходы, относящиеся к ним, не участвуют в решении обратной спектроскопической задачи. Также следует заметить, что выбор исследуемого диапазона был мотивирован, в первую очередь, наличием наименьшего количества взаимодействующих состояний — для сравнения в области $600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (см. Рисунок 2.2) расположено шесть взаимодействующих полос, а в более высокоэнергетических областях плотность расположения колебательных состояний резко возрастает. Вторым немаловажным фактором стало то, что указанный диапазон изучался последним на текущий момент — это даёт возможность сравнить качество эксперимента и сделать выводы о целесообразности исследования: сравнить количество обнаруженных спектральных линий и максимальные значения квантовых чисел J и K_a для проинтерпретированных переходов.

3.1.1. Интерпретация экспериментального спектра. Расчёт параметров основного колебательного состояния

На первом этапе на основе метода комбинационных разностей проведена интерпретация экспериментального спектра (использованы спектры IV, V и VI, Таблица 2.1). Вращательная структура основного колебательного состояния рассчитана на основе параметров, опубликованных Хегеландом [15]. В результате анализа проидентифицировано порядка 1960 переходов, принадлежащих полосе ν_{12} , максимальные значения квантовых чисел J^{max} и K_a^{max} составили, соответственно, 48 и 20. Благодаря высокому разрешению и хорошему уровню отношения сигнал/шум, возможной оказалась также интерпретация линий, относящихся к слабой полосе $2\nu_{10}$ — в общей сложности около 320 впервые зарегистрированных переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{max} = 24$ и $K_a^{max} = 7$. Для сравнения в работе Хегеланда [16] содержатся данные, описывающие 1426 переходов для полосы ν_{12} , с максимальными зна-

чениями квантовых чисел $J^{max} = 40$ и $K_a^{max} = 19$. Как было указано выше, информация о переходах, принадлежащих полосе $2\nu_{10}$, до настоящего времени отсутствовала в литературе.

Корректность интерпретации для не слишком больших значений J и K_a подтверждается соответствием «теоретических» (рассчитанных на основе известных параметров из [15], а также [12]) и «экспериментальных» (кавычки здесь подразумевают, что эти величины не получены напрямую из эксперимента, а вычислены как разности положений соответствующих линий спектра) значений комбинационных разностей. В Таблице 3.1 для иллюстрации приведены некоторые экспериментальные комбинационные разности основного состояния для больших значений квантового числа J .

Таблица 3.1 – Некоторые комбинационные разности основного состояния молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Комб. разности	$\nu_{\text{эксп.}}$	$\Delta \times 10^4$	$\Delta \times 10^4$ [12]	$\Delta \times 10^4$ [15]
1	2	3	4	5
34 0 34 – 32 0 32	91,78259	2,7	–9,0	–4,7
35 0 35 – 33 0 33	94,47046	1,7	–12,0	–7,9
36 0 36 – 34 0 34	97,15736	–0,1	–15,0	–11,4
37 0 37 – 35 0 35	99,84363	1,1	–14,7	–11,8
38 0 38 – 36 0 36	102,52871	0,8	–16,2	–14,2
39 0 39 – 37 0 37	105,21280	0,8	–17,4	–16,4
40 0 40 – 38 0 38	107,89604	2,7	–16,6	–16,8
41 0 41 – 39 0 39	110,57780	1,2	–19,6	–21,5
42 0 42 – 40 0 40	113,25865	1,4	–20,7	–24,4
43 0 43 – 41 0 41	115,93819	–0,1	–23,5	–29,3
44 0 44 – 42 0 42	118,61679	0,7	–24,0	–32,3
45 0 45 – 43 0 43	121,29431	2,6	–23,4	–34,6
46 0 46 – 44 0 44	123,97021	0,6	–26,8	–41,2
47 0 47 – 45 0 45	126,64497	–0,4	–29,1	–47,2
48 0 48 – 46 0 46	129,31869	1,0	–29,0	–51,3

В первом столбце Таблицы 3.1 указаны комбинационные разности, во втором столбце приведены значения («экспериментальные») разности энергий соответствующих вращательных уровней. В четвёртом и пятом столбцах, соответственно, приведены разницы между экспериментальными данными и рассчитанными на основании параметров из работ Хироты [12] и Хегеланда [15]. С увеличением квантовых чисел разница между значениями начинает быстро возрастать, что заметно из анализа последних двух столбцов (это объяснимо, если принять во внимание значительно меньшую протяжённость серий по квантовому числу J в [15, 16]). Данное обстоятельство предоставляет возможность рассчитать новый набор параметров основного колебательного состояния, описывающий вращательную структуру с большей точностью (в третьем столбце представлена разница между экспериментальными комбинационными разностями и полученными из расчёта с новыми параметрами). Для решения этой задачи использовались не только экспериментальные значения положения линий полосы ν_{12} , но и комбинационные разности, полученные из предварительного анализа колебательных полос ν_7 и ν_8 , расположенных в спектральном диапазоне 600—1200 см^{-1} . Следует особо отметить, что необходимость этого связана с правилами отбора по квантовым числам K_a и K_c : для полосы a -типа (ν_{12}) $\Delta K_a = 0, \pm 2$, $\Delta K_c = \pm 1$, тогда как для полос c -типа (ν_7 и ν_8) $\Delta K_a = \pm 1$, $\Delta K_c = 0, \pm 2$.

В общей сложности было построено более 2500 «экспериментальных» комбинационных разностей ($J^{max} = 48$, $K_a^{max} = 19$, $0 \leq \Delta J \leq 2$ и $0 \leq \Delta K_a \leq 2$), из которых в дальнейшем выбраны 271, полученные из пар неискажённых симметричных неперенасыщенных линий относительно высокой интенсивности. Кроме того, было добавлено 17 микроволновых переходов из работы [12]. В дальнейшем эти комбинационные разности были использованы в вариационной процедуре определения параметров основного колебательного состояния с оператором изолированного состояния (1.45) на основе взвешенного метода наименьших квадратов (веса взяты пропорционально величине $(1/\Delta)^2$, где Δ — неопре-

делённость значения энергии возбуждённого колебательного состояния). В Таблице 3.2 приведены значения параметров основного колебательного состояния. Во второй и третьей колонках приведены параметры из [12] и [15], соответственно. В четвёртой колонке указаны рассчитанные по описанной процедуре значения параметров основного колебательного состояния, в скобках — стандартное отклонение (1σ).

Таблица 3.2 – Спектроскопические параметры основного колебательного состояния молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	Из [12]	Из [15]	Эта работа
1	2	3	4
A	3,25214(5)	3,2521341(21)	3,2521275(16)
B	0,85643449(80)	0,8564346(9)	0,856434612(32)
C	0,67609409(80)	0,6760956(24)	0,676094350(29)
$\Delta_K \times 10^4$	0,4083	0,40606(11)	0,406308(96)
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0,06401(90)	0,06473(6)	0,064568(35)
$\Delta_J \times 10^4$	0,01092(19)	0,010967(15)	0,0109715(32)
$\delta_K \times 10^4$	0,0687(20)	0,06856(5)	0,069199(61)
$\delta_J \times 10^4$	0,00263(2)	0,0026213(19)	0,00262819(77)
$H_K \times 10^8$	—	0,2054(20)	0,2024(20)
$H_{KJ} \times 10^8$	—	-0,0067(13)	0,547(88)
$H_{JK} \times 10^8$	—	0,0045(8)	—
$H_J \times 10^8$	—	0,00025(8)	0,000050(14)
$h_K \times 10^8$	—	—	-0,1258(51)

Из анализа Таблицы 3.2 видно, что во всех трёх наборах параметров очень близкие значения имеют вращательные постоянные A , B и C , а также параметры центробежного искажения первого порядка (Δ и δ). Однако параметры H отличаются от рассчитанных Хегеландом [15] весьма значительно, а параметр H_{JK} вообще отсутствует в новом наборе (вместо него оказалось целесообразным использовать h_K). В то же время, новый набор параметров позволяет воспроизвести изначальные комбинационные разности, полученные из анализа экспе-

риментального спектра, с более высокой точностью: так, среднеквадратическое отклонение «экспериментальных» от рассчитанных на основе параметров из [15] и [12] комбинационных разностей (из 271, участвовавших в решении обратной задачи) составляет $4,1 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $116,4 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, соответственно, тогда как новый набор параметров (колонка 4 Таблицы 3.2) уменьшает среднеквадратическое отклонение до $1,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Помимо этого, было проведено сравнение энергий, рассчитанных с помощью полученного набора параметров, с микроволновыми данными. В Таблице 3.3 приведены 17 микроволновых переходов, опубликованных Хиротой и др. [12].

Таблица 3.3 – Микроволновые переходы в молекуле $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в МГц)

Переход	$\nu_{\text{эксп.}}$	Δ	Δ (из [12])	Δ (из [15])
1	2	3	4	5
1 0 1 ← 0 0 0	45 943,928	-0,002	0,008	-0,039
2 0 2 ← 1 0 1	91 533,381	0,005	0,024	-0,072
2 1 2 ← 1 1 1	86 480,818	-0,095	-0,077	-0,199
3 0 3 ← 2 0 2	136 659,633	-0,022	-0,005	-0,147
3 1 3 ← 2 1 2	129 541,208	-0,005	0,017	-0,158
3 1 2 ← 2 1 1	145 746,403	-0,019	-0,024	-0,087
3 2 2 ← 2 2 1	137 824,016	0,026	0,005	-0,075
3 2 1 ← 2 2 0	138 993,053	0,079	0,062	-0,006
4 0 4 ← 3 0 3	180 882,216	0,005	0,011	-0,174
4 1 4 ← 3 1 3	172 399,023	0,000	0,014	-0,203
4 2 3 ← 3 2 2	183 533,569	-0,001	-0,041	-0,134
8 2 6 ← 8 2 7	53 090,598	-0,008	0,004	0,320
9 2 7 ← 9 2 8	78 305,078	-0,008	0,005	0,395
10 2 8 ← 10 2 9	109 211,211	-0,012	-0,005	0,438
13 3 10 ← 13 3 11	62 937,912	-0,009	-0,014	-0,231
14 3 11 ← 14 3 12	89 944,923	0,012	0,011	-0,448
15 3 12 ← 15 3 13	123 173,558	0,008	-0,001	-0,807
СКО		0,031	0,028	0,302

В третьем столбце приведены отклонения энергий, рассчитанных на основе нового набора параметров, от экспериментальных энергий (столбец 2), в четвёртом столбце — соответствующие значения из работы Хироты [12], в пятом — рассчитанные на основе параметров из работы Хегеланда [15]. В последней строке указано среднеквадратическое отклонение (СКО) для всех трёх наборов параметров. Нетрудно видеть, что новый набор воспроизводит микроволновые данные с точностью, близкой к исходной (ср. третий и четвёртый столбцы Таблицы 3.3).

Всё вышеперечисленное позволяет утверждать, что вращательная структура основного колебательного состояния рассчитана с высокой точностью, и, следовательно, интерпретация спектра для больших значений квантовых чисел J и K_a также проведена корректно. Это даёт возможность перейти ко второму этапу решения поставленной задачи — расчёту вращательной структуры возбуждённых колебательных состояний и, далее, решению обратной спектроскопической задачи с целью определения параметров колебательно-вращательного гамильтониана.

3.1.2. Расчёт параметров молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ на основе теории изотопозамещения

Для того, чтобы иметь возможность оценить значения спектроскопических параметров различных изотопологов этилена в отсутствие экспериментальной информации (т.е., фактически, предсказать начальные значения этих параметров, уточняя их по мере анализа экспериментальных данных), в работе [47] были рассчитаны константы форм колебаний для молекулы C_2H_4 . В Таблице 3.4 приведены приближённые значения этих величин (исправлена опечатка для l_{5x11} и l_{6x11}).

Таблица 3.4 – Константы форм колебаний молекулы C₂H₄ (из статьи [47])

$N\alpha/\lambda$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$1x$	$-\frac{24}{100}$	$\frac{17}{100}$	$\frac{40}{100}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{8}$	$\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$-\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$2x$	$-\frac{24}{100}$	$\frac{17}{100}$	$\frac{40}{100}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{8}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$-\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$3x$	$\frac{24}{100}$	$-\frac{17}{100}$	$-\frac{40}{100}$	0	$-\frac{\sqrt{3}}{8}$	$-\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$-\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$4x$	$\frac{24}{100}$	$-\frac{17}{100}$	$-\frac{40}{100}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{8}$	$\frac{3\sqrt{3}}{13}$	0	0	$\frac{2\sqrt{6}}{21}$	$-\frac{13\sqrt{6}}{72}$	$-\frac{25\sqrt{7}}{259}$	$\frac{35\sqrt{6}}{222}$
$5x$	$\frac{14\sqrt{2}}{100}$	$-\frac{\sqrt{1222}}{60}$	$\frac{15\sqrt{6}}{100}$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25\sqrt{14}}{777}$	$-\frac{23\sqrt{7}}{273}$
$6x$	$-\frac{14\sqrt{2}}{100}$	$\frac{\sqrt{1222}}{60}$	$-\frac{15\sqrt{6}}{100}$	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{25\sqrt{14}}{777}$	$-\frac{23\sqrt{7}}{273}$
$1y$	$-\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$-\frac{17}{75}$	$-\frac{3}{20}$	0	$\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$-\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$-\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$-\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$2y$	$\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$\frac{17}{75}$	$\frac{3}{20}$	0	$\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$-\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$3y$	$\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$\frac{17}{75}$	$\frac{3}{20}$	0	$-\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$-\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$-\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$4y$	$-\frac{24\sqrt{3}}{100}$	$-\frac{17}{75}$	$-\frac{3}{20}$	0	$-\frac{6\sqrt{3}}{25}$	$\frac{\sqrt{3}}{21}$	0	0	$-\frac{13\sqrt{7}}{84}$	$-\frac{4\sqrt{7}}{49}$	$\frac{32\sqrt{7}}{203}$	$\frac{25\sqrt{6}}{222}$
$5y$	0	0	0	0	$-\frac{4\sqrt{3}}{27}$	$\frac{5\sqrt{3}}{21}$	0	0	$\frac{13\sqrt{21}}{252}$	$\frac{4\sqrt{21}}{147}$	0	0
$6y$	0	0	0	0	$\frac{4\sqrt{3}}{27}$	$-\frac{5\sqrt{3}}{27}$	0	0	$\frac{13\sqrt{21}}{252}$	$\frac{4\sqrt{21}}{147}$	0	0
$1z$	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$-\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$2z$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$-\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$3z$	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$4z$	0	0	0	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{\sqrt{42}}{14}$	$\frac{41}{102}$	0	0	0	0
$5z$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{14}}{14}$	$\frac{11\sqrt{2}}{37}$	0	0	0	0
$6z$	0	0	0	0	0	0	$-\frac{\sqrt{14}}{14}$	$-\frac{11\sqrt{2}}{37}$	0	0	0	0

В строках Таблицы 3.4 указаны номера атомов (N) и координаты x , y , z (α). Числа в заголовках столбцов — номера колебательных мод (см. Параграф 1.4).

Расчёты параметров на основе этих результатов были апробированы на изотопологах этилена при замещении ядер углерода-12 на углерод-13 (опубликованы в статьях [48, 49]). Для того, чтобы оценить колебательные энергии и главные вклады в параметры резонансных взаимодействий с помощью теории изотопозамещения, необходимо сначала рассчитать константы форм колебаний молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ по формуле (1.50). Результаты данных расчётов приведены в Таблице 3.5 (округлены до третьего знака после запятой).

С использованием полученных l -параметров были оценены значения центров полос и главных вкладов в резонансные параметры Ферми и Кориолиса. Эти значения для полос исследуемого диапазона приведены в Таблице 3.6. Рассчитанные параметры для полос других диапазонов приводятся в соответствующих параграфах.

