

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физический факультет
Кафедра оптики и спектроскопии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП

д-р физ.-мат. наук, профессор

 В.Н. Черепанов

« 02 » 06 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

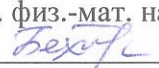
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ ИЗОТОПОЗАМЕЩЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ
ИЗОТОПОЛОГОВ ЭТИЛЕНА C_2H_3D и $C_2H_2D_2$ -trans

по основной образовательной программе подготовки магистров
направление подготовки 03.04.02 – Физика

Белова Анастасия Сергеевна

Научный руководитель ВКР

д-р физ.-мат. наук, профессор

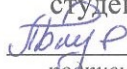
 Е.С. Бехтерева

подпись

« 06 » 06 2017 г.

Автор работы

студент группы № 513

 А.С. Белова

подпись

Содержание

Введение	3
Методы теоретического исследования спектров молекул	
• Колебательно-вращательный гамильтониан свободной молекулы	5
• Приближение Борна – Оппенгеймера	10
• Определение внутримолекулярной потенциальной функции многоатомной молекулы.....	12
Спектроскопические параметры. Константы форм колебаний многоатомных молекул.....	14
Определение частот колебаний ω_λ для молекулы этилена.....	16
Теория изотопозамещения.....	20
Расчет параметров изотопологов этилена C_2H_3D и $C_2H_2D_2$ -trans	28
Заключение	32
Приложение	33
Список литературы	49

Введение

Современный уровень развития теоретической колебательно-вращательной молекулярной спектроскопии позволяет с высокой точностью интерпретировать получаемую в ходе экспериментов информацию и, путём изучения тонкой структуры спектров, определять различные характеристики молекул.

Знание фундаментальных характеристик молекулы, таких как структурные параметры, внутримолекулярное силовое поле, является ключевым моментом в понимании ее физико-химических свойств. В частности, для этилена, как показывает обзор литературных данных, проблема является малоизученной. Существует лишь несколько исследований, касающихся определения функции потенциальной энергии этилена [1-3]. Следует отметить, что трудности возникают из-за большого числа внутренних степеней свободы. В случае этилена - это двенадцать колебательных переменных. Данное обстоятельство значительно затрудняет определение поверхности потенциальной энергии.

Этилен – самое производимое органическое соединение в мире, поскольку является ведущим продуктом основного органического синтеза и применяется для получения следующих соединений:

- Полиэтилен (1е место, до 60% всего объема)
- Окись этилена (2е место, 15% всего объема)
- Дихлорэтан (3е место, 12% всего объема)
- Уксусная кислота
- Этиловый спирт

Общее мировое производство этилена в 2008 году составило 113 миллионов тонн и продолжает расти на 2—3 % в год. Исключительную важность имеет в биохимии и биофизике, в частности, является фитогормоном почти у всех растений. Соединения этилена играют большую роль в атмосферной физике и химии, в частности, в химических реакциях озонового цикла. Наконец, этилен является хорошей модельной молекулой для исследования более сложных органических веществ.

В связи с возрастающей значимостью этилена для современной науки и промышленности необходимо получать более точную и подробную информацию об этой молекуле и её дейтерированных модификациях. Первые статьи об этилене стали появляться в 70х годах

прошлого века и со временем интерес к данной молекуле все возрастал. Однако, не смотря на большую потребность в количественной и качественной информации, еще

остается большой объем, не проделанной работы по всестороннему изучению данной молекулы.

Недостаток корректной экспериментальной информации при решении обратных спектроскопических задач обычно приводит к неоднозначности в величинах спектроскопических параметров. Один из путей устранения такого рода неоднозначностей заключается в поиске всевозможных соотношений, связывающих те или иные спектроскопические параметры. Это уменьшает количество варьируемых параметров и делает данные параметры более стабильными и корректными.

Если в бакалаврской дипломной работе целью являлось определение подобных соотношений для молекулы этилена, то в данной работе необходимо получить, основываясь на ранее полученных результатах, набор спектроскопических параметров для дейтерированных модификаций этилена, в частности для молекул C_2H_3D и $C_2H_2D_2$ -trans.

Актуальность данной работы заключается в следующем. В лаборатории молекулярной спектроскопии был разработан, так называемый, Spectroscopic Potential - Global Fit (SPGF) -метод для определения внутримолекулярной потенциальной функции молекулы. Данный метод является существенно более простым в реализации по сравнению с любым известным в настоящее время аналогичным методом и, в то же время, может быть применен к произвольной нормальной молекуле. Для корректной реализации данного метода, помимо высокоточной экспериментальной информации об энергетических уровнях молекулы и ее изотопологов, необходимо также сделать первоначальную теоретическую оценку варьируемых параметров. Кроме того, теоретическая оценка некоторых параметров молекулы и знание всевозможных соотношений между ними позволит значительно упростить процедуру варьирования и может быть полезна для эффективного анализа колебательно-вращательных спектров. В связи с этим, необходимо произвести теоретический расчет таких параметров, как константы форм колебаний $l_{N,\alpha,\lambda}$, частоты колебаний w_λ , колебательно-вращательные параметры $a_{\lambda\mu}$, параметры Кориолиса $\zeta_{\alpha\lambda\mu}$ для молекулы этилена и ее основных изотопологов.

Объем задачи выглядит весьма внушительно, особенно если учесть, что молекула этилена и ее изотопологи имеют 12 колебательных мод. В связи с этим, вся задача была разделена на несколько основных этапов. Первым этапом стал теоретический расчёт констант форм колебаний молекулы этилена. Результаты данного этапа были представлены на защите бакалаврской работы в 2015 году. Это, в свою очередь, стало

основой для теоретического описания торсионных колебаний и, как следствие, расчета частот колебаний молекулы этилена (результаты были представлены на защите курсовой работы 2016 год).

Теперь, имея основную информацию о молекуле этилена и используя теорию изотопозамещения, можно рассчитать все вышеперечисленные параметры для интересующих нас изотопологов. В рамках дипломной магистерской работы будут представлены результаты расчета параметров лишь для двух изотопологов этилена C_2H_3D и $C_2H_2D_2$.

Колебательно-вращательный гамильтониан свободной молекулы

Как известно [4], уровни энергии, частоты переходов, волновые функции стационарных состояний, матричные элементы оператора дипольного момента и т.д. могут быть найдены в результате решения уравнения Шредингера. Причем решение этого уравнения зависит от того в каком виде выбирается гамильтониан молекулы.