Таблица 3.5 – Константы форм колебаний молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

$N\alpha$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1x	-0,348	0,217	-0,107	0	0,024	0,473	0	0	-0,355	0,338	0,010	-0,536
2x	-0,348	0,217	-0,107	0	-0,024	-0,473	0	0	0,355	-0,338	0,010	-0,536
3x	0,004	0,048	0,563	0	0,326	-0,277	0	0	-0,012	0,497	0,337	0
4x	0,004	0,048	0,563	0	-0,326	0,277	0	0	0,012	-0,497	0,337	0
5x	0,231	-0,653	-0,301	0	0	0	0	0	0	0	0,107	-0,137
6x	-0,033	0,488	-0,099	0	0	0	0	0	0	0	-0,390	0,447
1y	-0,593	-0,266	0,008	0	-0,017	-0,155	0	0	-0,565	-0,229	0,033	0,276
2y	0,593	0,266	-0,008	0	-0,017	-0,155	0	0	-0,565	-0,229	-0,033	-0,276
3y	0,005	0,218	-0,349	0	0,537	-0,022	0	0	-0,002	-0,191	0,551	0,165
4y	-0,005	-0,218	0,349	0	0,537	-0,022	0	0	-0,002	-0,191	-0,551	-0,165
5y	0	0	0	0	0,025	0,468	0	0	0,329	-0,024	0	0
6y	0	0	0	0	-0,456	-0,360	0	0	0	0,313	0	0
1z	0	0	0	-0,577	0	0	0,057	0,612	0	0	0	0
2z	0	0	0	0,577	0	0	0,057	0,612	0	0	0	0
3z	0	0	0	-0,408	0	0	0,543	0,051	0	0	0	0
4z	0	0	0	0,408	0	0	0,543	0,051	0	0	0	0
5z	0	0	0	0	0	0	0,142	-0,487	0	0	0	0
6z	0	0	0	0	0	0	-0,619	0,091	0	0	0	0

Таблица 3.6 – Некоторые параметры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, рассчитанные на основе теории изотопозамещения

Полоса	Центр, см^{-1}	${}^{v'}F_0$		${}^{v'}C_1$	
		v, v'	Значение, см^{-1}	v, v'	Значение, см^{-1}
$2\nu_{10}$	1374,2	$(\nu_{10} = 2), (\nu'_{12} = 1)$	2,8	$(\nu_{10} = 2), (\nu'_7 = \nu'_{10} = 1)$	4,6
ν_{12}	1384,5	$(\nu_{10} = 2), (\nu'_7 = 2)$	0,7	$(\nu_{12} = 1), (\nu'_7 = \nu'_{10} = 1)$	-0,5
$\nu_7 + \nu_{10}$	1437,6	—	—	$(\nu_7 = 2), (\nu'_7 = \nu'_{10} = 1)$	-4,6
$2\nu_7$	1499,0	$(\nu_{12} = 1), (\nu'_7 = 2)$	-0,4	—	—

3.1.3. Решение обратной спектроскопической задачи

Как уже было указано выше, на основе рассчитанной структуры основного состояния было определено около 2280 переходов, относящихся к полосам ν_{12} и $2\nu_{10}$. Из этих переходов в дальнейшем было получено 1139 колебательно-вращательных энергий возбуждённых состояний, которые, в свою очередь, использовались в вариационной процедуре на основе взвешенного метода наименьших квадратов для определения вращательных, центробежных и резонансных параметров состояний ($\nu_{12} = 1$) и ($\nu_{10} = 2$). Значениям колебательно-вращательных энергий, рассчитанных на основании экспериментальных данных, присваивались веса, пропорциональные $1/\Delta$ (здесь Δ — неопределённость значения энергии возбуждённого состояния, рассчитанной как среднее значение энергий нескольких переходов на рассматриваемый возбуждённый уровень). Если энергия возбуждённого состояния была рассчитана лишь из одного перехода, ей присваивался нулевой вес. Помимо двух указанных состояний, в вариационной процедуре были также задействованы состояния ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) и ($\nu_7 = 2$). Начальные значения параметров диагональных блоков колебательно-вращательного гамильтониана (1.45) (вращательных постоянных и параметров центробежного искажения) были приняты равными значениям соответствующих параметров основного колебательного состояния. Недиагональные блоки были выбраны в форме операторов (1.43) и (1.44) Начальные значения центров полос, основных резонансных параметров Ферми и Кориолиса, как указано выше, были оценены на основании результатов теории изотопозамещения и приведены в Таблице 3.6.

Здесь необходимо отметить, что в соответствии с общей теорией колебательно-вращательной спектроскопии (см., например, [19]), параметры диагонального блока не должны отличаться от соответствующих параметров основного состояния больше, чем на несколько процентов. Следование этой парадигме приводит к такой схеме: на первом этапе варьируются лишь колебательные энергии (центры полос) и вращательные постоянные, а также, для достижения

лучшего согласия между теоретическими и экспериментальными результатами, используется сравнительно большое количество варьируемых резонансных параметров (как Ферми, так и Кориолиса). На втором этапе, после выявления и разрешения значимых случайных резонансов, количество резонансных параметров уменьшается, а к варьируемым параметрам диагонального блока добавляются центробежные параметры (квартичные, а для больших J и K_a и секстичные). Если стандартное отклонение сравнимо со значением варьируемого центробежного параметра, подобный параметр исключается из вариационной процедуры, а его значение остаётся равным значению соответствующего параметра основного состояния.

В результате решения обратной спектроскопической задачи получен набор из 59 спектроскопических параметров (имеются в виду параметры, участвовавшие в вариационной процедуре и отличные от своих начальных значений). Параметры диагональных блоков приведены в Таблице 3.7 (значения в скобках — стандартное отклонение (1σ)). Для наглядности в Таблице 3.7, помимо рассчитанных в этой работе параметров (чётные столбцы), приведены значения параметров из [16] (нечётные столбцы), а также параметры основного состояния (как полученные в данной работе, так и использовавшиеся в [16]), столбцы 2 и 3. Нетрудно видеть, что значения некоторых параметров из [16] значительно отличаются от состояния к состоянию. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что полученный в настоящей работе набор параметров является, в том числе, физически более обоснованным.

Параметры резонансных взаимодействий приведены в Таблице 3.8. Нумерация параметров (две цифры через запятую слева вверху каждого параметра) отвечает следующей нумерации состояний: $|1\rangle = (v_{10} = 2, A_1)$, $|2\rangle = (v_{12} = 1, A_1)$, $|3\rangle = (v_7 = 2, A_1)$ и $|4\rangle = (v_7 = v_{10} = 1, A_2)$ (для каждого состояния также указана его симметрия в группе C_{2v}). Всего в вариационной процедуре было использовано 38 параметров, отвечающих за взаимодействие различных состояний.

Параметр ${}^{1,2}F_0$, связывающий блоки для состояний $(v_{10}=2)$ и $(v_{12}=1)$, достаточно велик и оказывает влияние на сдвиг колебательных энергий (ангармонический резонанс). Взаимодействие состояний $(v_{10}=2)$ и $(v_7=2)$, по-видимому, очень мало: попытки включить отвечающие за него параметры в вариационную процедуру, не дали результата. Что касается взаимодействия $(v_{12}=1)$ и $(v_7=2)$, то наиболее значимым является параметр второго порядка малости F_J , что также говорит о слабой связи этих состояний. Однако необходимо отметить, что все полносимметричные колебания сильно связаны с запрещённым по симметрии состоянием $(v_7 = v_{10} = 1)$ — большие значения главных Кориолисовых вкладов (C^1) указывают на наличие сильных случайных резонансов между указанными состояниями.

Расчитанные параметры воспроизводят исходные колебательно-вращательные энергии состояний $(v_{12} = 1)$ и $(v_{10} = 2)$ со среднеквадратическими отклонениями $1,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $2,2 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, соответственно (необходимо отметить, что речь идёт об энергиях возбуждённых колебательных состояний, полученных из неискажённых неперенасыщенных линий достаточной интенсивности).

Результаты, представленные в настоящем параграфе, докладывались на конференции HRMS-2014 в городе Болонья, Италия, [50], и были опубликованы в журнале *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* [51].

Таблица 3.7 – Спектроскопические параметры колебательных состояний ($v_{10}=2$), ($v_{12}=1$), ($v_7 = v_{10} = 1$) и ($v_7 = 2$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	(000) ^{а)}	(000) ^{б)}	($v_{10} = 2$) ^{в)}	($v_{10} = 2$) ^{г)}	($v_{12} = 1$) ^{в)}	($v_{12} = 1$) ^{г)}
1	2	3	4	5	6	7
E	—	—	1372,0191(552)	1373,32	1383,4185(450)	1382,472
A	3,2521275	3,2521341	3,34160(518)	3,2802	3,27208(255)	3,26822
B	0,856434612	0,8564346	0,8383047(901)	0,83585	0,8572170(816)	0,857966
C	0,676094350	0,6760956	0,6736298(177)	0,67233	0,6748192(135)	0,674668
$\Delta_K \times 10^4$	0,406308	0,40606	0,406308	0,40606	0,3760(267)	0,466
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0,064568	0,06473	0,064568	0,06473	0,06954(309)	0,0502
$\Delta_J \times 10^4$	0,0109715	0,010967	0,009291(107)	0,010967	0,010708(105)	0,01115
$\delta_K \times 10^4$	0,069199	0,06856	0,069199	0,06856	0,069199	0,0807
$\delta_J \times 10^4$	0,00262819	0,0026213	0,00262819	0,0026213	0,0024559(505)	0,002792
$H_K \times 10^8$	0,2024	0,2054	0,2024	0,2054	0,2024	0,48
$H_{KJ} \times 10^8$	0,547	-0,0067	0,547	-0,0067	0,547	-0,061
$H_{JK} \times 10^8$	—	0,0045	—	0,0045	—	-0,0174
$H_J \times 10^8$	0,000050	0,00025	0,000050	0,00025	0,000050	-0,00053
$h_K \times 10^8$	-0,1258	—	-0,1258	—	-0,1258	—

а) параметры основного состояния, см. Таблицу 3.2

б) параметры основного состояния из [16]

в) параметры, рассчитанные в этой работе

г) параметры из [16]

Продолжение Таблицы 3.7 – Спектроскопические параметры колебательных состояний ($v_{10}=2$), ($v_{12}=1$), ($v_7 = v_{10} = 1$) и ($v_7 = 2$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	(000) ^{а)}	(000) ^{б)}	($v_7 = v_{10} = 1$) ^{б)}	($v_7 = v_{10} = 1$) ^{г)}	($v_7 = 2$) ^{б)}	($v_7 = 2$) ^{г)}
1	2	3	8	9	10	11
E	—	—	1438,5810(175)	1438,00	1499,3854(282)	1499,410
A	3,2521275	3,2521341	3,20810(228)	3,219	3,15459(486)	3,2427
B	0,856434612	0,8564346	0,842107(219)	0,84061	0,8479482(432)	0,8564346
C	0,676094350	0,6760956	0,6756191(490)	0,67709	0,6780001(557)	0,6760956
$\Delta_K \times 10^4$	0,406308	0,40606	0,406308	0,40606	0,406308	1,141
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0,064568	0,06473	0,064568	0,06473	0,064568	0,06473
$\Delta_J \times 10^4$	0,0109715	0,010967	0,0109715	0,010967	0,0109715	0,010967
$\delta_K \times 10^4$	0,069199	0,06856	0,069199	0,06856	0,069199	0,06856
$\delta_J \times 10^4$	0,00262819	0,0026213	0,00262819	0,0026213	0,00262819	0,0026213
$H_K \times 10^8$	0,2024	0,2054	0,2024	0,2054	0,2024	0,2054
$H_{KJ} \times 10^8$	0,547	-0,0067	0,547	-0,0067	0,547	-0,0067
$H_{JK} \times 10^8$	—	0,0045	—	0,0045	—	0,0045
$H_J \times 10^8$	0,000050	0,00025	0,000050	0,00025	0,000050	0,00025
$h_K \times 10^8$	-0,1258	—	-0,1258	—	-0,1258	—

^{а)} параметры основного состояния, см. Таблицу 3.2

^{б)} параметры, рассчитанные в этой работе

^{б)} параметры основного состояния из [16]

^{г)} параметры из [16]

Таблица 3.8 – Параметры резонансных взаимодействий колебательных состояний ($\nu_{10}=2$), ($\nu_{12}=1$), ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) и ($\nu_7 = 2$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{1,2}F_0$	2,504(326)	${}^{1,2}F_K \times 10^2$	9,0256(319)	${}^{1,2}F_J \times 10^2$	0,1826(100)
${}^{1,2}F_{KK} \times 10^5$	4,214(282)	${}^{1,2}F_{JJ} \times 10^5$	0,02296(258)	${}^{1,2}F_{xy} \times 10^2$	-0,1717(102)
${}^{1,2}F_{Jxy} \times 10^6$	0,2537(246)	${}^{1,2}F_{JJJxy} \times 10^{13}$	0,1692(178)	—	—
${}^{2,3}F_K \times 10^2$	-9,8799(963)	${}^{2,3}F_{KKxy} \times 10^7$	-0,7252(458)	${}^{2,3}F_{KKKxy} \times 10^{10}$	2,170(129)
${}^{2,3}F_{KKJxy} \times 10^{10}$	0,18773(898)	—	—	—	—
${}^{1,4}C^1$	4,3456(376)	${}^{1,4}C_K^1 \times 10^2$	-0,13920(443)	${}^{1,4}C_{KK}^1 \times 10^6$	-0,81797(696)
${}^{1,4}C_K^2 \times 10^4$	0,3253(109)	${}^{1,4}C_J^2 \times 10^4$	0,02962(159)	${}^{1,4}C_{JJ}^2 \times 10^8$	-0,2290(185)
${}^{1,4}C_{JJJ}^2 \times 10^{12}$	0,5890(601)	${}^{1,4}C^3 \times 10^4$	0,879(158)	${}^{1,4}C_J^3 \times 10^7$	-0,7625(495)
${}^{2,4}C^1$	-0,7384(700)	${}^{2,4}C_K^1 \times 10^2$	0,01501(511)	${}^{2,4}C_J^1 \times 10^2$	0,011344(682)
${}^{2,4}C^2 \times 10^2$	-0,3906(120)	${}^{2,4}C_K^2 \times 10^5$	0,3443(271)	${}^{2,4}C_{JJ}^2 \times 10^9$	0,1130(117)
${}^{2,4}C_{KKK}^2 \times 10^9$	0,11103(656)	${}^{2,4}C_{JJJ}^2 \times 10^{13}$	-0,4162(604)	${}^{2,4}C^3 \times 10^4$	1,0542(392)
${}^{3,4}C^1$	-4,4142(352)	${}^{3,4}C_J^1 \times 10^2$	0,01233(181)	${}^{3,4}C_{KK}^1 \times 10^6$	2,823210(682)
${}^{3,4}C_{KJ}^1 \times 10^6$	-0,8660(566)	${}^{3,4}C_{JJ}^1 \times 10^6$	0,19714(748)	${}^{3,4}C^2 \times 10^2$	-0,1118(160)
${}^{3,4}C_K^2 \times 10^4$	0,3801(199)	${}^{3,4}C_{KK}^2 \times 10^7$	-0,660(129)	—	—

3.2. Спектральный диапазон 600—1300 см⁻¹

В качестве объекта следующего этапа исследования была выбрана спектральная область 600—1300 см⁻¹. Как уже было указано в предыдущем параграфе, в данном диапазоне находятся шесть сильно взаимодействующих фундаментальных полос: ν_{10} , ν_7 , ν_4 , ν_8 , ν_3 и ν_6 . Для анализа были использованы спектры I–III (Таблица 2.1). На Рисунке 3.1 схематически изображена структура колебательных состояний исследуемой молекулы (внизу указана симметрия состояния и тип полосы). Жирным шрифтом выделены обозначения полос (например, ν_3), кет-векторы (например, $|1\rangle$) соответствуют нумерации состояний в колебательно-вращательном гамильтониане. Кроме того, указаны все учитываемые резонансные взаимодействия: кориолисовы ($\zeta_{\lambda,\mu}^\alpha$), где $\alpha = x, y, z$, а пара чисел λ, μ соответствуют нумерации взаимодействующих состояний, и резонансы типа Ферми, обозначенные $F_{\lambda,\mu}$.