Теоретическое описание какого-либо природного объекта сводится к построению математической модели этого объекта. Как и любая модель математическая модель может быть построена по-разному, при этом будут учитываться те или иные особенности, реально происходящие природные процессы. Возникает проблемы выбора физически обоснованных моделей. Использование неадекватных моделей приводит к ошибкам как качественным, так и количественным. Решения уравнения Шредингера будут зависеть от того, в каком виде выбирается гамильтониан, в нашем случае, молекулы. Молекула - это система, состоящая из атомных ядер и электронов, следовательно, нужно использовать гамильтониан, зависящий от координат и спинов всех частиц, которые образуют молекулу и учитывающий все виды взаимодействия между этими частицами. Построение такого гамильтониана - непростая научная задача. Точное решение уравнение Шредингера с таким гамильтонианом - еще более сложная задача, поэтому используют различного рода приближения в построении гамильтонианов молекул.

Как правило, в молекулярной спектроскопии используются гамильтонианы следующего вида:

$$H = T_{nuc} + T_{el} + V, \text{ где} \quad (1)$$

T_{nuc} и T_{el} - кинетическая энергия ядер и электронов соответственно; V - оператор потенциальной энергии молекулы, включающий энергию электрического притяжения электронов к ядрам и энергию межэлектронного и межъядерного отталкивания. Поэтому эти операторы имеют вид:

$$T_{nuc} = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_N^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_N^2} \right)$$

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

$$V = \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\substack{N,N' \\ N>N'}} \frac{z_N z_{N'}}{r_{NN'}} - \sum_{i,N} \frac{e z_N}{r_{iN}}$$

где m_N и m_e - массы ядер и электронов; z_N и e - заряды ядер и электрона;

$r_{ab} = \left[(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2 \right]^{1/2}$ - расстояние между а-й и б-й частицами.

Заметим, что x_N и x_i -координаты электронов и ядер в пространственно-фиксированной системе (ПФС). Однако, для описания состояния молекулы удобнее использовать координатные системы, каким-либо образом связанные с самой молекулой.

Поэтому на одном из первых этапов исследования молекулы, как объекта микромира, возникает задача получения квантово-механического гамильтониана в связанной с молекулой системе координат из гамильтониана, записанного в ПФС.

Суть преобразования заключается в следующем. Гамильтониан молекулы, как функция от системы обобщенных координат x_n и производных по ним $\frac{\partial}{\partial x_n}$, всегда может быть

преобразована в систему новых обобщенных координат q_m , если известен закон преобразования для самих координат и их производных:

$$x_n = f_n(q_m), \frac{\partial}{\partial x_n} = \Phi_n(q_m, \frac{\partial}{\partial q_l}). \quad (3)$$

Как известно, если якобиан преобразования $D(x_1 \dots x_n)/D(q_1 \dots q_n)$ отличен от нуля, то написанные выше соотношения могут быть найдены всегда, причем единственным образом.

Следует отметить, что можно всегда преобразовать гамильтониан молекулы в новую систему координат. Причем формулы перехода к новым координатам можно задать бесконечным числом способов, поэтому можно получить бесконечно много выражений для гамильтониана. Все эти гамильтонианы должны иметь совпадающие наборы собственных значений и переходящие друг в друга при преобразованиях наборы собственных функций. Поэтому вопрос о целесообразности преобразования того или иного вида заключается лишь в том, будет ли новый гамильтониан более удобен в обращении.

Известно, что одним из наиболее удачных преобразований координат, позволяющим максимально разделить различные виды движения в молекуле, является преобразование вида:

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \tilde{r}_{N\beta} \quad (4)$$

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

$x_{N\alpha}$ и $x_{i\alpha}$ -компоненты векторов, описывающих положение N-го ядра и i-го электрона в пространственной системе координат; R-вектор начала молекулярной системы координат

относительно пространственной; $k_{\alpha\beta}$ -матрицы направляющих косинусов между осями старой и новой систем($k_{\alpha\beta}$ -функции эйлеровых углов). Молекулярная система координат определяется таким образом, чтобы её начало находилось в центре масс всей молекулы. Математически это условие записывается:

$$\sum_N m_N \tilde{r}_{N\beta} + \sum_i m_e \tilde{r}_{i\beta} = 0 \quad (5)$$

$\tilde{r}_{i\beta}$ -компоненты координат i-го электрона в молекулярной системе;

$\tilde{r}_{N\beta}$ -компоненты N-го ядра в молекулярной системе. Они выражаются в виде:

$$\tilde{r}_{N\beta} = \tilde{r}_{N\beta}^0 + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda}, \text{ где} \quad (6)$$

$\tilde{r}_{N\beta}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ в общем случае произвольны; Q_{λ} -колебательные координаты(имеют размерность см* $\Gamma^{1/2}$).

Выберем константы $\tilde{r}_{N\beta}^0$ и $l_{N\beta\lambda}$ так, чтобы выполнялись условия:

- 1) $\tilde{r}_{N\beta}$ совпадает с $\tilde{r}_{N\beta}^0$ когда ядра находятся в положениях равновесия;
- 2) оси молекулярной системы совпадают с главными осями инерции молекулы, когда ядра находятся в положениях равновесия;
- 3) Колебания являются нормальными, если в операторе, описывающем систему

гармонических осцилляторов $\sum_{\lambda\mu} \alpha_{\lambda\mu} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\lambda}} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\mu}} \right) + \sum_{\lambda\mu} \beta_{\lambda\mu} Q_{\lambda} Q_{\mu}$ выполняется

условие $\alpha_{\lambda\mu} = \beta_{\lambda\mu} = 0$ при $\lambda \neq \mu$);

- 4) Выполняются условия Экарта

В результате получаем набор уравнений:

-условия для главных осей

$$\sum_N m_N r_{N\alpha}^0 r_{N\beta}^0 = 0, \alpha \neq \beta \quad (7)$$

-условия нормальности координат:

$$\sum_{N\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\beta\mu} = \delta_{\lambda\mu} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_{\lambda} \partial Q_{\mu}} \right)_{Q=0} = 0, \lambda \neq \mu \quad (9)$$

-условия Экарта:

$$\sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} m_N^{1/2} r_{N\beta}^0 l_{N\gamma\lambda} = 0 \quad (10)$$

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} = 0 \quad (11)$$

-условие центра масс:

$$\sum_N m_N r_{N\alpha}^0 = 0 \quad (12)$$

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ -полностью антисимметричный тензор

V-потенциальная функция молекулы

Начало координат фиксировано в центре масс ядер:

$$M = \sum_N m_N + \sum_i m_e \quad (13)$$

В результате сложных преобразований, упрощений и нормировки волновых функций можно получить оператор гамильтона в новых координатах:

$$H = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} (\sum_i P_{i\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \quad (14)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha} - L_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta} - L_{\beta}) + V - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$$

где

$$V = \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}^2 Q_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda,\mu,\nu} K_{\lambda,\mu,\nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} + \sum_{\lambda,\mu,\nu,\eta} K_{\lambda,\mu,\nu,\eta} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} Q_{\eta} + \dots \quad (15)$$

Первый член описывает поступательное движение молекулы как целого; второй член - кинетическая энергия электронов; третий член, вызванный различием центра масс ядер и всей молекулы, ответственен за массовый изотопический сдвиг энергии; четвертый и пятый описывают колебательное движение ядерного остова и его вращение в пространстве соответственно; V-потенциальная энергия в новых координатах.