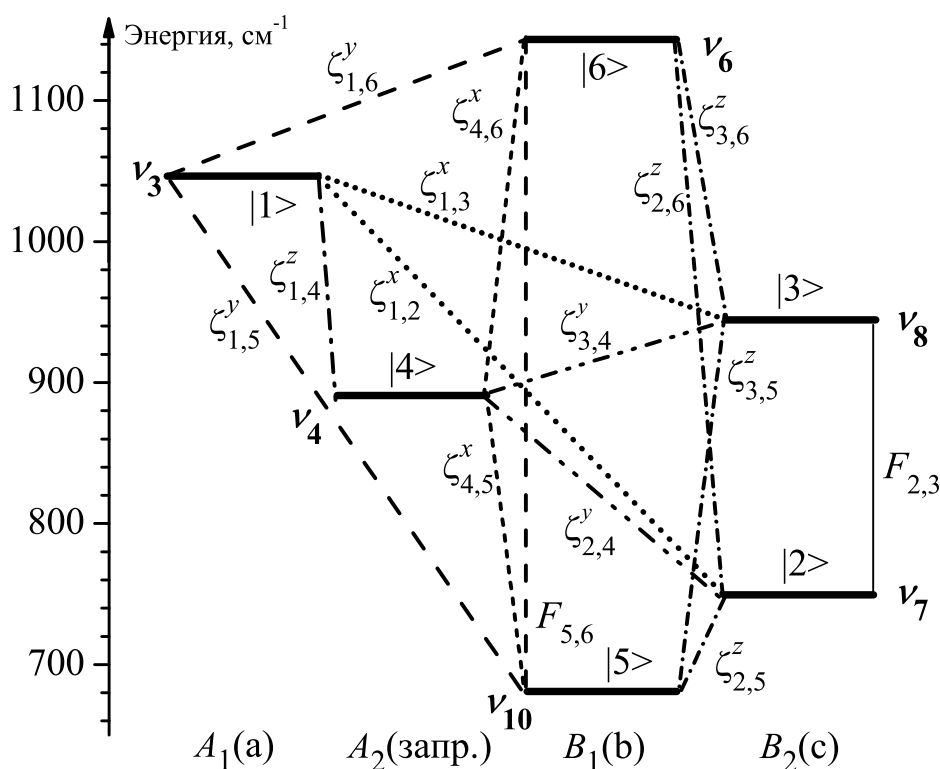


Рисунок 3.1 – Колебательные уровни энергии молекулы CH₂=CD₂

3.2.1. Интерпретация спектра

Интерпретация экспериментального спектра проведена на основе метода комбинационных разностей. Вращательная структура основного колебательно-го состояния была рассчитана на основе параметров, полученных в Параграфе 3.1 (см. Таблица 3.2, колонка 2). В результате анализа было обнаружено 1450, 3170, 3980, 1500 и 1900 переходов с максимальными значениями квантовых чисел J^{max}/K_a^{max} равными 31/20, 46/18, 50/26, 44/20 и 42/21 для полос ν_{10} , ν_7 , ν_8 , ν_3 и ν_6 , соответственно. Для сравнения в последней опубликованной работе, в которой рассматривался исследуемый диапазон, [15], было проинтерпретировано в два раза меньше переходов (6308 против 12200), а максимальные значения квантовых чисел J^{max} и K_a^{max} не превышают 40 и 18, соответственно.

Кроме того, наличие сильного резонансного взаимодействия между состояниями ($\nu_4 = 1$) и ($\nu_8 = 1$) позволило впервые обнаружить и проинтерпретировать 186 спектральных линий, относящихся к полосе ν_4 . Важно отметить, что корректность интерпретации подтверждена наличием комбинационных разностей между соответствующими переходами. Для подтверждения возможности наблюдения этих линий был также оценён эффект заимствования интенсивности:

$$[J K_a K_c](\nu_4 = 1) = \sum_K C_{JK}^4 |\nu_4 = 1\rangle |JK\rangle + \sum_K C_{JK}^8 |\nu_8 = 1\rangle |JK\rangle, \quad (3.1)$$

где в левой части указан определённый колебательно-вращательный уровень состояния ($\nu_4 = 1$), а справа — разложение по вращательным $|JK\rangle$ и колебательным $|\nu_i = 1\rangle$ волновым функциям. C^4 и C^8 — коэффициенты смешивания волновых функций состояний ($\nu_4 = 1$) и ($\nu_8 = 1$), приведённые в Таблице 3.9. Рассчитанные величины хорошо согласуются с наблюдаемым распределением интенсивности линий.

Таблица 3.9 – Коэффициенты смешивания волновых функций состояний ($v_4 = 1$) и ($v_8 = 1$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

J	K_a	K_c	E	C^8	C^4	J	K_a	K_c	E	C^8	C^4
14	11	d ^a	1345,5229	0,97	0,03	24	11	d	1645,9313	0,78	0,22
15	11	d	1368,6580	0,96	0,04	25	11	d	1684,3696	0,82	0,18
16	11	d	1393,3371	0,95	0,05	26	11	d	1724,3526	0,84	0,16
17	11	d	1419,5603	0,93	0,07	27	11	d	1765,8846	0,86	0,14
18	11	d	1447,3241	0,89	0,11	29	11	d	1853,6121	0,88	0,12
19	11	d	1476,6246	0,82	0,18	30	11	d	1899,8134	0,89	0,11
20	11	d	1507,4530	0,72	0,28	31	11	d	1947,5772	0,91	0,09
21	11	d	1539,7987	0,57	0,43	32	11	d	1996,9057	0,94	0,06
22	11	d	1573,6563	0,59	0,41	33	11	d	2047,8034	0,96	0,04
23	11	d	1609,0300	0,72	0,28	25	5	21	1457,7041	0,69	0,31

^a Символ d обозначает пару номеров K_c : $K_c = J - K_a$ и $K_c = J - K_a + 1$

3.2.2. Решение обратной спектроскопической задачи

На основе 12200 экспериментальных положений линий было рассчитано 3920 энергий возбуждённых состояний. Эти значения, в свою очередь, использовались в вариационной процедуре на основе взвешенного метода наименьших квадратов для определения вращательных, центробежных и резонансных параметров всех перечисленных состояний. Начальные значения колебательных энергий, основных резонансных параметров Ферми и Кориолиса были оценены на основании результатов теории изотопозамещения (с использованием l -параметров из Таблицы 3.5). Начальные значения параметров диагональных блоков положены равными соответствующим параметрам основного колебательного состояния (Таблица 3.2, колонка 2). Решение обратной спектроскопической задачи выполнялось согласно процедуре, описанной в предыдущем параграфе. Всего было использовано 133 параметра: 36 параметров в шести диагональных блоках и 97 параметров резонансных взаимодействий. Данный набор позволяет воспроизвести исходные экспериментальные данные (12200 экс-

периментальных переходов, 3920 энергий возбуждённых колебательных состояний) со среднеквадратическим отклонением $2,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что существенно превосходит результаты из [15] ($9,3 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при описании 6308 переходов). На Рисунке 3.2 приведены разницы между экспериментальными и расчётными значениями энергий как функции квантового числа J , количество энергий, подставленных в обратную задачу и значения среднеквадратического отклонения.

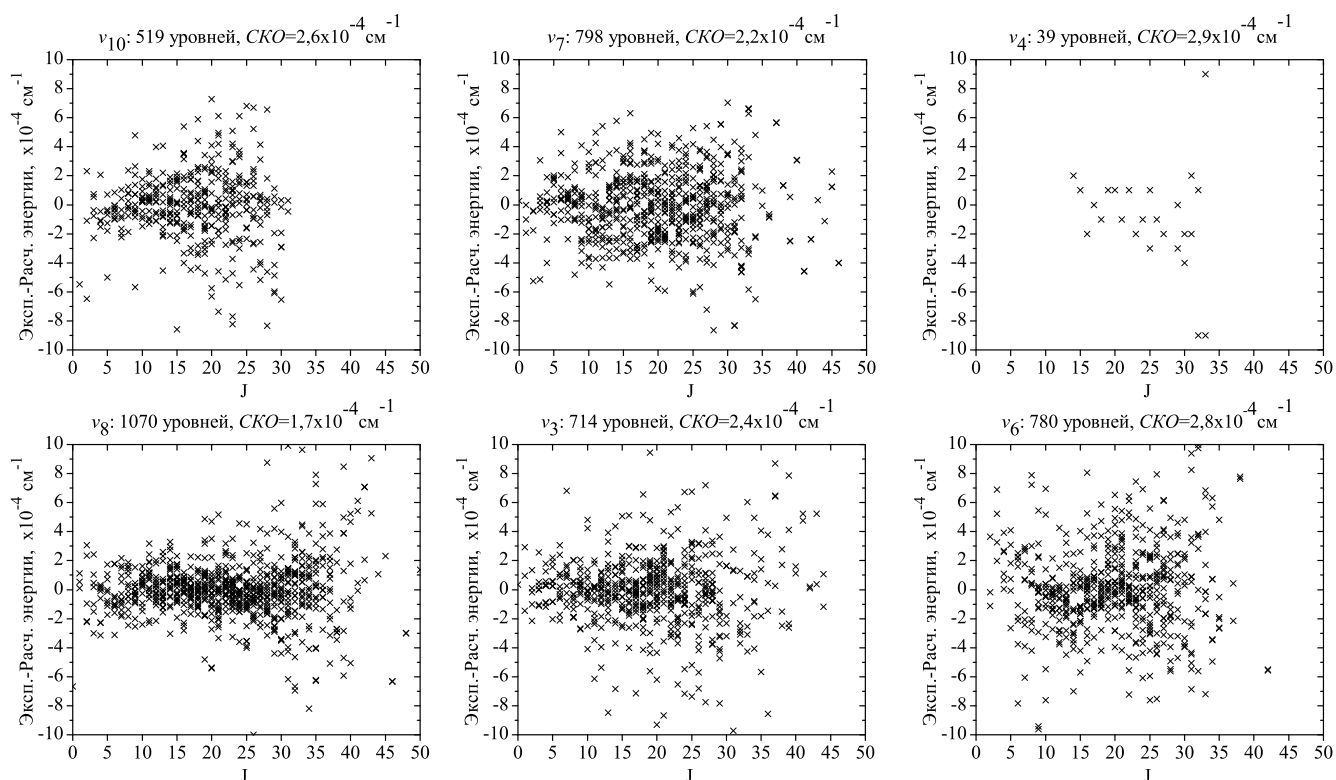


Рисунок 3.2 – Разницы между экспериментальными и расчётными значениями энергий состояний ($v_3 = 1$), ($v_7 = 1$), ($v_8 = 1$), ($v_4 = 1$), ($v_{10} = 1$) и ($v_6 = 1$)

Параметры, полученные в результате решения обратной спектроскопической задачи, приведены в Таблицах 3.10 и 3.11. Таблица 3.10 устроена следующим образом: столбцы 1 и 2 дважды повторяются для удобства сравнения соответствующих параметров с параметрами основного состояния; в нечётных столбцах (3, 5, 7, 9, 11, 13) приведены параметры, полученные в результате решения обратной задачи (в скобках — стандартное отклонение (1σ)); в чётных столбцах (4, 6, 8, 10, 12, 14) приведены параметры из работы [15], в которой

рассматриваемый диапазон исследовался в последний раз. Следует напомнить, что в рамках подхода, использованного в настоящей работе, параметры различных состояний отличаются от параметров основного колебательного состояния (а, следовательно, и друг от друга) не более, чем на несколько процентов, тогда как соответствующие параметры из [15] изменяются весьма значительно, и могут даже менять знак. Этим в очередной раз подтверждаются выводы о преимуществе используемого подхода, сделанные в конце Параграфа 3.1.

В Таблице 3.11 представлены параметры резонансных взаимодействий между всеми рассматриваемыми состояниями. Нумерация параметров (две цифры через запятую слева вверху каждого параметра) отвечает следующей нумерации состояний: $|1\rangle = (v_3 = 1, A_1)$, $|2\rangle = (v_7 = 1, B_2)$, $|3\rangle = (v_8 = 1, B_2)$, $|4\rangle = (v_4 = 1, A_2)$, $|5\rangle = (v_{10} = 1, B_1)$, и $|6\rangle = (v_6 = 1, B_1)$ (для каждого состояния также указана его симметрия в группе C_{2v}). Стоит обратить внимание, что значения главных резонансных параметров, ${}^{v,v'}C^1$, приведены без доверительных интервалов. Это значит, что указанные параметры не участвовали в вариационной процедуре, оставаясь всё время равными начальным значениям, рассчитанным на основе теории изотопозамещения. Такое решение было принято из-за того, что попытки варьировать параметры ${}^{v,v'}C^1$ приводили к значительным изменениям их значений (что неприемлемо с точки зрения выбранной модели), но, в то же время, к незначительному изменению значения среднеквадратического отклонения.

В связи с этим интерес представляло сравнение значений структурных параметров $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$, оценённых на основании изотопических соотношений и связанных с ${}^{v,v'}C^1$, с полученными *ab initio* методами (например, в работе [10]). Результаты подобного сравнения представлены в Таблице 3.12, откуда следует более чем удовлетворительное соответствие двух наборов данных (в [10] указаны только абсолютные значения коэффициентов, поэтому разность знаков не должна вводить в заблуждение).

Таблица 3.10 – Спектроскопические параметры колебательных состояний ($\nu_{10}=1$), ($\nu_7=1$), ($\nu_4 = 1$), ($\nu_8 = 1$), ($\nu_3 = 1$) и ($\nu_6 = 1$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	(000) ^{а)}	$\nu_{10}^{\text{б)}$	$\nu_{10}^{\text{в)}$	$\nu_7^{\text{б)}$	$\nu_7^{\text{в)}$	$\nu_4^{\text{б)}$	$\nu_4^{\text{в)}$
1	2	3	4	5	6	7	8
E		684,640950(59)	684,6418	750,567673(32)	750,56743	890,4378(36)	888,71
A	3,2521275	3,2435531(24)	3,263299	3,2687046(19)	3,247939	3,215965(29)	3,2379
B	0,856434612	0,8563392(24)	0,856545	0,85576718(81)	0,8557117	0,855161(19)	0,860153
C	0,676094350	0,6753319(37)	0,674959	0,6775356(17)	0,6775781	0,676866(25)	0,668873
$\Delta_K \times 10^4$	0,406308	0,40143(68)	0,293	0,41324(42)	0,5818	0,406308	0,40606
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0,064568	0,064568	0,0097	0,064568	0,1139	0,064568	0,06473
$\Delta_J \times 10^4$	0,0109715	0,009843(78)	0,01123	0,011774(66)	0,010770	0,0109715	0,010967
$\delta_K \times 10^4$	0,069199	0,069199	0,06856	0,069199	0,0709	0,069199	0,06856
$\delta_J \times 10^4$	0,00262819	0,00262819	0,0026213	0,002514(34)	0,002398	0,00262819	0,0026213
$H_K \times 10^8$	0,2024	0,2024	1,09	0,2024	-0,99	0,2024	0,2054
$H_{KJ} \times 10^8$	0,00547	0,00547	-0,0067	0,00547	0,134	0,00547	-0,0067
$H_{JK} \times 10^8$	—	—	0,0045	—	0,0539	—	0,0045
$H_J \times 10^8$	0,000050	0,000050	0,00025	0,000050	0,00025	0,000050	0,00025
$h_K \times 10^8$	-0,1258	-0,1258	—	-0,1258	—	-0,1258	—

а) параметры основного состояния, см. параграф 3.1, Таблица 3.2

б) параметры, рассчитанные в этой работе

в) параметры из [15]