Здесь $M_N = \sum_N m_N$ -масса всей молекулы; J_{β} -компоненты полного углового момента; G_{β} -

колебательный угловой момент; L_{β} -электронный угловой момент;

$$G_{\alpha} = \sum_{\lambda\mu} \xi_{\lambda\mu}^{\alpha} Q_{\lambda} P_{\mu} \quad (16)$$

$$L_{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_i r_{i\beta} P_{i\gamma} \quad (17)$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{-1} = I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I_{\alpha\gamma} {}^0 I_{\gamma\delta}^{-1} I_{\delta\beta} \quad (18)$$

$\mu_{\alpha\beta}$ -элементы матрицы обратных моментов инерции;

$$I_{\delta\beta} = I_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\alpha\beta} Q_{\lambda} \quad (19)$$

$$I_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta} \sum_N m_N \sum_{\gamma} (r_{N\gamma}^0)^2 - \sum_N m_N r_{N\alpha}^0 r_{N\beta}^0 \quad (20)$$

-матрица равновесных моментов инерции,

$$a_{\lambda}^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\chi} \varepsilon_{\alpha\gamma\chi} \varepsilon_{\beta\delta\chi} \sum_N m_N^{1/2} r_{N\gamma}^0 l_{N\delta\lambda} \quad (21)$$

$\varepsilon_{\alpha\gamma\chi}$ - кориолисовы постоянные, которые могут быть выражены через константы форм колебаний;

$$\xi_{\lambda\mu}^{\alpha} = -\xi_{\mu\lambda}^{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\mu} \quad (22)$$

Приближение Борна-Оппенгеймера

Из-за наличия оператора потенциальной энергии взаимодействия ядер и электронов, пренебречь которым нельзя, результат действия гамильтониана (14) на точную волновую функцию не разделяется на ядерную и электронную части. Такое разделение может быть, однако, реализовано в приближении Борна-Оппенгеймера, в рамках которого и возникает понятие о внутримолекулярной потенциальной функции молекулы и о равновесной структуре молекулы. Гамильтониан свободной молекулы в отсутствии внешних полей может быть записан как сумма кинетической энергии ядер и электронов и их кулоновских взаимодействий (1). Различные малые квазирелятивистские добавки, эффекты, связанные со спин-орбитальным, спин-спиновым взаимодействием могут быть учтены, при необходимости, в теории возмущений. Как уже говорилось выше точное решение с гамильтонианом (1) невозможно, поэтому удобно перейти к некоторому преобразованному гамильтониану вида (14). Можно показать [5], что тот гамильтониан разбивается на три части различных по порядку малости: $H_{el} + \Delta H_1 + \Delta H_2$, где

$$H_{el} = \frac{1}{2m_e} \sum_{i\alpha} P_{i\alpha}^2 + V \quad (23)$$

$$\Delta H_1 = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} P_{\lambda}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (J_{\beta} - G_{\beta}) \quad (24)$$

$$\Delta H_2 = \frac{1}{2M_N} \sum_{\alpha} \left(\sum_i P_{i\alpha} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (L_{\alpha} L_{\beta} - (J_{\alpha} - G_{\alpha}) L_{\beta} - L_{\alpha} (J_{\beta} - G_{\beta})) \quad (25)$$

Решение уравнение Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера разбивается на две части:

- движение электронов в поле медленно движущихся ядер
- движение ядер в эффективном поле электронов

Первая задача соответствует решению стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом H_{el} :

$$H_{el} \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) = E_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) \equiv V_n(\Delta r_{NK}) \psi_n^{el}(\Delta r_{NK}) \quad (26)$$

Получающиеся собственные функции и собственные значения гамильтониана H_{el} , зависят от расстояний Δr_{NK} между ядрами в молекуле. Некоторая параметризация точек $V_n(\Delta r_{NK})$ при фиксированном n для различных значений Δr_{NK} и называется потенциальной функцией молекулы.

Обоснованность приближения Борна-Оппенгеймера обусловлена тем, что ядра много тяжелее электронов. Так, отношение масс электрона и протона равно 1/1836, как это имеет

место в случае самого легкого атома водорода. Поэтому движение ядерной подсистемы происходит много медленнее, чем электронной, и для большинства задач структурной химии положения ядер можно считать фиксированными. Ядерная конфигурация в принятом приближении становится вполне определенным понятием: например, равновесная ядерная конфигурация молекулы стабильна относительно малых колебаний ядер и характеризует молекулярную структуру.

Определение внутримолекулярной потенциальной функции многоатомной молекулы.

Одной из наиболее важных задач в молекулярной физике является определение внутримолекулярной потенциальной функции молекулы в заданном электронном состоянии. Знание внутримолекулярной потенциальной функции позволяет решить колебательно-вращательное уравнение Шредингера для молекулы и получить собственные значения E_α и собственные функции Ψ_α , которые, в свою очередь, могут быть использованы для решения многих задач физики и химии.

Методы решения отмеченной проблемы развиваются в физике и химии в течение уже многих лет. В этой связи следует отметить две основные тенденции в решении данной проблемы. С одной стороны, в течение уже нескольких десятков лет ведутся интенсивные попытки решения данной проблемы с помощью *ab initio* методов. Однако вплоть до настоящего времени точность таких расчетов для молекул с числом атомов более трех всё ещё остаётся на четыре - пять порядков хуже экспериментальных точностей в определении тех наблюдаемых величин, которые могут быть получены на основе информации о внутримолекулярной потенциальной функции. Точность расчета может быть улучшена, но это требует резкого увеличения времени счёта даже на современных суперкомпьютерах, а, следовательно, резкого увеличения финансовых затрат.

Альтернативный подход к решению задачи определения многомерных потенциальных поверхностей молекул может быть назван полуэмпирическим. Он тоже развивается в течение уже многих десятков лет и основан на использовании, с одной стороны, прецизионной экспериментальной информации о молекулярных спектрах высокого разрешения инфракрасного, видимого и микроволнового диапазонов, а, с другой стороны, результатов колебательно - вращательной теории многоатомных молекул. В отличие от *ab initio* методов, полуэмпирические методы позволяют получать информацию о параметрах потенциальной поверхности с весьма высокой точностью. Но даже самый лучший вариационный метод не свободен от недостатков. В частности, проблему составляют огромные размеры гамильтоновых матриц, используемых в процессе диагонализации

Другая проблема связана с правильным выбором колебательных координат, используемых в гамильтониане молекулы. Например, мы можем выбрать нормальные координаты Q_λ , криволинейные координаты $\Delta\gamma$ и $\Delta\alpha$ или симметризованные координаты S . На самом деле, нормальные координаты позволяют представить кинетическую часть гамильтониана молекулы в простой форме, но они не подходят для задачи определения внутримолекулярной потенциальной функции молекулы. Однако криволинейные

координаты, симметризованные координаты и координаты Морзе описывают внутримолекулярную потенциальную функцию молекулы достаточно хорошо.

Спектроскопические параметры.

Константы форм колебаний многоатомных молекул

Константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ имеют фундаментальное значение для колебательно-вращательной теории, поскольку, как было показано выше (уравнения (16)-(22)), практически все параметры в этой теории являются функциями упомянутых величин. Хорошо известно [4], что константы форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$ определяются как коэффициенты преобразования от декартовых пространственных координат ядер молекулы к внутримолекулярным колебательным координатам. Преобразование это берется в разумном с физической точки зрения виде:

$$\tilde{r}_{N\beta} = \tilde{r}_{N\beta}^0 + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda} \quad (27)$$

Следует уточнить, что все дальнейшие рассуждения ведутся в рамках приближения Борна-Оппенгеймера. Тогда соотношения (8)-(11) можно рассматривать как систему нелинейных уравнений для определения параметров $l_{N\alpha\lambda}$. При этом, во-первых, следует заметить, что (9) задано в неявной форме и требует знания потенциальной функции. Во-вторых, можно заметить, что общее число уравнений в точности совпадает числу параметров $l_{N\alpha\lambda}$, т.е. система уравнений имеет решение. Однако, в силу того, что подавляющее число уравнений являются нелинейными относительно искомым величин, то возникает вопрос об однозначности решения.

Для ответа на первое замечание следует обратиться к анализу потенциальной функции молекулы. Она может быть представлена в самом общем виде как функция различных колебательных координат. Пусть, для определенности это будут естественные координаты Δr , $\Delta\alpha$, т.е. изменения длин валентных связей и углов между такими связями. Теперь, чтобы получить уравнение (9) в явном виде, нужно задать потенциальную функцию молекулы. В самом общем виде квадратичная часть потенциальной функции может быть представлена:

$$V^{(2)} = \sum_i F_{ii} S_i S_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij} S_i S_j, \quad (28)$$

где S_i это линейная комбинация изменений длин связей Δr_j или углов $\Delta\alpha_j$ между связями, а F_{ij} - силовые параметры.

Ничто не мешает получить все необходимые уравнения из (9) в явном виде. Примечательно то, что соответствующие системы уравнений могут быть по единой схеме построены для произвольной многоатомной молекулы, независимо от числа атомов в ней.

Что касается вопроса неоднозначности, то можно показать [6], что для разных молекул неоднозначность проявляется лишь в двух формах:

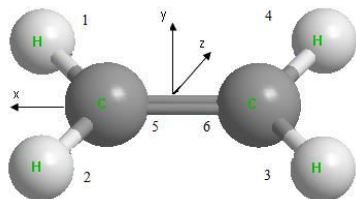
- 1) могут меняться фазы тех или иных групп колебаний
- 2) в пределах одной симметрии может меняться нумерация колебаний

Оба обстоятельства могут влиять на промежуточные результаты, однако ни то ни другое на результаты расчетов тех или иных фундаментальных величин влияния не оказывает.

Определение частот колебаний ω_λ для молекулы этилена

Обозначим ядра в молекуле следующим образом:

Рис.1



Как уже было показано в (15), частоты колебаний определяется как коэффициенты, стоящие перед Q_λ^2 в потенциальной функции. В свою очередь, потенциальную функцию можно задать используя симметризованные координаты (28). Тогда важно знать [2], что, в соответствии с особенностями симметрии молекулы этилена, симметризованные координаты задаются так, как показано в таблице 1, где вектор мгновенного расстояния между атомами и изменение угла между связями есть

$$\begin{aligned}
 \vec{r}_1 &= (r_{1,x}, r_{1,y}, r_{1,z}) & \beta_1 &= \arccos\left(\frac{\vec{r}_1 \vec{r}_5}{|\vec{r}_1| |\vec{r}_5|}\right) \\
 \vec{r}_2 &= (r_{2,x}, r_{2,y}, r_{2,z}) & \beta_2 &= \arccos\left(\frac{\vec{r}_2 \vec{r}_5}{|\vec{r}_2| |\vec{r}_5|}\right) \\
 \vec{r}_3 &= (r_{3,x}, r_{3,y}, r_{3,z}) & \beta_3 &= 180 - \arccos\left(\frac{\vec{r}_3 \vec{r}_5}{|\vec{r}_3| |\vec{r}_5|}\right) \\
 \vec{r}_4 &= (r_{4,x}, r_{4,y}, r_{4,z}) & \beta_4 &= 180 - \arccos\left(\frac{\vec{r}_4 \vec{r}_5}{|\vec{r}_4| |\vec{r}_5|}\right) \\
 \vec{r}_5 &= (r_{5,x}, r_{5,y}, r_{5,z}) & &
 \end{aligned} \tag{29}$$

В свою очередь, $r_{N,\alpha}$ задается как

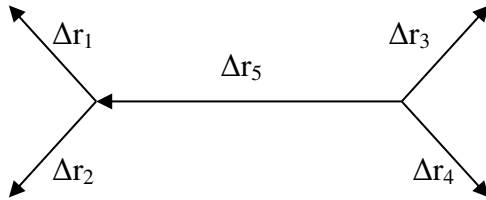
$$\begin{aligned}
 r_{1,\alpha} &= r_{1,\alpha}^e - r_{5,\alpha}^e + \sum_{\lambda} Q_{\lambda} (m_1^{-1/2} \ell_{1,\alpha,\lambda} - m_5^{-1/2} \ell_{5,\alpha,\lambda}) \\
 r_{2,\alpha} &= r_{2,\alpha}^e - r_{5,\alpha}^e + \sum_{\lambda} Q_{\lambda} (m_2^{-1/2} \ell_{2,\alpha,\lambda} - m_5^{-1/2} \ell_{5,\alpha,\lambda}) \\
 r_{3,\alpha} &= r_{3,\alpha}^e - r_{6,\alpha}^e + \sum_{\lambda} Q_{\lambda} (m_3^{-1/2} \ell_{3,\alpha,\lambda} - m_6^{-1/2} \ell_{6,\alpha,\lambda}) \\
 r_{4,\alpha} &= r_{4,\alpha}^e - r_{6,\alpha}^e + \sum_{\lambda} Q_{\lambda} (m_4^{-1/2} \ell_{4,\alpha,\lambda} - m_6^{-1/2} \ell_{6,\alpha,\lambda}) \\
 r_{5,\alpha} &= r_{5,\alpha}^e - r_{6,\alpha}^e + \sum_{\lambda} Q_{\lambda} (m_5^{-1/2} \ell_{5,\alpha,\lambda} - m_6^{-1/2} \ell_{6,\alpha,\lambda})
 \end{aligned} \tag{30}$$