Продолжение Таблицы 3.10 – Спектроскопические параметры колебательных состояний ($\nu_{10}=1$), ($\nu_7=1$), ($\nu_4 = 1$), ($\nu_8 = 1$), ($\nu_3 = 1$) и ($\nu_6 = 1$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	(000) ^{а)}	$\nu_8^{\text{б)}}$	$\nu_8^{\text{в)}}$	$\nu_3^{\text{б)}}$	$\nu_3^{\text{в)}}$	$\nu_6^{\text{б)}}$	$\nu_6^{\text{в)}}$
1	2	9	10	11	12	13	14
E		943,405668(27)	943,40593	1029,855466(28)	1029,8560	1142,274186(45)	1142,2742
A	3,2521275	3,22494471(78)	3,237216	3,2671044(14)	3,261844	3,2841008(13)	3,273350
B	0,856434612	0,8521823(11)	0,8520728	0,8578872(17)	0,8580725	0,8569726(11)	0,8569949
C	0,676094350	0,67671366(83)	0,6767220	0,6754484(23)	0,6749199	0,67393609(98)	0,6743671
$\Delta_K \times 10^4$	0,406308	0,406308	0,2761	0,406308	0,5247	0,406308	0,4546
$\Delta_{JK} \times 10^4$	0,064568	0,06575(55)	0,06091	0,064568	0,0257	0,07709(15)	0,09884
$\Delta_J \times 10^4$	0,0109715	0,010297(66)	0,010938	0,0109715	0,011985	0,011604(55)	0,010788
$\delta_K \times 10^4$	0,069199	0,069199	0,0607	0,069199	0,0883	0,077586(78)	0,0702
$\delta_J \times 10^4$	0,00262819	0,002168(34)	0,002539	0,00262819	0,002466	0,002266(19)	0,003133
$H_K \times 10^8$	0,2024	0,2024	0,338	0,2024	0,2054	0,2024	0,750
$H_{KJ} \times 10^8$	0,00547	0,00547	-0,298	0,00547	0,54	0,00547	-0,551
$H_{JK} \times 10^8$	—	—	0,0173	—	-0,005	—	0,0045
$H_J \times 10^8$	0,000050	0,000050	0,00025	0,000050	0,00025	0,000050	0,00025
$h_K \times 10^8$	-0,1258	-0,1258	—	-0,1258	—	-0,1258	—

а) параметры основного состояния, см. параграф 3.1, Таблица 3.2

б) параметры, рассчитанные в этой работе

в) параметры из [15]

Таблица 3.11 – Параметры резонансных взаимодействий состояний ($\nu_3 = 1$), ($\nu_7 = 1$), ($\nu_8 = 1$), ($\nu_4 = 1$), ($\nu_{10} = 1$) и ($\nu_6 = 1$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{1,2}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{1,2}$	1,1	${}^{1,2}C_K^1 \times 10^3$	-0,1100(35)	${}^{1,2}C_J^1 \times 10^4$	-0,3132(86)	${}^{1,2}C_{KJ}^1 \times 10^6$	-0,1332(54)
${}^{1,2}C_{JJ}^1 \times 10^8$	0,232(22)	${}^{1,2}C_{KKJ}^1 \times 10^9$	0,450(21)	${}^{1,2}C_{KJJ}^1 \times 10^{10}$	0,330(33)	${}^{1,2}C^2 \times 10^2$	-0,2936(86)
${}^{1,2}C_J^2 \times 10^5$	-0,923(24)	${}^{1,2}C_{KK}^2 \times 10^8$	-0,772(41)	${}^{1,2}C_{KJ}^2 \times 10^8$	0,746(36)	${}^{1,2}C_{JJ}^2 \times 10^8$	0,2457(86)
${}^{1,3}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{1,3}$	0,1	${}^{1,3}C_J^1 \times 10^4$	0,612(44)	${}^{1,3}C_{JJ}^1 \times 10^7$	-0,232(10)	${}^{1,3}C_{JJJ}^1 \times 10^{11}$	0,732(25)
${}^{1,3}C^2 \times 10^3$	0,8410(77)	${}^{1,3}C_J^2 \times 10^5$	0,2999(83)	${}^{1,3}C_{KJ}^2 \times 10^8$	0,101(10)	${}^{1,3}C_{JJ}^2 \times 10^9$	-0,487(31)
${}^{1,3}C_{KJJ}^2 \times 10^{11}$	-0,1118(73)						
${}^{2,3}F_J \times 10^2$	0,1948(88)	${}^{2,3}F_{xy} \times 10^2$	0,3148(44)	${}^{2,3}F_{Kxy} \times 10^5$	-0,2213(84)	${}^{2,3}F_{Jxy} \times 10^5$	-0,1121(71)
${}^{2,3}F_{KJxy} \times 10^8$	0,401(20)	${}^{2,3}F_{JJxy} \times 10^9$	0,338(23)	${}^{2,3}F_{KKJxy} \times 10^{11}$	-0,823(27)	${}^{2,3}F_{KJJxy} \times 10^{12}$	-0,964(52)
${}^{1,4}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{1,4}$	-1,6	${}^{1,4}C_K^1 \times 10^3$	0,19252(72)	${}^{1,4}C_J^1 \times 10^4$	-0,892(19)	${}^{1,4}C_{KKK}^1 \times 10^{10}$	-0,831(72)
${}^{1,4}C_{KKJ}^1 \times 10^{10}$	0,917(68)	${}^{1,4}C^2 \times 10^3$	0,7636(95)	${}^{1,4}C_K^2 \times 10^5$	-0,1365(85)		
${}^{2,4}C_{KK}^1 \times 10^6$	0,7249(87)	${}^{2,4}C_{JJ}^1 \times 10^7$	0,1863(54)	${}^{2,4}C_{KKJ}^1 \times 10^9$	-0,464(22)	${}^{2,4}C_{KJJ}^1 \times 10^{10}$	0,639(49)
${}^{2,4}C^2 \times 10^2$	1,2517(59)	${}^{2,4}C_{KJ}^2 \times 10^8$	-0,534(32)	${}^{2,4}C_{KJJ}^2 \times 10^{11}$	0,227(18)	${}^{2,4}C_{JJJ}^2 \times 10^{12}$	0,782(44)
${}^{3,4}C_K^1 \times 10^4$	0,379(31)	${}^{3,4}C_J^1 \times 10^4$	-0,1850(84)	${}^{3,4}C_{KK}^1 \times 10^6$	-0,1145(86)	${}^{3,4}C_{KJ}^1 \times 10^7$	-0,346(29)
${}^{3,4}C_{JJ}^1 \times 10^8$	-0,125(25)	${}^{3,4}C_{KKK}^1 \times 10^9$	-0,334(26)	${}^{3,4}C^2 \times 10^3$	-0,276(22)	${}^{3,4}C_{KKK}^2 \times 10^{11}$	-0,353(20)
${}^{3,4}C_{KJJ}^2 \times 10^{12}$	0,755(43)						
${}^{1,5}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{1,5}$	-0,2						
${}^{2,5}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{2,5}$	2,4	${}^{2,5}C_J^1 \times 10^3$	-0,11402(99)	${}^{2,5}C_{KK}^1 \times 10^7$	-0,2016(94)	${}^{2,5}C_{KJ}^1 \times 10^7$	0,2151(94)
${}^{2,5}C_{JJ}^1 \times 10^7$	0,1095(70)	${}^{2,5}C_{JJJ}^1 \times 10^{11}$	-0,947(52)	${}^{2,5}C^2 \times 10^2$	0,7069(81)	${}^{2,5}C_K^2 \times 10^5$	0,5279(85)
${}^{2,5}C_J^2 \times 10^6$	0,6654(84)	${}^{2,5}C_{KK}^2 \times 10^7$	-0,196(11)	${}^{2,5}C_{KJ}^2 \times 10^8$	-0,765(18)	${}^{2,5}C_{KKK}^2 \times 10^{10}$	0,244(49)

Продолжение Таблицы 3.11 – Параметры резонансных взаимодействий состояний $(v_3 = 1)$, $(v_7 = 1)$, $(v_8 = 1)$, $(v_4 = 1)$, $(v_{10} = 1)$ и $(v_6 = 1)$ молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в см^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{2,5}C_{KKJ}^2 \times 10^{10}$	0,349(13)	${}^{2,5}C_{KJJ}^2 \times 10^{11}$	0,1008(37)				
${}^{3,5}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{3,5}$	1,4						
${}^{4,5}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{4,5}$	-1,4	${}^{4,5}C_K^1 \times 10^3$	0,2105(35)	${}^{4,5}C_{KK}^1 \times 10^6$	0,1656(81)	${}^{4,5}C_{KJ}^1 \times 10^8$	-0,1526(44)
${}^{4,5}C_{JJ}^1 \times 10^7$	0,367(38)	${}^{4,5}C_{KKK}^1 \times 10^9$	0,312(18)	${}^{4,5}C_{KKJ}^1 \times 10^9$	0,305(17)	${}^{4,5}C^2 \times 10^1$	-0,3925(15)
${}^{4,5}C_J^2 \times 10^5$	0,8650(89)	${}^{4,5}C_{KJ}^2 \times 10^7$	-0,1161(27)	${}^{4,5}C_{JJ}^2 \times 10^9$	0,316(94)	${}^{4,5}C_{KKK}^2 \times 10^{10}$	0,1493(62)
${}^{4,5}C_{JJJ}^2 \times 10^{12}$	0,647(54)						
${}^{1,6}C^1 \equiv (2C\zeta^y)^{1,6}$	-0,4	${}^{1,6}C_J^1 \times 10^5$	-0,592(31)	${}^{1,6}C_{KK}^1 \times 10^7$	-0,780(67)	${}^{1,6}C_{KJ}^1 \times 10^7$	-0,942(27)
${}^{1,6}C_{JJ}^1 \times 10^8$	0,309(14)	${}^{1,6}C^2 \times 10^2$	-0,3089(51)	${}^{1,6}C_K^2 \times 10^5$	-0,2170(89)	${}^{1,6}C_J^2 \times 10^5$	0,2931(80)
${}^{2,6}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{2,6}$	1,6	${}^{2,6}C_{KJ}^1 \times 10^7$	0,258(12)	${}^{2,6}C_{JJ}^1 \times 10^7$	-0,786(26)	${}^{2,6}C_J^2 \times 10^6$	-0,933(59)
${}^{2,6}C_{KJ}^2 \times 10^7$	0,1458(36)	${}^{2,6}C_{KKJ}^2 \times 10^{10}$	-0,159(10)				
${}^{3,6}C^1 \equiv (2A\zeta^z)^{3,6}$	-2,7	${}^{3,6}C_K^1 \times 10^3$	0,158232(99)	${}^{3,6}C_{JJ}^1 \times 10^8$	-0,517(36)	${}^{3,6}C^2 \times 10^3$	0,496(10)
${}^{3,6}C_J^2 \times 10^6$	0,583(25)	${}^{3,6}C_{KJJ}^2 \times 10^{12}$	-0,343(22)	${}^{3,6}C_{JJJ}^2 \times 10^{12}$	-0,1078(48)		
${}^{4,6}C^1 \equiv (2B\zeta^x)^{4,6}$	0,6						
${}^{5,6}F_J \times 10^2$	0,5426(95)	${}^{5,6}F_{KJ} \times 10^5$	0,2473(93)	${}^{5,6}F_{xy} \times 10^3$	0,895(84)	${}^{5,6}F_{Jxy} \times 10^6$	-0,951(71)

Таблица 3.12 – Значения некоторых Кориолисовых коэффициентов $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

α	λ/μ	Эта работа	Из [10] ^{a)}	α	λ/μ	Эта работа	Из [10] ^{a)}	α	λ/μ	Эта работа	Из [10] ^{a)}
1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
z	7/10	0,37	0,41	x	4/10	-0,82	0,82	y	4/7	0,0	0,0
z	8/10	0,21	0,19	x	4/6	0,35	0,34	y	4/8	0,0	0,0
z	6/7	-0,25	0,24	x	3/7	0,64	0,63	y	3/10	-0,15	0,19
z	6/8	0,42	0,47	x	3/8	0,06	0,02	y	3/6	-0,30	0,25
z	3/4	-0,25	0,28								

a) представлены только абсолютные значения $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$

Результаты, представленные в настоящем параграфе, докладывались на конференциях HighRus-2015 в городе Томск, Россия, [52], HRMS-2015 в городе Дижон, Франция, [53], также опубликованы в журнале *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* [54].

3.3. «Горячие» полосы $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$

При анализе спектра II (Таблица 2.1) в диапазоне 600–1300 см^{-1} были обнаружены спектральные линии, не принадлежащие ни к одной из исследуемых полос — переходы не соответствовали комбинационным разностям и правилам отбора. Поскольку значение температуры в ходе эксперимента было равно комнатному (296 К), была выдвинута гипотеза, что данные линии могут относиться к переходам с первого возбуждённого колебательного состояния, а именно, ($\nu_{10}=1$). Для подтверждения этой гипотезы был проведён расчёт колебательно-вращательной статистической суммы молекулы и, соответственно, заселённости упомянутого состояния.

Колебательно-вращательная статистическая сумма может быть рассчитана по следующей формуле:

$$Q(T) = \sum_i (2J_i + 1) g_A^i \exp\left(-\frac{hcE_i}{kT}\right), \quad (3.2)$$

где J_i — вращательное квантовое число i -го уровня, g_A^i — статистический вес соответствующего состояния, E_A^i — энергия колебательно-вращательного уровня, k — постоянная Больцмана, T — температура. Статистический вес g_A^i зависит от симметрии состояния и принимает значение 15 для чётных состояний (например, при переходах с основного состояния это означает, что квантовое число K_a — чётное) и 21 для нечётных состояний, соответственно.

Расчёт статистической суммы вёлся последовательно, начиная с основного колебательного состояния. Значения энергий были вычислены для уровней с квантовыми числами J и K_a до 50 включительно. Расчёт энергий был прове-

дён с использованием параметров основного состояния, полученных в Параграфе 3.1. Значение колебательно-вращательной суммы основного колебательного состояния составило в итоге (округление до целых) $Q^{gr}(296) = 68788$. На Рисунке 3.3 изображена зависимость статсуммы от квантового числа J . Максимум приходится на значение $J = 12$, а вклад уровней с J большими 40 при комнатной температуре мал (около 0,3 %), однако для повышения точности расчёта для всех дальнейших вычислений по-прежнему учитывались значения J до 50.

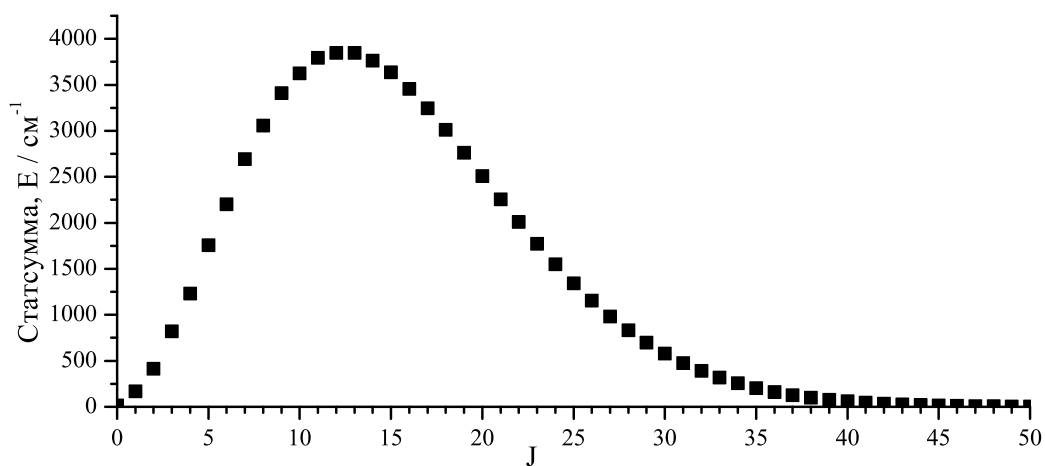


Рисунок 3.3 – Статсумма основного колебательного состояния как функция J

На следующем шаге в рассмотрение были включены шесть нижних фундаментальных полос поглощения: ν_{10} , ν_7 , ν_4 , ν_8 , ν_3 и ν_6 , расчёт энергий которых представлен в Параграфе 3.2. Значения статистической суммы составляют: $Q_{\nu_{10}}(296) = 2516$, $Q_{\nu_7}(296) = 1774$, $Q_{\nu_4}(296) = 911$, $Q_{\nu_8}(296) = 709$, $Q_{\nu_3}(296) = 458$, $Q_{\nu_6}(296) = 263$. Итого, суммарный вклад этих шести состояний составляет 6631, что равно лишь одной десятой вклада основного состояния.