А равновесные координаты определяются из условия центра масс

$$\begin{aligned}
r_{1,x}^e &= \frac{r_{cc}}{2} + r_{ch} \cos(\alpha) & r_{1,y}^e &= r_{ch} \sin(\alpha) & r_{1,z}^e &= 0 \\
r_{2,x}^e &= \frac{r_{cc}}{2} + r_{ch} \cos(\alpha) & r_{2,y}^e &= -r_{ch} \sin(\alpha) & r_{2,z}^e &= 0 \\
r_{3,x}^e &= -\frac{r_{cc}}{2} - r_{ch} \cos(\alpha) & r_{3,y}^e &= -r_{ch} \sin(\alpha) & r_{3,z}^e &= 0 \\
r_{4,x}^e &= -\frac{r_{cc}}{2} - r_{ch} \cos(\alpha) & r_{4,y}^e &= r_{ch} \sin(\alpha) & r_{4,z}^e &= 0 \\
r_{5,x}^e &= \frac{r_{cc}}{2} & r_{5,y}^e &= 0 & r_{5,z}^e &= 0 \\
r_{6,x}^e &= -\frac{r_{cc}}{2} & r_{6,y}^e &= 0 & r_{6,z}^e &= 0
\end{aligned} \tag{31}$$

Вектора направлены так, как показано на рис.2

Рис.2



Зная вектор мгновенного расстояния между атомами нетрудно записать вектор отклонения от равновесного расстояния. В результате получим функцию нормальных координат. А функция нормальных координат может быть разложена в ряд Тейлора:

$$f(x) = f(a) + \frac{\partial f}{\partial x}(x-a) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x-a)^2 + \dots \tag{32}$$

В нашем случае $f(x)=\Delta r_N(Q_\lambda)$; $f(a)=\Delta r_N(Q_\lambda=0)$ для $\lambda=1..12$, $N=1..6$). Получаются достаточно громоздкие выражения, которые не имеет смысла приводить в данной работе, т.к. они промежуточные.

Остается задать симметризованные координаты S_4, S_7, S_8 , отвечающие за торсионные колебания. На данном этапе возникает проблема: если внеплоскостной угол определять через арккосинус, то разложение функции в ряд Тейлора по нормальным координатам невозможно. Это связано с тем, что невозможно разложить арккосинус от функции $\cos(\tau)=1+f(Q)$ в ряд Тейлора, так как радиус сходимости получившегося ряда, как для всякого биномиального ряда, равен единице $|x| < 1$.

$$\arccos(x) = \frac{\pi}{2} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{4^n (n!)^2 (2n+1)} x^{2n+1} \tag{33}$$

Поэтому, для того чтобы задать торсионные углы τ_{2564} , τ_{1563} , τ_{1564} , τ_{2563} будем использовать другой способ, суть которого в следующем. С одной стороны, мы знаем, что косинус можно представить в виде ряда

$$\cos(\tau) = 1 - \frac{1}{2}\tau^2 + \frac{1}{24}\tau^4 - \dots \quad (34)$$

где τ также есть сумма по различным степеням Q_λ с некоторыми коэффициентами

$$\tau = \sum_{\lambda} k_{\lambda} Q_{\lambda} + \sum_{\lambda \leq \mu} k_{\lambda, \mu} Q_{\lambda} Q_{\mu} + \sum_{\lambda \leq \mu \leq \nu} k_{\lambda, \mu, \nu} Q_{\lambda} Q_{\mu} Q_{\nu} \quad (35)$$

С другой стороны, угол между плоскостями в соответствии с определением есть угол между перпендикулярами к линии их пересечения, проведенными в этих плоскостях. Опуская некоторые элементарные геометрические преобразования, запишем

$$\begin{aligned} \cos(\tau_{1563}) &= \frac{(\vec{n}_1, \vec{n}_3)}{|\vec{n}_1| |\vec{n}_3|} \\ \cos(\tau_{1564}) &= \frac{(\vec{n}_1, \vec{n}_4)}{|\vec{n}_1| |\vec{n}_4|} \\ \cos(\tau_{2563}) &= \frac{(\vec{n}_2, \vec{n}_3)}{|\vec{n}_2| |\vec{n}_3|} \\ \cos(\tau_{2564}) &= \frac{(\vec{n}_2, \vec{n}_4)}{|\vec{n}_2| |\vec{n}_4|} \end{aligned} \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} \vec{n}_1 &= [-\vec{r}_5, \vec{r}_1] \\ \vec{n}_2 &= [\vec{r}_2, -\vec{r}_5] \\ \vec{n}_3 &= [\vec{r}_5, \vec{r}_3] \\ \vec{n}_4 &= [\vec{r}_4, \vec{r}_5] \end{aligned} \quad (37)$$

Для того, чтобы получить явную зависимость косинуса от нормальных координат, нужно подставить (37) в (36) и разложить в ряд Тейлора по нормальным координатам. Приравняв один из косинусов из (36) к косинусу из уравнения (34), можно получить значения k_{λ} и $k_{\lambda, \mu}$. В качестве последнего шага в определении торсионных углов необходимо подставить полученные коэффициенты разложения k_{λ} и $k_{\lambda, \mu}$ в уравнение (35). В результате всех вышеперечисленных действий получаются значения торсионных углов, приведенные в таблице 2. Теперь можно выразить квадратичную часть потенциальной функции как функцию нормальных координат. Из уравнения (15), знаем, что коэффициенты, стоящие в потенциальной функции перед квадратами нормальных координат Q_{λ}^2 есть величина, равная $\frac{(2\pi c)^2}{2} \omega_{\lambda}$. Для того, чтобы получить значения ω_{λ} в численном виде, необходимо

знать константы форм колебаний $\ell_{N,\alpha,\lambda}$, массы атомов углерода m_C и водорода m_H , межатомные расстояния r_{CH} и r_{CC} , равновесный угол α и силовые постоянные $F_{i,j}$. Что касается констант форм колебаний $\ell_{N,\alpha,\lambda}$, то определение значений этих величин в аналитическом виде было задачей моей дипломной бакалаврской работы в 2015 году. Напомню, что часть величин $\ell_{N,\alpha,\lambda}$ была найдена в аналитическом виде, а другая часть, соответствующая симметрии A_g , требовала некоторых приближений. Тем не менее, все $\ell_{N,\alpha,\lambda}$ были определены, и их значения приведены в таблице 3. Остальные $\ell_{N,\alpha,\lambda}$ связаны с некоторыми соотношениями, следующими из симметрии молекулы (таблица 4).