Следующий диапазон (исследованный в Параграфе 3.1) даёт дополнительный вклад, равный $Q^2(296) = 283$ (для состояний $(\nu_{10} = 2)$, $(\nu_{12} = 1)$, $(\nu_7 = \nu_{10} = 1)$, $(\nu_7 = 2)$). Вклад всех лежащих выше состояний был оценён следующим образом: в формуле (3.2) экспонента может быть представлена в виде произведения двух экспонент, в показателе первой из которых будет колебательная энергия, а второй, соответственно, вращательная. Поскольку вращательные

энергии возбуждённых состояний не слишком сильно отличаются от вращательных энергий основного состояния, значение «вращательной экспоненты», умноженной на $(2J + 1)g_A$ и просуммированной по всем вращательным состояниям, можно оценить числом 68788. В «колебательные экспоненты» необходимо подставить значения колебательных энергий соответствующих состояний. Затем, чтобы получить значение статистической суммы, нужно просто перемножить получившиеся результаты. Так, для состояния ($\nu_2 = 1$) колебательная энергия равна (с точностью до целых) 1586 см^{-1} , соответственно, значение «колебательной экспоненты» равно 0,00045, а колебательно-вращательная сумма при этом равна 31. Таким образом можно учесть все колебательные состояния, однако на самом деле вклад состояний выше ($\nu_5 = 1$) (2335 см^{-1}) меньше 1, поэтому решено было провести верхнюю границу именно по этому состоянию. Итоговое значение колебательно-вращательной суммы $Q(296) = 75915$.

Таким образом, заселённость состояния ($\nu_{10} = 1$) при комнатной температуре составляет примерно 3,3 %. Это обеспечивает возможность обнаружения соответствующих «горячих» переходов в спектре II (см. Таблицу 2.1 и, соответственно, Рисунок 2.3).

Для проведения интерпретации спектра на первом этапе решения задачи была заново рассчитана вращательная структура нижнего колебательного состояния (в данном случае, состояния ($\nu_{10}=1$)). Расчёт проводился на основании параметров, полученных в Параграфе 3.2 (Таблица 3.10, столбец 3). Интерпретация спектра проводилась методом комбинационных разностей.

В Таблицах 3.13 и 3.14 приведена часть «горячих» переходов для полос $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$, соответственно. Хорошо видно, что для переходов выполняются комбинационные разности, а значения рассчитанных и «экспериментальных» энергий отличаются в рамках экспериментальной точности (в диапазоне $600\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ оценивается в пределах $[2,2\text{--}4,4] \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

Таблица 3.13 – Переходы, относящиеся к полосе $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Верхние			Нижние			Пол-ие линии (см^{-1})	Проп-ие в %	Энергия (см^{-1})	Ср. значение (см^{-1})	$\delta^a)$ (10^{-4} см^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
3	3	1	2	2	1	770,4315	79,0	1469,1912	1469,1913	3
			4	4	1	731,0877	57,8	1469,1913		
3	3	0	2	2	0	770,4221	73,3	1469,1910	1469,1912	3
			4	4	0	731,0877	57,8	1469,1913		
4	3	2	3	2	2	771,9529	81,2	1475,2773	1475,2780	-1
			4	2	2	765,7384	78,5	1475,2782		
			5	4	2	729,5469	52,1	1475,2786		
4	3	1	3	2	1	771,9089	61,8	1475,2791	1475,2789	0
			4	2	3	765,8756	78,5	1475,2789		
			5	4	1	729,5469	52,1	1475,2787		
5	3	3	4	2	3	773,4887	76,3	1482,8920	1482,8921	2
			6	4	3	728,0006	77,6	1482,8922		
5	3	2	4	2	2	773,3593	71,0	1482,8992	1482,8988	-3
			5	2	4	765,9084	82,9	1482,8986		
			6	4	2	728,0066	70,0	1482,8986		
6	3	4	5	2	4	775,0459	83,6	1492,0361	1492,0361	-2
			7	4	4	726,4493	73,1	1492,0361		
6	3	3	5	2	3	774,7545	73,9	1492,0567	1492,0567	0
			4	2	5	765,9791	75,2	1492,0565		
			5	4	3	726,4688	67,7	1492,0570		
7	3	5	6	2	5	776,6345	72,8	1502,7119	1502,7123	1
			7	2	5	765,0014	84,5	1502,7125		
			7	4	3	737,1237	72,0	1502,7120		
			8	4	5	724,8917	74,7	1502,7126		
7	3	4	6	2	4	776,0780	69,6	1502,7652	1502,7650	-1
			8	4	4	724,9396	67,0	1502,7648		
5	5	0	5	4	2	776,4141	89,3	1522,1457	1522,1454	-4
			6	6	0	719,4316	44,7	1522,1450		
6	5	1	5	4	1	785,5393	36,9	1531,2711	1531,2706	2
			6	4	3	776,3787	65,4	1531,2704		
			6	6	1	728,5572	83,4	1531,2706		
			7	6	1	717,8815	55,0	1531,2704		
7	5	2	6	4	2	787,0302	46,8	1541,9223	1541,9223	1
			7	6	2	728,5337	61,4	1541,9226		
			8	6	2	716,3281	48,1	1541,9221		

Продолжение Таблицы 3.13

Верхние			Нижние			Пол-ие линии (см^{-1})	Проп-ие в %	Энергия (см^{-1})	Ср. значение (см^{-1})	δ^a (10^{-4} см^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
8	5	3	7	4	3	788,5141	60,4	1554,1024	1828,5830	3
			8	6	3	728,5090	72,8	1554,1031		
			8	4	5	776,2820	79,4	1554,1029		
			9	6	3	714,7709	63,4	1554,1016		
9	5	4	8	6	4	990,7291	36,7	1845,3300	1845,3303	3
			9	6	6	973,9229	70,9	1845,3301		
			9	8	4	906,9295	73,4	1845,3304		
			10	8	4	888,6238	60,8	1845,3305		
10	5	5	11	6	5	992,1995	47,9	1863,6067	1863,6068	-2
			12	6	7	973,8549	64,1	1863,6069		
			12	8	5	906,9001	77,2	1863,6067		
			13	8	5	887,0639	63,3	1863,6070		
11	5	6	12	6	6	993,6625	48,7	1883,4144	1883,4143	-1
			13	6	8	973,7760	62,8	1883,4144		
			13	8	6	906,8710	73,0	1883,4141		
			14	8	6	885,5026	58,5	1883,4141		

$a) \delta = (E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}})(10^{-4} \text{ см}^{-1})$ — разница между экспериментальным и расчётным значением энергии

Таблица 3.14 – Переходы, относящиеся к полосе $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$)

Верхние			Нижние			Пол-ие линии (см^{-1})	Проп-ие в %	Энергия (см^{-1})	Ср. значение (см^{-1})	δ^a (10^{-4} см^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
7	7	0	6	6	0	984,7883	32,4	1787,5018	1787,5020	2
			7	6	2	974,1132	87,2	1787,5022		
			8	8	0	894,8462	46,0	1787,5020		
8	7	1	7	6	1	986,2816	34,2	1799,6705	1799,6706	-1
			8	6	3	974,0766	79,7	1799,6707		
			8	8	1	907,0149	89,1	1799,6706		
			9	8	1	893,2941	43,0	1799,6706		
9	7	2	8	6	2	987,7695	35,3	1813,3636	1813,3636	3
			9	6	4	974,0332	73,1	1813,3639		
			9	8	2	906,9870	85,4	1813,3634		
10	7	3	9	6	3	989,2523	32,3	1828,5831	1828,5830	0
			10	6	5	973,9821	67,8	1828,5831		
			10	8	3	906,9585	76,2	1828,5830		

Продолжение Таблицы 3.14

Верхние			Нижние			Пол-ие линии (см^{-1})	Проп-ие в %	Энергия (см^{-1})	Ср. значение (см^{-1})	$\delta^a)$ (10^{-4} см^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
			11	8	3	890,1820	51,4	1828,5829		
11	7	4	10	6	4	990,7291	36,7	1845,3300	1845,3303	1
			11	6	6	973,9229	70,9	1845,3301		
			11	8	4	906,9295	73,4	1845,3304		
			12	8	4	888,6238	60,8	1845,3305		
12	7	5	11	6	5	992,1995	47,9	1863,6067	1863,6068	-2
			12	6	7	973,8549	64,1	1863,6069		
			12	8	5	906,9001	77,2	1863,6067		
			13	8	5	887,0639	63,3	1863,6070		
13	7	6	12	6	6	993,6625	48,7	1883,4144	1883,4143	-1
			13	6	8	973,7760	62,8	1883,4144		
			13	8	6	906,8710	73,0	1883,4141		
			14	8	6	885,5026	58,5	1883,4141		
14	7	7	13	6	7	995,1166	47,3	1904,7546	1904,7548	2
			14	8	7	906,8433	69,1	1904,7548		
			15	8	7	883,9414	73,7	1904,7550		

^{a)} $\delta = (E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}})(10^{-4} \text{ см}^{-1})$ — разница между экспериментальным и расчётным значением энергии

Всего в результате интерпретации было определено более 670 переходов для полосы $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ с максимальными значениями квантовых чисел $J = 32$ и $K_a = 14$ и более 580 переходов для полосы $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ с максимальными значениями квантовых чисел $J = 31$ и $K_a = 13$. Рассчитанные энергии верхних состояний ($v_7 = v_{10} = 1$) и ($v_8 = v_{10} = 1$) необходимы для определения структуры запрещённых в поглощении полос $\nu_7 + \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$, которые рассматриваются в следующем параграфе.

Результаты, изложенные в данном параграфе, докладывались на конференции HRMS-2016 в городе Прага, Чехия, [55] и были опубликованы в журнале Известия вузов. Физика [56].

3.4. Спектральный диапазон 1450—1650 см⁻¹

Последним исследованным в настоящей работе спектральным диапазоном является область 1450—1650 см⁻¹, в которой расположено шесть взаимодействующих полос: $\nu_7 + \nu_{10}$, $2\nu_7$, ν_2 , $\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7$ и $\nu_8 + \nu_{10}$ (см. Рисунок 2.6). Как показано в Параграфе 3.2, рассматривать состояния ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) и ($\nu_7 = 2$) необходимо принимая во внимание взаимодействие с лежащими ниже состояниями ($\nu_{10} = 2$) и ($\nu_{12} = 1$). На Рисунке 3.4 приведена схема резонансных взаимодействий в рассматриваемом диапазоне.

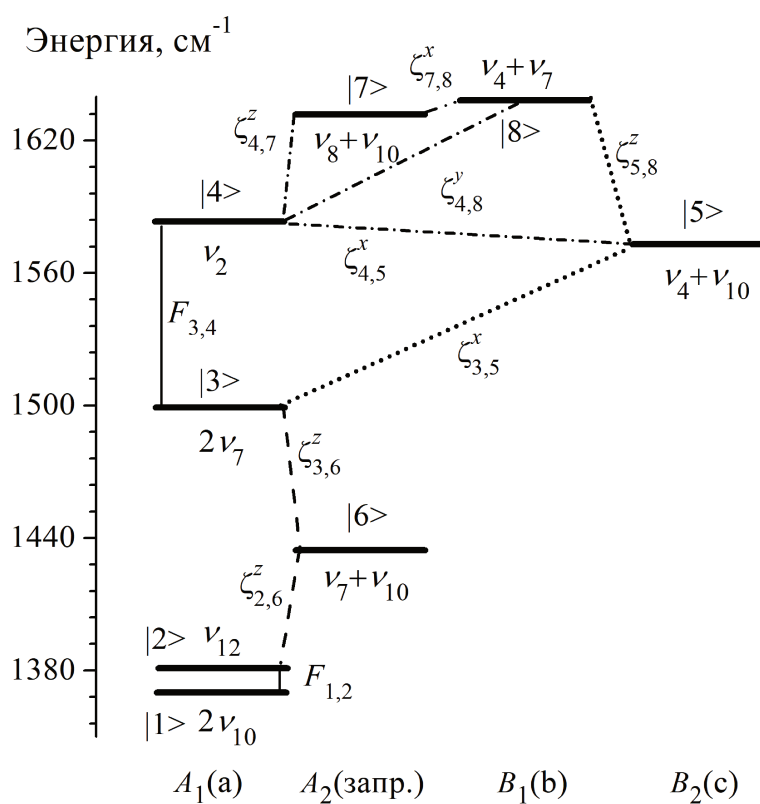


Рисунок 3.4 – Колебательные уровни энергии молекулы CH₂=CD₂

3.4.1. Интерпретация спектра, оценка параметров резонансных взаимодействий

Интерпретация спектра проводилась методом комбинационных разностей. В результате было обнаружено порядка 1050 переходов, принадлежащих полосе $2\nu_7$ с максимальными значениями квантовых чисел J и K_a 44 и 16, соответствен-

но; 930 переходов, принадлежащих полосе ν_2 , $J = 42$ и $K_a = 15$; 238 переходов, принадлежащих полосе $\nu_4 + \nu_{10}$, $J = 33$ и $K_a = 8$; 197 переходов, принадлежащих полосе $\nu_4 + \nu_7$, $J = 31$ и $K_a = 9$. Для запрещённых полос $\nu_7 + \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$ энергии были рассчитаны на основе данных о «горячих» переходах (см. Параграф 3.3, Таблицы 3.13 и 3.14). За счёт обнаруженных сильных резонансов ($\nu_7 = \nu_{10} = 1$) с разрешённым состоянием ($\nu_7 = 2$) (оценённое по теории изотопозамещения значение главного вклада ${}^{v,v'}C_1 = -4,6$), а ($\nu_8 = \nu_{10} = 1$) с ($\nu_2 = 1$) (значение главного вклада ${}^{v,v'}C_1 = -8,9$) в спектре наблюдаются переходы, соответствующие запрещённым полосам. Всего подобных переходов обнаружено 91 и 123, соответственно. Для этих переходов, как и для запрещённой полосы ν_4 , выполняются комбинационные разности.

В Таблице 3.15 приведены впервые обнаруженные переходы, относящиеся к слабой комбинационной полосе поглощения $\nu_4 + \nu_{10}$.

Таблица 3.15 – Переходы полосы $\nu_4 + \nu_{10}$ молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Верхние			Нижние			Пол-ие линии (см^{-1})	Проп-ие в %	Энергия (см^{-1})	Ср. значение (см^{-1})	$\delta^a)$ (10^{-4} см^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
4	3	2	3	2	2	1593,0887	93,0	1612,2262	1612,2263	2
			5	2	4	1579,3266	93,6	1612,2263		
5	3	3	4	2	3	1594,6835	88,6	1619,9430	1619,9431	-3
			6	2	5	1577,8935	90,9	1619,9432		
6	3	4	5	2	4	1596,3002	85,6	1629,1999	1629,2000	1
			7	2	6	1576,5000	86,8	1629,2000		
7	3	5	6	2	5	1597,9441	82,5	1639,9938	1639,9938 ^{b)}	3
8	3	6	9	2	8	1573,8674	86,2	1652,3229	1652,3229 ^{b)}	-1
9	3	7	8	2	7	1601,3443	83,0	1666,1836	1666,1836	-2
			10	2	9	1572,6482	86,3	1666,1835		
10	3	8	9	2	8	1603,1180	83,6	1681,5735	1681,5736	2
			11	2	10	1571,5086	87,9	1681,5736		
11	3	9	10	2	9	1604,9514	83,3	1698,4867	1698,4868	0
			12	2	11	1570,4561	88,5	1698,4869		
12	3	10	11	2	10	1606,8513	83,6	1716,9164	1716,9164	-1
			13	2	12	1569,4975	90,1	1716,9164		
13	3	11	14	2	13	1606,8513	90,8	1736,8533	1716,9164 ^{b)}	3
14	3	12	13	2	12	1610,8676	88,5	1758,2866	1758,2866	-1

Продолжение Таблицы 3.15

Верхние			Нижние			Пол-ие линии (см^{-1})	Проп-ие в %	Энергия (см^{-1})	Ср. значение (см^{-1})	$\delta^a)$ (10^{-4} см^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
			15	2	14	1567,8745	93,2	1758,2865		

a) $\delta = (E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}})$ — разница между экспериментальным и расчётным значением энергии
 б) энергия, рассчитанная из одного перехода, при решении обратной задачи учитывается с меньшим весом

Для сравнения в Таблице 3.16 приведены переходы, относящиеся к сильной фундаментальной полосе ν_2 .