Численные значения масс атомов углерода m_C и водорода m_H , межатомных расстояний r_{CH} и r_{CC} , равновесного угла α и силовых постоянных $F_{i,j}$ были взяты из статьи [3] и приведены в таблице 5. Делая вышеописанные вычисления, находим w_λ . Значения гармонических частот приведены в таблице 6. В той же таблице для сравнения приведены значения частот, полученных в работе [3]. Следует отметить, что в процессе работы использовался программный пакет Maple, который значительно упростил ряд довольно трудоемких вычислений и сократился время выполнения вычислительных работ.

Теория изотопозамещения

Термины «изотопический эффект» «изотопическое смещение» фигурируют во многих областях физики. Ими обозначают изменение свойств изучаемых объектов при переходе от одной изотопической разновидности ядер к другой. Исследование изотопических эффектов в ряде случаев оказалось весьма полезно. Так изучение изотопических эффектов в колебательно-вращательной спектроскопии привело к созданию теории изотопозамещения. В рамках этой теории было предложено большое количество изотопических правил и соотношений. Обычно под изотопическими соотношениями понимают соотношения, которые непосредственно связывают между собой параметры двух или несколько изотопов. Знание таких соотношений позволяет определить параметры одних изотопов через параметры других, даже не зная потенциального поля молекулы. Для получения изотопических соотношений между молекулярными постоянными изотопных молекул необходимо рассмотреть связь между вращательными, трансляционными и нормальными колебательными координатами основной и изотопозамещенной модификацией [7].

Рассмотрим схему координатных преобразований в изотопной молекуле. Пусть

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\wp_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (38)$$

и

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{\wp_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (39)$$

-гамильтониан основной молекулы и ее произвольной изотопной модификации соответственно. Здесь $x_{N\alpha}$ -координаты N-го ядра в молекуле, имеющего массу m_N ; $\wp_{N\alpha} = -i\hbar\partial/\partial x_{N\alpha}$; m'_N -массы ядер после изотопозамещения, а $V(x_{N\alpha})$ -потенциальная функция молекулы. Гамильтонианы отличаются друг от друга только значением масс ядер в знаменателях первых членов, а потенциальная функция одна и та же. Очевидно, что гамильтониан изотопозамещенной молекулы может быть представлен следующим образом:

$$H(x) = H(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N m_N} \wp_{N\alpha}^2 \quad (40)$$

Где в явном виде выделен член, ответственный за все эффекты, вызванные изотопозамещением.

В дальнейшем, в гамильтонианах (38) и (39) необходимо совершить переход от декартовых координат $x_{N\alpha}$ пространственно-фиксированной системы координат к системе координат, связанной с молекулой. Как было показано ранее (глава «Колебательно-вращательный гамильтониан свободной молекулы»), соответствующая молекулярная система координат должна удовлетворять условиям Экарта и требованию нормальности координат. В главе «Колебательно-вращательный гамильтониан свободной молекулы» показано, что преобразования координат (4)-(6) переводят гамильтониан $H(x)$ основной молекулы в гамильтониан Вильсона-Говарда-Уотсона.

Аналогичное преобразование координат

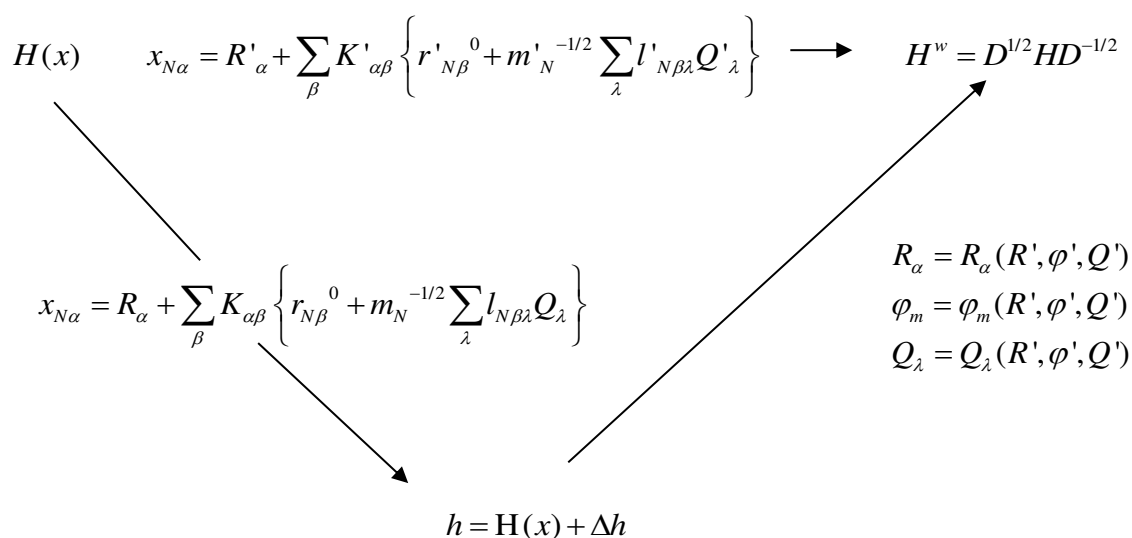
$$r'_{N\beta} = m'_N{}^{-1/2} \sum_{\lambda} l'_{N\beta\lambda} Q'_{\lambda} \dots\dots\dots(41)$$

$$x_{N\alpha} = R'_{\alpha} + \sum_{\beta} K'_{\alpha\beta} r'_{N\beta} \dots\dots\dots(42)$$

Переводит гамильтониан изотопа $H(x)$ в гамильтониан уотсоновского типа H^w . Параметры преобразования (42) удовлетворяют соответствующим условиям Экарта и требуют нормальности координат Q'_i для изотопозамещенной молекулы.