Таблица 3.16 – Переходы полосы ν_2 молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

Верхние			Нижние			Пол-ие линии (см^{-1})	Проп-ие в %	Энергия (см^{-1})	Ср. значение (см^{-1})	$\delta^a)$ (10^{-4} см^{-1})
J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c					
6	6	1	6	6	0	1586.1657	14.1	1707.7864	1707.7866	3
			7	6	2	1575.4159	67.3	1707.7867		
7	6	2	6	6	1	1596.8672	70.6	1718.4878	1718.4879	-2
			7	6	1	1586.1172	15.2	1718.4880		
			8	6	3	1573.8258	51.4	1718.4878		
8	6	3	7	6	2	1598.3521	53.6	1730.7230	1730.7230	-1
			9	6	4	1572.2270	40.9	1730.7229		
9	6	4	8	6	3	1599.8323	45.6	1744.4942	1744.4942	0
			9	6	3	1585.9983	29.3	1744.4942		
			10	6	5	1570.6190	35.1	1744.4942		
10	6	5	9	6	4	1601.3078	40.5	1759.8038	1759.8039	2
			10	6	4	1585.9288	31.5	1759.8040		
			11	6	6	1569.0017	29.0	1759.8039		
17	12	5	16	12	4	1612.1038	83.6	2177.5721	2177.5721	1
			18	12	6	1558.3999	78.9	2177.5721		
18	12	6	17	12	5	1613.5553	83.3	2205.1061	2205.1060	-2
			18	12	7	1556.7726	72.8	2205.1059		
19	12	7	18	12	6	1615.0073	84.0	2234.1795	2234.1795	1
			20	12	8	1555.1442	80.0	2234.1794		
20	12	8	19	12	7	1616.4613	84.0	2264.7947	2264.7948	-1
			21	12	9	1553.5165	82.2	2264.7948		

a) $\delta = (E^{\text{эксп.}} - E^{\text{расч.}})$ — разница между экспериментальным и расчётным значением энергии

В Таблице 3.17 приведены параметры, оценённые на основе теории изотопозамещения, а также с учётом ангармонических поправок из работы [17].

Таблица 3.17 – Параметры молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ для полос диапазона $1450\text{--}1650\text{ см}^{-1}$

Полоса	Центр, см^{-1}	$v, v' F_0$		$v, v' C_1$	
		v, v'	Значение, см^{-1}	v, v'	Значение, см^{-1}
$\nu_7 + \nu_{10}$	1437,6	$(\nu_7 = 2), (\nu'_2 = 1)$	3,8	$(\nu_7 = 2), (\nu'_7 = \nu'_{10} = 1)$	-4,6
$2\nu_7$	1499,0	$(\nu_7 = \nu_{10} = 1), (\nu'_8 = \nu'_{10} = 1)$	2,6	$(\nu_7 = \nu_{10} = 1), (\nu'_4 = \nu'_{10} = 1)$	1,4
$\nu_4 + \nu_{10}$	1576,3	—	—	$(\nu_4 = \nu_{10} = 1), (\nu'_4 = \nu'_7 = 1)$	-2,4
ν_2	1586,1	—	—	$(\nu_{10} = 2), (\nu'_8 = \nu'_{10} = 1)$	-1,9
$\nu_8 + \nu_{10}$	1630,1	—	—	$(\nu_2 = 1), (\nu'_4 = \nu'_{10} = 1)$	1,5
$\nu_4 + \nu_7$	1638,3	—	—	$(\nu_2 = 1), (\nu'_8 = \nu'_{10} = 1)$	-8,9

3.4.2. Интенсивности и полуширины спектральных линий

Как было указано выше, спектры VII-X (см. Таблицу 2.2) использовались для решения задачи определения характеристик поглощения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$.

На первом шаге для измерения интенсивностей линий поглощения было выбрано 100 переходов, относящихся к полосе $2\nu_7$. Измерения проводились с использованием спектра VII. Значения интенсивности линии оценивалось на основе аппроксимации экспериментального контура линии контуром Хартманна — Тран. На Рисунке 3.5 приведён пример, из которого следует хорошее согласие между рассчитанным и экспериментальным контурами.

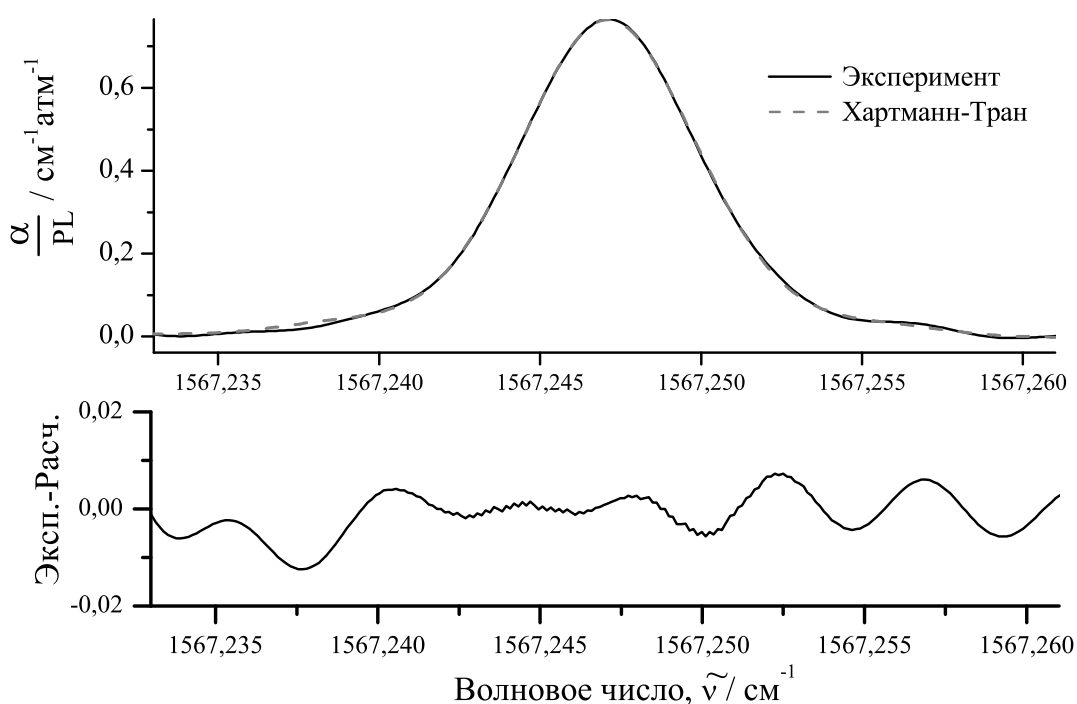


Рисунок 3.5 – Аппроксимация экспериментальной линии контуром Хартманна —Тран

Величина $\alpha = k_\sigma L F(\tilde{\nu} - \nu_0)$, где L — длина пути поглощения, $F(\tilde{\nu} - \nu_0)$ — функция, задающая контур Хартманна — Тран. На Рисунке 3.5 заметно отсутствие в центральной части графика разниц экспериментальных и расчётных значений характерного для контура Фойгта провала в форме W («дубль-вэ»).

В отличие от контура Хартманна —Тран, контур Фойгта «недооценивает» линии в высоту, но при этом уширяет их.

Измеренные экспериментальные интенсивности были затем использованы в вариационной процедуре для нахождения параметров эффективного дипольного момента (см. [39, 40]). Всего было получено 5 параметров, которые воспроизводят исходный набор линий со среднеквадратическим отклонением в 6,22 %. Эти параметры приведены в Таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Параметры эффективного оператора дипольного момента состояния ($v_7 = 2$)

Оператор	Параметр	Значение
k_{Zz}	$^{(v_7=2)}\mu_1^z$	0,014387(26)
$\{k_{Zz}, J^2\}$	$^{(v_7=2)}\mu_2^z \times 10^{-5}$	-0,174(43)
$\{k_{Zz}, J_z^2\}$	$^{(v_7=2)}\mu_3^z$	—
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, iJ_y\} - \{ik_{Zy}, J_x\}]$	$^{(v_7=2)}\mu_4^z$	—
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_x J_z + J_z J_x\} - \{ik_{Zy}, i(J_y J_z + J_z J_y)\}]$	$^{(v_7=2)}\mu_5^z \times 10^{-5}$	0,249(13)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, iJ_y\} + \{ik_{Zy}, J_x\}]$	$^{(v_7=2)}\mu_6^z \times 10^{-4}$	-0,355(12)
$\frac{1}{2} [\{k_{Zx}, J_x J_z + J_z J_x\} + \{ik_{Zy}, i(J_y J_z + J_z J_y)\}]$	$^{(v_7=2)}\mu_7^z \times 10^{-4}$	0,736(28)
$\{k_{Zz}, J_{xy}^2\}$	$^{(v_7=2)}\mu_8^z$	—

Фигурными скобками в Таблице 3.18 обозначены антикоммутаторы, $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$. В скобках указан доверительный интервал. В Таблице 3.19 приведены результаты измерений и расчётов интенсивностей линий полосы $2\nu_7$.

Таблица 3.19 – Интенсивности линий полосы $2\nu_7$ молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^{\text{a)}$, эксп.	Эксперимент ^{б)}	Расчёт ^{в)}	$\delta_{\text{инт.}}^{\text{r)}$
14	2	13	15	2	14	1477,9603	1,45E-22	1,42E-22	1,79
13	3	10	14	3	11	1477,6466	1,84E-22	1,75E-22	4,89
15	0	15	16	0	16	1477,9301	1,46E-22	1,51E-22	3,62
14	4	11	15	4	12	1478,6473	1,17E-22	1,08E-22	7,34
14	4	10	15	4	11	1478,2415	1,04E-22	1,07E-22	3,22
12	2	10	13	2	11	1478,2146	1,31E-22	1,40E-22	7,06
15	5	11	16	5	12	1478,8405	1,27E-22	1,20E-22	5,55
13	2	12	14	2	13	1479,3142	1,59E-22	1,48E-22	7,10
11	2	9	12	2	10	1479,9375	1,54E-22	1,43E-22	7,01
13	3	11	14	3	12	1479,1712	1,81E-22	1,82E-22	0,46
14	0	14	15	0	15	1479,1500	1,59E-22	1,59E-22	0,23
12	3	10	13	3	11	1480,7549	1,74E-22	1,86E-22	7,36
13	4	9	14	4	10	1480,0974	1,09E-22	1,11E-22	1,92
12	4	8	13	4	9	1481,8960	1,19E-22	1,14E-22	4,25
10	2	8	11	2	9	1481,7044	1,34E-22	1,44E-22	7,61
12	0	12	13	0	13	1481,6046	1,58E-22	1,70E-22	7,45
11	0	11	12	0	12	1482,8373	1,73E-22	1,72E-22	0,76
13	5	9	14	5	10	1482,2770	1,38E-22	1,29E-22	6,69
13	5	8	14	5	9	1482,2602	1,37E-22	1,29E-22	6,19
12	4	9	13	4	10	1482,0432	1,11E-22	1,14E-22	2,40
9	2	7	10	2	8	1483,5014	1,52E-22	1,43E-22	6,02
11	4	8	12	4	9	1483,7293	1,14E-22	1,14E-22	0,43
10	2	9	11	2	10	1483,5476	1,52E-22	1,53E-22	0,37
10	0	10	11	0	11	1484,0737	1,67E-22	1,72E-22	3,04
10	4	7	11	4	8	1485,4034	1,08E-22	1,12E-22	3,78
9	3	7	10	3	8	1485,5900	1,61E-22	1,81E-22	13,05

Продолжение Таблицы 3.19

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^a$, эксп.	Эксперимент ^{б)}	Расчёт ^{в)}	$\delta_{\text{инт.}}^r$
8	2	7	9	2	8	1486,4976	1,48E-22	1,44E-22	2,88
9	4	6	10	4	7	1487,0635	1,05E-22	1,07E-22	2,03
7	0	7	8	0	8	1487,8449	1,42E-22	1,54E-22	8,59
8	3	6	9	3	7	1487,2114	1,52E-22	1,72E-22	13,48
9	4	5	10	4	6	1487,0427	1,06E-22	1,07E-22	1,40
7	2	5	8	2	6	1487,1266	1,33E-22	1,31E-22	1,52
7	3	5	8	3	6	1488,8297	1,49E-22	1,59E-22	6,59
8	4	4	9	4	5	1488,7088	1,01E-22	9,94E-23	1,56
6	2	4	7	2	5	1488,9172	1,29E-22	1,20E-22	6,30
7	3	4	8	3	5	1488,7261	1,47E-22	1,58E-22	7,46
5	1	4	6	1	5	1489,7940	1,73E-22	1,68E-22	2,46
6	0	6	7	0	7	1489,1516	1,41E-22	1,43E-22	1,50
5	0	5	6	0	6	1490,5012	1,26E-22	1,29E-22	2,77
6	3	4	7	3	5	1490,4409	1,48E-22	1,40E-22	5,22
5	2	3	6	2	4	1490,6714	1,07E-22	1,06E-22	1,12
4	0	4	5	0	5	1491,9001	1,11E-22	1,13E-22	1,68
4	1	3	5	1	4	1491,4336	1,48E-22	1,46E-22	1,60
5	3	2	6	3	3	1492,0208	1,07E-22	1,17E-22	8,94
4	2	3	5	2	4	1492,5980	9,22E-23	8,87E-23	3,85
5	3	3	6	3	4	1492,0423	1,27E-22	1,17E-22	7,70
4	2	2	5	2	3	1492,3785	9,66E-23	8,80E-23	8,90
4	3	1	5	3	2	1493,6244	9,05E-23	8,71E-23	3,83
4	3	2	5	3	3	1493,6321	8,49E-23	8,71E-23	2,53
3	0	3	4	0	4	1493,3472	9,45E-23	9,36E-23	0,89
2	1	1	3	1	2	1494,7301	9,71E-23	8,79E-23	9,48
2	0	2	3	0	3	1494,8341	7,74E-23	7,25E-23	6,28

Продолжение Таблицы 3.19

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^a$, эксп.	Эксперимент ^{б)}	Расчёт ^{в)}	$\delta_{\text{инт.}}^r$
1	1	0	2	1	1	1496,3745	5,78E-23	5,09E-23	12,03
2	2	0	2	2	1	1500,2909	8,92E-23	7,79E-23	12,65
2	2	1	2	2	0	1500,2761	8,45E-23	7,79E-23	7,82
6	3	3	6	3	4	1501,2463	7,35E-23	7,53E-23	2,46
8	3	5	8	3	6	1501,1944	5,41E-23	5,20E-23	3,97
6	3	4	6	3	3	1501,2007	7,27E-23	7,52E-23	3,53
4	3	1	4	3	2	1501,3252	1,14E-22	1,17E-22	2,86
4	3	2	4	3	1	1501,3218	1,14E-22	1,17E-22	3,19
5	3	3	5	3	2	1501,2716	9,11E-23	9,27E-23	1,75
10	4	6	10	4	7	1502,4188	4,79E-23	4,29E-23	10,44
9	4	6	9	4	5	1502,4894	5,29E-23	5,06E-23	4,43
9	4	5	9	4	6	1502,5077	5,01E-23	5,06E-23	1,07
14	5	9	14	5	10	1503,7940	4,22E-23	4,26E-23	0,99
13	5	8	13	5	9	1503,9272	5,31E-23	5,04E-23	5,21
13	5	9	13	5	8	1503,9129	5,47E-23	5,04E-23	7,89
14	5	10	14	5	9	1503,7626	4,13E-23	4,26E-23	3,27
3	0	3	2	0	2	1503,9393	7,97E-23	7,45E-23	6,51
12	5	8	12	5	7	1504,0463	5,50E-23	5,94E-23	8,00
12	5	7	12	5	8	1504,0529	5,85E-23	5,94E-23	1,47
4	0	4	3	0	3	1505,4081	1,04E-22	9,68E-23	6,87
5	2	4	4	2	3	1507,8455	1,01E-22	9,28E-23	8,21
5	2	3	4	2	2	1507,9610	8,93E-23	9,32E-23	4,36
7	0	7	6	0	6	1509,6985	1,54E-22	1,49E-22	3,59
6	2	5	5	2	4	1509,3233	1,04E-22	1,13E-22	8,51
6	2	4	5	2	3	1509,5015	1,05E-22	1,14E-22	9,01
7	1	6	6	1	5	1510,5248	2,19E-22	2,05E-22	6,54