Очевидно, что преобразование такого типа не единственно возможное. В принципе можно провести сначала любое неособенное преобразование координат и выразить $H(x)$ в этих координатах (в результате мы получим некоторый «промежуточный» гамильтониан). Поскольку совокупность неособенных координат образует группу, следовательно, найдется такое преобразование, которое позволит перейти от «промежуточных» координат к набору переменных $R'_{\alpha}, \mathcal{S}', \varphi', \psi', Q'$, удовлетворяющих условиям Экарта. Очевидно, что оператор $H(x)$ преобразуется при этом к уотсоновскому типу H^w . Таким образом, переход $H(x)$ к H^w может быть проведен несколькими способами с получением некоторого «промежуточного» оператора.

Описанные преобразования представлены на схеме где горизонтальной чертой обозначен переход к гамильтониану H^w , определяемый преобразованием (42), двумя стрелками вниз и вверх-переход к промежуточным координатам и переход от промежуточных координат снова к набору переменных $R'_{\alpha}, \varphi'_m, Q'_{\lambda}$ и тем самым к обычному гамильтониану H^w изотопа.



Возможность введения «промежуточного» гамильтониана становится важной в связи со следующими обстоятельствами. Как уже говорило, гамильтониан может быть представлен в виде (40). Следовательно, если в качестве промежуточных координат выбрать нормальные, вращательные и трансляционные координаты основной молекулы, то оператор h будет зависеть только от постоянных основной молекулы и масс атомов. Определяя теперь второе преобразование (см. схему), т.е. формулы вида

$$\begin{aligned}
 R_{\alpha} &= R_{\alpha}(R', \varphi', Q') \\
 \varphi_m &= \varphi_m(R', \varphi', Q') \\
 Q_{\lambda} &= Q_{\lambda}(R', \varphi', Q')
 \end{aligned} \tag{43}$$

И используя его при преобразовании оператора h , переведем последний прямо в оператор H^w . Если при этом сохранить зависимость «промежуточного» гамильтониана постоянной основной молекулы, то путем сравнения его с традиционным оператором вида (14) получим искомые изотопические соотношения.

Таким образом, задача заключается в том, чтобы найти формулы преобразования от нормальных, вращательных и трансляционных координат основной молекулы к соответствующим переменным для изотопа. При этом нет необходимости проводить каждое из преобразований гамильтониана, представленных на схеме, в явном виде.

Обозначим координатную систему, которая определяется условиями Экарта для основной молекулы, как систему 1. Рассмотрим новую систему координат 2, начало которой расположено в центре масс изотопов, а оси параллельны осям старой систему координат для каждой конфигурации ядер. Тогда можно записать

$$x_{N\alpha} = R'_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} \tilde{r}_{N\beta} \quad (44)$$

где R'_α - радиус-вектор начала координатной системы 2 в пространственной системе координат; $\tilde{r}_{N\beta}$ - векторы положений ядер относительно системы 2. В этом случае выполняется:

$$\sum_N m'_N \tilde{r}_{N\beta} = 0 \quad (45)$$

Введем вектор \vec{A} , описывающий смещение центра масс основной молекулы относительно центра масс изотопной молекулы:

$$\tilde{r}_{N\alpha} = r_{N\alpha} + A_\alpha \quad (46)$$

Здесь $r_{N\alpha}$ - положение ядер относительно центра масс основной молекулы. Очевидно, что для них должны выполняться соотношения (5), тогда

$$A_\beta = -\frac{1}{M'} \sum_N \mu_N r_{N\beta} \quad (47)$$

где $\mu_N = m'_N - m_N$ и M' - полная масса изотопной молекулы. Зная все вышеперечисленное, получим

$$R'_\alpha = R'_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} A_\beta \quad (48)$$

или, учитывая (47),

$$R'_\alpha = R_\alpha + \sum_{\beta} K_{\alpha\beta} \sum_N \frac{\mu_N}{M'} \left\{ r_{N\beta}^0 + m_N^{-1/2} \sum_{\lambda} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda \right\} \quad (49)$$

Выражение (49) можно рассматривать как формулы, определяющие три новые координаты R'_α в виде функций старых координат $R_\alpha, \varphi_m, Q_\lambda$. Добавим к ним три соотношения

$$\tilde{\varphi}_m = \varphi_m, m = 1, 2, 3 \quad (50)$$

Определяющие новые углы $\tilde{\varphi}_m$ и (3N-6) соотношений

$$\tilde{Q}_\lambda = Q_\lambda, \lambda = 1, 2, \dots, (3N-6) \quad (51)$$

задающие новые колебательные координаты. Система формул (49) - (51) полностью задает закон преобразования координат.

Система 1 задана таким образом, что ее начало находится в центре масс основной молекулы и в равновесном положении координатные оси совпадают с главными осями инерции молекулы. Для любой ядерной конфигурации, отличной от равновесной, координатная система 1 ориентируется так, что, когда ядра проходят через равновесные

положения, колебательный момент обращается в нуль. Начало и ориентация системы 2 выбираются из аналогичных условий для изотопной молекулы. Следовательно, для каждой мгновенной конфигурации ядер системы 1 и 2 смещены и повернуты одна относительно другой. Поэтому, если мы хотим перевести оператор h в оператор H^w , то прежде всего необходимо осуществить преобразование, которое позволило бы совместить систему 1 с системой 2. Это означает, что систему 1 необходимо транслировать и повернуть затем до совмещения с системой 2. Первая часть этого преобразования уже была проделана ранее, поэтому рассмотрим вторую. Введем матрицу, соответствующую повороту системы 1 до ее совпадения с системой 2 для любой мгновенной конфигурации ядер, т.е.

$$K'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma} K_{\alpha\gamma} \tilde{K}_{\gamma\beta} \quad (52)$$

где $\tilde{K}_{\gamma\beta}$ -функция нормальных координат, так как (52) выполняется не только для равновесной, но и любой конфигурации молекулы. Учитывая все вышесказанное, можно получить

$$\begin{aligned} & \frac{1}{M} \sum_K \mu_K \left\{ r_{K\beta}^0 + m_K^{-1/2} \sum_{\lambda} l_{K\beta\lambda} Q_{\lambda} \right\} \\ & + \sum_{\beta} \tilde{K}_{\alpha\beta} \left\{ r'_{N\beta}{}^0 + m'_N{}^{-1/2} \sum_{\lambda} l'_{N\beta\lambda} Q'_{\lambda} \right\} = r_{N\beta}^0 + m_N^{-1/2} \sum_{\lambda} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda} \end{aligned} \quad (53)$$

Умножим обе части формулы (53) на $m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda}$ и просуммируем по N и α . В результате получим

$$\begin{aligned} Q_{\mu} &= \sum_{N\alpha} m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} \left\{ \sum_{\beta} \tilde{K}_{\alpha\beta}(Q) r'_{N\beta}{}^0 - r_{N\alpha}^0 \right\} + \\ & + \sum_{N\alpha\beta\lambda} \tilde{K}_{\alpha\beta}(Q) \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} l'_{N\beta\lambda} l_{N\alpha\mu} Q'_{\lambda} \end{aligned} \quad (54)$$

Соотношения (54) и (52) можно рассматривать как формулы типа (43), которые в силу построения переводят «промежуточный» оператор h в оператор H^w .