Продолжение Таблицы 3.19

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}^a)$, эксп.	Эксперимент ^{б)}	Расчёт ^{в)}	$\delta_{\text{инт.}}^{\text{г)}$
7	2	6	6	2	5	1510,7950	1,31E-22	1,30E-22	0,57
6	3	4	5	3	3	1510,4756	1,25E-22	1,24E-22	1,39
7	2	5	6	2	4	1511,0400	1,19E-22	1,32E-22	10,34
8	2	6	7	2	5	1512,5616	1,44E-22	1,45E-22	1,00
8	3	5	7	3	4	1513,4620	1,52E-22	1,71E-22	12,65
10	0	10	9	0	9	1513,9562	1,78E-22	1,73E-22	2,81
10	1	9	9	1	8	1514,9264	2,47E-22	2,42E-22	2,36
10	2	9	9	2	8	1515,1572	1,55E-22	1,61E-22	3,32
11	2	10	10	2	9	1516,6043	1,62E-22	1,64E-22	1,43
11	1	10	10	1	9	1516,3748	2,47E-22	2,44E-22	1,17
11	2	9	10	2	8	1517,0285	1,70E-22	1,66E-22	2,24
12	2	10	11	2	9	1518,4831	1,64E-22	1,66E-22	0,95
12	2	11	11	2	10	1518,0511	1,70E-22	1,65E-22	3,05
13	1	12	12	1	11	1519,2795	2,69E-22	2,38E-22	11,63
13	2	12	12	2	11	1519,4999	1,64E-22	1,63E-22	1,11
14	0	14	13	0	13	1519,7469	1,59E-22	1,66E-22	4,81
14	2	13	13	2	12	1520,9531	1,60E-22	1,58E-22	1,28
15	0	15	14	0	14	1521,2178	1,51E-22	1,59E-22	5,27
14	2	12	13	2	11	1521,3618	1,70E-22	1,58E-22	7,41
15	2	14	14	2	13	1522,4128	1,47E-22	1,52E-22	3,02
15	2	13	14	2	12	1522,7968	1,50E-22	1,50E-22	0,15
15	3	13	14	3	12	1523,5851	1,80E-22	1,93E-22	7,11
<p>а) Экспериментальное положение линии в см^{-1}</p> <p>б) Экспериментальная интенсивность линии в $\text{см}^{-1}/(\text{молек.}\cdot\text{см}^{-2})$</p> <p>в) Рассчитанная интенсивность линии в $\text{см}^{-1}/(\text{молек.}\cdot\text{см}^{-2})$</p> <p>г) Разница между эксп. и расч. интенсивностями линии в % (по модулю)</p>									

Для измерения полуширин были выбраны достаточно изолированные (отстоящие от соседей на расстояние минимум $0,1 \text{ см}^{-1}$) 34 линии, принадлежащие полосам ν_2 и $2\nu_7$. На Рисунках 3.6 и 3.7 представлены две такие линии, первая из которых принадлежит полосе $2\nu_7$, а вторая — полосе ν_2 .

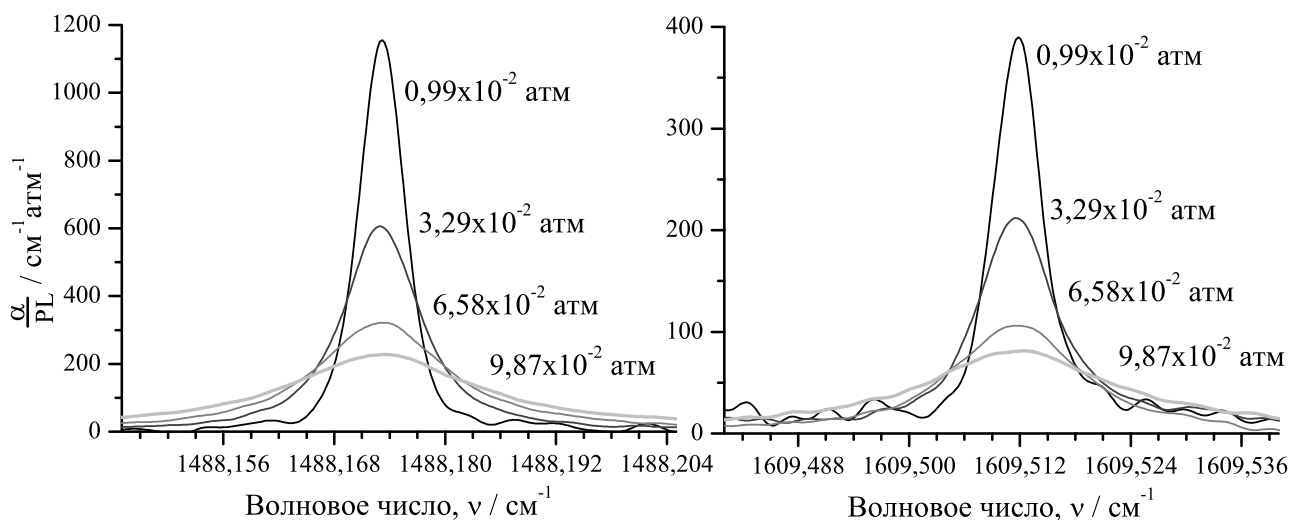


Рисунок 3.6 – Зависимость контура линии от давления

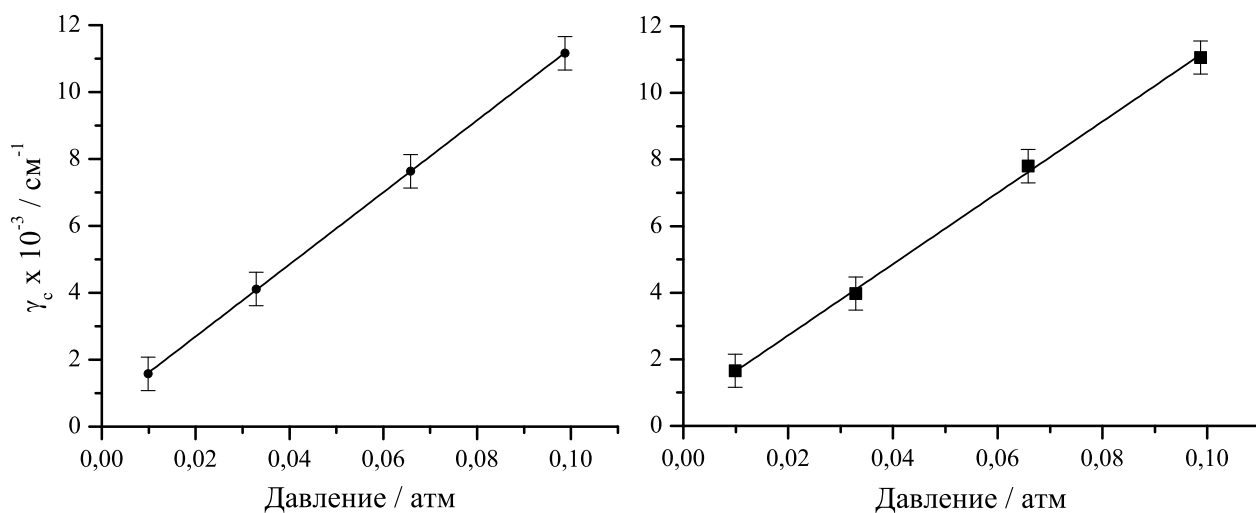


Рисунок 3.7 – Зависимость полуширины линии от давления

Хорошо видно, что зависимость полуширины от давления является линейной. Коэффициент уширения — это тангенс угла наклона полученной прямой, который можно также выразить из $\gamma_c = \gamma_{self} P$, где γ_{self} — искомый коэффициент самоуширения линий. В Таблице 3.20 приведены значения коэффициента

уширения (в скобках — доверительный интервал), определённого для линий двух упомянутых полос.

Таблица 3.20 – Коэффициенты самоуширения линий молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ (в $10^{-3} \text{ см}^{-1}\text{атм}^{-1}$)

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}$ (см^{-1})	γ_{self}
24	3	21	23	3	20	1460,4691	111,9(5,1)
21	3	18	20	3	17	1464,6293	117,1(3,2)
16	3	14	17	3	15	1474,5793	101,4(2,0)
13	4	9	14	4	10	1480,0999	108,9(2,6)
13	6	8	14	6	9	1484,6495	108,0(6,9)
6	1	5	7	1	6	1488,1739	107,8(0,4)
15	2	14	14	2	13	1522,4155	110,2(2,5)
14	4	11	15	4	12	1562,1278	118,1(4,1)
14	7	7	15	7	8	1562,5719	107,9(3,3)
13	6	7	14	6	8	1564,0899	108,0(6,7)
11	3	8	12	3	9	1566,5448	106,3(1,5)
11	0	11	12	0	12	1568,2543	96,9(1,2)
10	3	7	11	3	8	1568,3326	110,9(3,7)
9	7	2	10	7	3	1570,7257	107,0(1,4)
7	3	4	8	3	5	1573,4713	108,0(1,5)
7	1	7	8	1	8	1574,7344	105,9(1,6)
6	1	5	7	1	6	1574,8061	106,0(1,7)
6	0	6	7	0	7	1575,7046	104,0(2,1)
6	1	6	7	1	7	1576,0448	112,9(2,2)
4	1	4	5	1	5	1578,8463	104,1(1,4)
3	1	3	4	1	4	1580,2763	104,4(1,4)
2	1	1	3	1	2	1581,1807	110,8(5,9)
7	0	7	6	0	6	1596,1839	105,9(2,3)

Продолжение Таблицы 3.20

J	K_a	K_c	J'	K'_a	K'_c	$\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	γ_{self}
8	0	8	7	0	7	1597,5146	109,3(3,4)
11	1	11	10	1	10	1600,9624	108,1(3,0)
10	3	8	9	3	7	1601,0878	106,3(2,0)
10	1	9	9	1	8	1601,6681	104,3(0,5)
11	2	10	10	2	9	1601,9340	105,7(3,4)
11	3	9	10	3	8	1602,5338	111,0(2,9)
12	3	10	11	3	9	1603,9638	111,6(1,6)
14	3	11	13	3	11	1606,7736	103,1(1,4)
14	1	13	13	1	12	1607,6913	107,2(5,1)
15	3	13	14	3	12	1608,1520	105,6(2,9)
16	3	14	15	3	13	1609,5124	107,1(2,5)

Минимальное значение γ_{self} составило $96,9 \times 10^{-3}$ см⁻¹атм⁻¹, а максимальное — $118,1 \times 10^{-3}$ см⁻¹атм⁻¹. Значение доверительного интервала ни для одного из значений не превышает 6,4 %.

Результаты, изложенные в данном параграфе, докладывались на конференции HRMS-2017 в городе Хельсинки, Финляндия, [57] и были опубликованы в журнале Известия вузов. Физика [58].

Заключение

В рамках настоящей диссертационной работы получено новое знание об инфракрасных спектрах высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$. Основные результаты могут быть сформулированы следующим образом:

1. В ходе экспериментальных исследований были зарегистрированы спектры высокого разрешения ($\sim 0,0025 \text{ см}^{-1}$) молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ и проведена их интерпретация. Обнаружены переходы, относящиеся к колебательно-вращательным полосам, не исследованным ранее: слабым обертоном и комбинационным $2\nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7$; запрещённым по симметрии ν_4 , $\nu_7 + \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10}$; «горячим» $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ и $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$. В сильных колебательно-вращательных полосах дополнительно обнаружено около 7000 ранее неизвестных переходов.
2. Решена обратная спектроскопическая задача для определения параметров эффективных гамильтонианов четырнадцати колебательных состояний. Среднеквадратическое отклонение значений рассчитанных значений энергий переходов от экспериментальных составляет от $1,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ до $2,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что соответствует экспериментальным погрешностям определения положения линий и превосходит известные ранее результаты в 3–5 раз [15, 16].
3. Измерены значения интенсивностей и полуширин спектральных линий молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, рассчитаны параметры эффективного дипольного момента и коэффициенты самоуширения линий.

Дальнейшее развитие исследований логически связано с тремя направлениями: а) продолжением изучения спектров молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ в вышележащих спектральных областях, в частности, в области расположения оставшихся незатронутыми в настоящем исследовании фундаментальных полос ν_1 , ν_5 , ν_9 и ν_{11} ; б) продолжением определения характеристик поглощения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$, в частности, уточнением параметров эффективного дипольного момента для ко-

лебаний разной симметрии, изучением возможной зависимости полуширины не только от давления, но и других переменных (например, вращательных квантовых чисел); в) расчётом внутримолекулярной потенциальной функции молекулы этилена с использованием определённых в работе параметров резонансных взаимодействий, колебательных частот и вращательных постоянных молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ и других изотопологов.

Список литературы

1. Bond strengths of ethylene and acetylene / K. M. Ervin, S. Gronert, S. E. Barlow, et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 1990. — Vol. 112, no. 15. — P. 5750–5759.
2. Infrared spectroscopy of protonated ethylene: The nature of proton binding in the non-classical structure / A. M. Ricks, G. E. Douberly, P. v. R. Schleyer, M. A. Duncan // *Chemical Physics Letters*. — 2009. — Vol. 480, no. 1–3. — P. 17–20.
3. Abeles F. B., Heggstad H. E. Ethylene: An urban air pollutant // *Journal of the Air Pollution Control Association*. — 1973. — Vol. 23, no. 6. — P. 517–521.
4. Atmospheric chemistry of ethane and ethylene / A. C. Aikin, J. R. Herman, E. J. Maier, C. J. McQuillan // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. — 1982. — Vol. 87, no. C4. — P. 3105–3118.
5. Hamilton A. J., Lycett G. W., Grierson D. Antisense gene that inhibits synthesis of the hormone ethylene in transgenic plants // *Nature*. — 1990. — Vol. 346, no. 6281. — P. 284–287.
6. Kieber J. J. The ethylene response pathway in Arabidopsis // *Annual Review of Plant Biology*. — 1997. — Vol. 48, no. 1. — P. 277–296.
7. Johnson P. R., Ecker J. R. The ethylene gas signal transduction pathway: a molecular perspective // *Annual Review of Genetics*. — 1998. — Vol. 32, no. 1. — P. 227–254.
8. Bleeker A. B., Kende H. Ethylene: a gaseous signal molecule in plants // *Annual Review of Cell and Developmental Biology*. — 2000. — Vol. 16, no. 1. — P. 1–18.
9. Interactions between abscisic acid and ethylene signaling cascades / N. Beaudoin, C. Serizet, F. Gosti, J. Giraudat // *The Plant Cell*. — 2000. — Vol. 12, no. 7. — P. 1103–1115.
10. Regulation of abscisic acid signaling by the ethylene response pathway in

- Arabidopsis / M. Ghassemian, E. Nambara, S. Cutler, et al. // The Plant Cell. — 2000. — Vol. 12, no. 7. — P. 1117–1126.
11. The role of ethylene in host-pathogen interactions / W. F. Broekaert, S. L. Delauré, M. F. C. De Bolle, B. P. A. Cammue // Annual Review of Phytopathology. — 2006. — Vol. 44. — P. 393–416.
 12. Abeles F. B., Morgan P. W., Saltveit M. E., Jr. Ethylene in plant biology. — Academic press, 2012. — 414 p.
 13. Wang K. L.-C., Li H., Ecker J. R. Ethylene biosynthesis and signaling networks // The Plant Cell. — 2002. — Vol. 14, no. suppl 1. — P. S131–S151.
 14. Saslaw W. C., Wildey R. L. On the chemistry of Jupiter's upper atmosphere // Icarus. — 1967. — Vol. 7, no. 1–3. — P. 85–93.
 15. Bar-Nun A., Podolak M. The photochemistry of hydrocarbons in Titan's atmosphere // Icarus. — 1979. — Vol. 38, no. 1. — P. 115–122.
 16. Betz A. L. Ethylene in IRC+ 10216 // The Astrophysical Journal. — 1981. — Vol. 244. — P. L103–L105.
 17. Temperature and abundances in the Jovian auroral stratosphere: 2. Ethylene as a probe of the microbar region / T. Kostiuik, P. Romani, F. Espenak, et al. // Journal of Geophysical Research. — 1993. — Vol. 98, no. E10. — P. 18823–18830.
 18. Thermal Infrared Imaging Spectroscopy of Shoemaker–Levy 9 Impact Sites: Spatial and Vertical Distributions of NH₃, C₂H₄, and 10- μ m Dust Emission / C. A. Griffith, B. Bézard, T. K. Greathouse, et al. // Icarus. — 1997. — Vol. 128, no. 2. — P. 275–293.
 19. Detection of C₂H₄ in Neptune from ISO/PHT-S observations / B. Schulz, Th. Encrenaz, B. Bézard, et al. // Astronomy and Astrophysics. — 1999. — Vol. 350. — P. L13–L17.
 20. Detection of Ethylene C₂H₄ on Jupiter and Saturn in Non–Auroral Regions / B. Bézard, J. I. Moses, J. Lacy, et al. // Bulletin of the American Astronomical Society. — 2001. — Vol. 33. — P. 1079.

21. Methylpolyynes and small hydrocarbons in CRL 618 / J. Cernicharo, A. M. Heras, J. R. Pardo, et al. // *The Astrophysical Journal Letters*. — 2001. — Vol. 546, no. 2. — P. L127–L130.
22. Titan's atmosphere from ISO mid-infrared spectroscopy / A. Coustenis, A. Salama, B. Schulz, et al. // *Icarus*. — 2003. — Vol. 161, no. 2. — P. 383–403.
23. Vervack R. J., Sandel B. R., Strobel D. F. New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations // *Icarus*. — 2004. — Vol. 170, no. 1. — P. 91–112.
24. The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra / A. Coustenis, R. K. Achterberg, B. J. Conrath, et al. // *Icarus*. — 2007. — Vol. 189, no. 1. — P. 35–62.
25. Arnett R. L., Crawford B. L., Jr. The vibrational frequencies of ethylene // *The Journal of Chemical Physics*. — 1950. — Vol. 18. — P. 118–126.
26. de Hemptinne M., Courtoy C. Vibrations fondamentales de l'éthylène monodeutérosustitué // *Annales of Société Scientifique de Bruxelles*. — 1949. — Vol. LXIII. — P. 98–103.
27. Courtoy C., de Hemptinne M., Migeotte M. V. Infrared absorption spectrum of $\text{H}_2\text{C}=\text{CHD}$ // *The Journal of Chemical Physics*. — 1951. — Vol. 19. — P. 137.
28. Courtoy C., de Hemptinne M. Spectre infra-rouge à grande dispersion de $\text{H}_2\text{C}=\text{CHD}$ // *Annales of Société Scientifique de Bruxelles*. — 1952. — Vol. LXVI. — P. 82–110.
29. Charrette J., de Hemptinne M. Spectres infra-rouges des deutéroéthylènes // *Bulletin de la Classe des Sciences de l'Académie royale de Belgique*. — 1951. — Vol. XXXVII. — P. 436–448.
30. Crawford B. L., Jr., Lancaster J. E., Inskip R. G. The potential function of ethylene // *The Journal of Chemical Physics*. — 1953. — Vol. 21, no. 4. — P. 678–686.
31. Duncan J. L., Wright I. J., Van Lerberghe D. Ground state rotational constants

- of H_2CCD_2 and C_2D_4 and geometry of ethylene // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1972. — Vol. 42, no. 3. — P. 463–477.
32. Duncan J. L., McKean D. C., Mallinson P. D. Infrared crystal spectra of C_2H_4 , C_2D_4 , and *as*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ and the general harmonic force field of ethylene // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1973. — Vol. 45. — P. 221–246.
33. Speirs G. K., Duncan J. L., Van Lerberghe D. High resolution infrared spectroscopic studies of ethylene-1,1-d₂ // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1974. — Vol. 51. — P. 524–538.
34. Duncan J. L., Hamilton E. An improved general harmonic force field for ethylene // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. — 1981. — Vol. 76, no. 1. — P. 65–80.
35. Hegelund F., Duncan J. L. High resolution infrared study of the a-axis Coriolis interacting band system $\nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_{10}$ in 1,1-ethylene-d₂ // Molecular Physics. — 1981. — Vol. 44, no. 4. — P. 803–815.
36. Microwave spectra of deuterated ethylenes: Dipole moment and r_z structure / E. Hirota, Ya. Endo, S. Saito, et al. // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1981. — Vol. 89, no. 1. — P. 223–231.
37. Hegelund F., Duncan J. L. High-resolution infrared analyses of the CH and CD stretching fundamentals of H_2CCD_2 // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2. — 1982. — Vol. 78, no. 3. — P. 549–560.
38. Harper J., Duncan J. L. High-resolution infrared study of 1,1-ethylene-d₂ in the 2000- to 1200-cm⁻¹ region // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1982. — Vol. 95, no. 2. — P. 413–431.
39. Hegelund F. The infrared spectrum of 1,1-ethylene-d₂ between 500 and 1300 cm⁻¹ // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1990. — Vol. 139, no. 2. — P. 286–298.
40. Hegelund F. The high-resolution infrared spectrum of the ν_{12} band in 1,1-ethylene-d₂ // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1991. — Vol. 148, no. 2. — P. 415–426.

41. The anharmonic force field of ethylene, C₂H₄, by means of accurate ab initio calculations / J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, J.-P. François // The Journal of Chemical Physics. — 1995. — Vol. 103, no. 7. — P. 2589–2602.
42. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия: пер. с англ. / под ред. А. Р. Алиева. — М. : Мир, 1981. — 456 с.
43. Papousek D., Aliev H. R. Molecular vibrational-rotational spectra. — Prague : Academia, 1982. — 324 p.
44. Макушкин Ю. С., Тютюрев В. Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в спектроскопии. — Новосибирск : Наука, 1985. — 270 с.
45. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. И. Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / под ред. В. С. Смирнова. — Томск : Издательство Томского университета, 1990. — Т. 2. — 224 с.
46. Быков А. Д., Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. — Новосибирск : Наука, 1985. — 160 с.
47. Albert S., Albert K. K., Quack M. High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy // Handbook of High-resolution Spectroscopy / ed. by M. Quack, F. Merkt. — John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — Vol. 2. — P. 965–1019.
48. Инфракрасная фурье-спектрометрия: Учебное пособие / А. И. Ефимова, В. Б. Зайцев, Н. Ю. Болдырев, П. К. Кашкаров. — М. : Физический факультет МГУ, 2008. — 133 с.
49. Любарский Г. Я. Теория групп и её применение в физике. — М. : Физматгиз, 1958. — 354 с.
50. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. И. Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул / под ред. В. С. Смирнова. — Томск : Издательство Томского университета, 1990. — Т. 1. — 248 с.
51. Eckart C. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules // Physical Review. — 1935. — Vol. 47, no. 7. — P. 552–558.

52. Wilson E. B., Howard J. B. The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules I. mathematical theory of semirigid asymmetrical top molecules // The Journal of Chemical Physics. — 1936. — Vol. 4, no. 4. — P. 260–268.
53. Howard B. J., Moss R. E. The molecular Hamiltonian. I. Non-linear molecules // Molecular Physics. — 1970. — Vol. 19, no. 4. — P. 433–450.
54. Watson J. K. G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric-top molecules // The Journal of Chemical Physics. — 1967. — Vol. 46. — P. 1935–1949.
55. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: учебное пособие в 10 т. — 4-е изд. — М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. — Т. III. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — 768 с.
56. Бехтерева Е. С. Спектроскопия высокого разрешения и внутренняя динамика молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.02. — Томск : ТГУ, 2008. — 310 с.
57. Jörgensen F., Pedersen T. A project formulation for the Van Vleck transformation // Molecular Physics. — 1974. — Vol. 27. — P. 33–47.
58. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н. Частичная диагонализация при решении электронно-ядерной задачи в молекулах // Известия высших учебных заведений. Физика. — 1975. — № 3. — С. 11–16.
59. Watson J. K. G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian // Molecular Physics. — 1968. — Vol. 15. — P. 479–490.
60. Бехтерева Е. С. Исследование колебательно-вращательных спектров дейтеропроизводных молекул PH_3 , HOCl и H_2O : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05. — Томск : ТГУ, 2001. — 220 с.
61. Исследование Фурье-спектра высокого разрешения полосы $\nu_3 + \nu_4$ молекулы $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ / К. Б. Берёзкин, А. Л. Фомченко, К. Леруа и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2016. — Т. 59, № 9. — С. 3–8.
62. Merkt F., Quack M. Molecular Quantum Mechanics and Molecular Spectra, Molecular symmetry, and Interaction of Matter with Radiation // Handbook

- of High-resolution Spectroscopy. — John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — Vol. 1. — P. 1–55.
63. Flaud J. M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 and ν_3 bands of H₂O // Journal of Molecular Spectroscopy. — 1975. — Vol. 55. — P. 278–310.
 64. Savchenko V. N., Ulenikov O. N. Calculation of vibration-rotation line intensities of polyatomic molecules based on the formalism of the irreducible tensorial set // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 1987. — Vol. 20. — P. 67–83.
 65. Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC technical report) / J. Tennyson, P. F. Bernath, A. Campargue, et al. // Pure and Applied Chemistry. — 2014. — Vol. 86, no. 12. — P. 1931–1943.
 66. Hartmann J. M., Boulet C., Robert D. Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory Experiments and Models, Consequences for Applications. — Elsevier Science, 2008. — 432 p.
 67. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: пер. с англ. / под ред. М. А. Ельяшевича. — М. : ИИЛ, 1949. — 648 с.
 68. First high resolution analysis of the $3\nu_2$ and $3\nu_2 - \nu_2$ bands of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, et al. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer — 2017. — Vol. 202. — P. 1–5.
 69. High resolution study of $^M\text{SiH}_4$ ($M = 28, 29, 30$) in the dyad region: Analysis of line positions, intensities and half-widths / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, et al. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2017. — Vol. 203. — P. 496–510.
 70. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database / L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, et al. // Journal of Quantitative Spectroscopy and

- Radiative Transfer. — 2005. — Vol. 96, no. 2. — P. 139–204.
71. Определение констант форм колебаний молекулы C_2H_4 / А. Л. Фомченко, А. С. Белова, К. Б. Берёзкин, А. Г. Зятыкова // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2016. — Т. 59, № 7. — С. 130–136.
72. Эффект изотопозамещения в многоатомных молекулах на примере $^{13}C_2H_4 \leftarrow ^{12}C_2H_4$ / Е. С. Бехтерева, О. В. Громова, К. Б. Берёзкин и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2015. — Т. 58, № 11. — С. 83–88.
73. Анализ основного колебательного состояния молекулы этилена- $1-^{13}C$ ($^{13}C^{12}CH_4$) / Ю. С. Аслаповская, О. В. Громова, К. Б. Берёзкин и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2017. — Т. 60, № 2. — С. 68–73.
74. A high resolution analysis of the $2\nu_{10}$, $2\nu_7$, $\nu_7 + \nu_{10}$, ν_{12} vibrational bands of $CH_2=CD_2$ / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, O. V. Gromova, et al. // The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (BOLOGNA2014). Book of abstracts. — Bologna, Italy, 2014. — P. 245.
75. Study of the high resolution FTIR spectrum of $CH_2=CD_2$ in the region of 1300–1450 cm^{-1} : the ν_{12} (A_1) and $2\nu_{10}$ (A_1) bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, et al. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2015. — Vol. 161. — P. 180–196.
76. Berezkin K. B., Kashirina N. V. High resolution study of the of the ν_6 $CH_2=CD_2$ molecule // Abstracts of XVIII Symposium and School on High Resolution Molecular Spectroscopy. — Tomsk, Russia, 2015. — P. 28.
77. Study of high resolution ro-vibrational spectra of the $CH_2=CD_2$ molecule: set of the lowest fundamental bands / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, et al. // The Twenty-fourth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Program and Abstracts. — Dijon, France, 2015. — P. 133.
78. Study of resonance interactions in polyatomic molecules on the basis of

- highly accurate experimental data: Set of strongly interacting bands ν_{10} (B_1), ν_7 (B_2), ν_4 (A_2), ν_8 (B_2), ν_3 (A_1) and ν_6 (B_1) of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ / O. N. Ulenikov, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, et al. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2016. — Vol. 180. — P. 14–28.
79. High resolution rovibrational analysis of the $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ molecule: $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ hot bands / K. B. Berezkin, X. Chang, O. V. Gromova, et al. // The 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (PRAHA2016). Book of Abstracts. — Prague, Czech Republic, 2016. — P. 174.
80. Спектроскопия высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$: анализ «горячей» полосы $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ / К. Б. Берёзкин, А. Л. Фомченко, Ю. С. Аслаповская и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2017. — Т. 60, № 4. — С. 3–6.
81. High resolution study of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ FTIR spectra in the region of $1400\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ / K. B. Berezkin, O. V. Gromova, E. S. Bekhtereva, et al. // The 25th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of Abstracts. — Helsinki, Finland, 2017. — P. 55.
82. Берёзкин К. Б. Исследование абсолютных интенсивностей линий поглощения полос $2\nu_7$ и ν_2 молекулы $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2018. — Т. 61, № 3. — С. 112–115

Title: High-resolution infrared spectroscopy of the CH₂=CD₂ molecule.

Abstract: In this thesis we have considered spectra of the CH₂=CD₂ molecule. In the experimental part we recorded high-resolution ($\sim 0.0025 \text{ cm}^{-1}$) infrared spectra and made full assignment of the recorded transitions. We were able to assign for the first time a lot of transitions to the weak combinations $\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7$ and $2\nu_{10}$ overtone; forbidden due to the symmetry ν_4 , $\nu_7 + \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10}$; «hot» $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ and $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$ bands. More than 7000 previously unknown transitions were assigned to the ν_2 , ν_3 , ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_{10} , ν_{12} and $2\nu_7$ overtone. On the base of operator perturbation theory and the symmetry properties of the studied molecule, we constructed an effective Hamiltonian and then fitted experimental ro-vibrational energies of fourteen vibrational states. As a result, *rms*-deviation of the fit was $(1.7\text{--}2.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for various spectral regions. We measured also experimental values of intensities and halfwidths and calculated parameters of effective dipole moment and self-broadening coefficients of the CH₂=CD₂ molecule.

Key words: Molecular spectroscopy, ethylene molecule, deuterated species, CH₂=CD₂, isotopic relations, rotational and vibrational parameters, effective Hamiltonian.

Titre : Spectroscopie infrarouge à haute résolution de la molécule CH₂=CD₂.

Résumé : Dans cette thèse, nous avons considéré les spectres de la molécule CH₂=CD₂. Dans la partie expérimentale, nous avons enregistré des spectres infrarouges à haute résolution ($\sim 0,0025 \text{ cm}^{-1}$) et fait une attribution complète des transitions enregistrées. Nous avons pu assigner pour la première fois un grand nombre de transitions des combinaisons peu intenses $\nu_4 + \nu_{10}$, $\nu_4 + \nu_7$ et de l'harmonique $2\nu_{10}$; de bandes interdites par symétrie ν_4 , $\nu_7 + \nu_{10}$ et $\nu_8 + \nu_{10}$; et des bandes «chaudes» $\nu_7 + \nu_{10} - \nu_{10}$ et $\nu_8 + \nu_{10} - \nu_{10}$. Pour la première fois, plus de 7000 transitions inconnues des bandes fondamentales ν_2 , ν_3 , ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_{10} , ν_{12} et de l'harmonique $2\nu_7$ ont été assignées. Sur la base de la théorie des opérateurs de perturbation et des propriétés de symétrie de la molécule étudiée, nous avons construit un hamiltonien effectif puis ajusté les énergies vibrationnelles expérimentales de quatorze états vibrationnels. De cette étude, il a résulté un écart-type pour d'ajustement d'environ $(1,7\text{--}2,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ pour diverses régions spectrales. Nous avons également mesuré les valeurs expérimentales des intensités et des demi-largeurs et avons calculé les paramètres du moment dipolaire effectif et des coefficients d'auto-élargissement de la molécule CH₂=CD₂.

Mots clef : Spectroscopie moléculaire, molécule d'éthylène, espèces deutérées, CH₂=CD₂, relations isotopiques, paramètres rotationnels et vibrationnels, hamiltonien effectif.