Заметим, что величины $\tilde{K}_{\alpha\beta}(Q')$, как и любая функция колебательных координат, могут быть представлены в виде разложения в ряды по этим координатам (ограничиваем рассмотрение случаем малых колебаний), т.е.

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{\alpha\beta}(Q') &= \tilde{K}_{\alpha\beta}(Q) = \tilde{K}_{\alpha\beta}^0 + \sum_{\lambda} \tilde{K}'_{\alpha\beta}{}^{\lambda} Q'_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} \tilde{K}'_{\alpha\beta}{}^{\lambda\mu} Q'_{\lambda} Q'_{\mu} + \dots = \\ &= \tilde{K}_{\alpha\beta}^0 + \sum_{\lambda} \tilde{K}_{\alpha\beta}{}^{\lambda} Q_{\lambda} + \sum_{\lambda\mu} \tilde{K}_{\alpha\beta}{}^{\lambda\mu} Q_{\lambda} Q_{\mu} + \dots \end{aligned} \quad (55)$$

Можно показать, что в разложении (55) каждый последующий член мал по сравнению с предыдущим и что в правой части формулы (54) слагаемое, не зависящее от колебательных координат, обращается в нуль:

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} \left\{ \sum_\beta \tilde{K}_{\alpha\beta}^0 r'_{N\beta}{}^0 - r_{N\alpha}{}^0 \right\} = 0 \quad (56)$$

Преобразование координат (54) можно представить в виде

$$Q_\lambda = \sum_\mu a_{\lambda\mu} Q'_\mu + \sum_{\mu\nu} a_{\mu\nu}^\lambda Q'_\mu Q'_\nu + \dots = \sum_\mu a_{\lambda\mu} Q'_\mu + \varphi(Q') \quad (57)$$

где $\sum_\mu a_{\lambda\mu} Q'_\mu$ являются главной частью преобразования (57).

Суммируя сказанное, можно сделать вывод, что преобразование координат (43) задается формулами (49), (52), (55) и (57). Это преобразование будет полностью задано, если будут определены параметры изотопной молекулы $r'_{N\beta}{}^0$, $l'_{N\beta\lambda}$ и коэффициенты $\tilde{K}_{\alpha\beta}^0$, $\sum_\lambda \tilde{K}_{\alpha\beta}^\lambda$ в выражении (55). Процесс определения коэффициентов $\tilde{K}_{\alpha\beta}^0$, $\tilde{K}_{\alpha\beta}^\lambda$ подробно описан в [7].

Одной из главных задач в данной работе является определение констант форм колебаний для изотопологов этилена. Определим эти параметры по следующей схеме: величины $l'_{N\beta\lambda}$ записываются в виде функции параметров $a_{\lambda\mu}$ (57), которые затем находятся как комбинации известных величин m_N , m'_N , $l_{N\alpha\mu}$.

Сравнивая формулы (54) и (57) и учитывая условие (56), параметры $a_{\lambda\mu}$ можно записать как

$$a_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha\beta} \tilde{K}_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} l'_{N\beta\mu} l_{N\alpha\lambda} + \sum_{N\alpha\beta} m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} r'_{N\beta}{}^0 \tilde{K}'_{\alpha\beta}{}^\mu \quad (58)$$

или, поскольку $r'_{N\beta}{}^0$ имеет вид (46), $a_{\lambda\mu}$ можно записать как

$$a_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha\beta} \tilde{K}_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} l'_{N\beta\mu} l_{N\alpha\lambda} + \sum_{N\alpha\beta} m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} \tilde{K}'_{\alpha\beta}{}^\mu \tilde{K}_{\epsilon\beta}^0 r_{N\epsilon}{}^0 - \sum_{N\alpha\beta} m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} \tilde{K}_{\alpha\beta}{}^\mu \tilde{K}_{\epsilon\beta}^0 \sum_K \frac{\mu_K}{M} r_{N\epsilon}{}^0 \quad (59)$$

Последнее слагаемое здесь обращается в нуль в силу соотношения (12). Рассмотрим второе слагаемое. Из [7] известно, что выражение (59) должно быть равно нулю. Как следствие параметры $a_{\lambda\mu}$ могут быть представлены в виде

$$a_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha\beta} \tilde{K}_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} l'_{N\beta\mu} l_{N\alpha\lambda} \quad (60)$$

Умножив обе части (60) на $l'_{K\gamma\mu}$, просуммируем их по μ . Тогда получим

$$l'_{K\gamma\mu} = \sum_{\alpha\mu} \tilde{K}_{\alpha\gamma}^0 \left(\frac{m_K}{m'_K} \right)^{1/2} l_{K\alpha\mu} \beta_{\lambda\mu} \quad (61)$$

где $\beta_{\lambda\mu}$ элементы матрицы обратной $a_{\lambda\mu}$. Таким образом, необходимо определить $a_{\lambda\mu}$. Для этого рассмотрим суммы вида $\sum_{\mu} a_{\lambda\mu} a_{\nu\mu}$. Учитывая (60), получим

$$\sum_{\mu} a_{\lambda\mu} a_{\nu\mu} = \sum_{N\alpha\beta} \tilde{K}_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} l_{N\beta\lambda} \left(\frac{m_K}{m'_K} \right)^{1/2} \tilde{K}_{\gamma\delta} l_{K\delta\nu} \sum_{\mu} l'_{N\alpha\mu} l_{K\gamma\mu} \quad (62)$$

Кроме того, можно показать что

$$\sum_{\mu} a_{\lambda\mu} a_{\nu\mu} = \sum_{N\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\nu} \equiv A_{\lambda\nu} \quad (63)$$

Рассмотрим теперь потенциальную функцию молекулы. В координатах Q_{λ} она имеет вид (15). Если в (15) подставить выражение (57), то можно видеть, что в координатах Q'_{λ} потенциальная функция преобразуется как

$$V = \frac{(2\pi c)^2}{2} \sum_{\lambda,\mu,\nu} \omega_{\lambda}^2 a_{\lambda\mu} a_{\lambda\nu} Q'_{\mu} Q'_{\nu} + \sum_{\lambda,\mu,\nu} K'_{\lambda,\mu,\nu} Q'_{\lambda} Q'_{\mu} Q'_{\nu} + \dots \quad (64)$$

Учтем здесь, что в силу определения координат Q'_{λ} , которые являются нормальными, гармоническая часть потенциальной функции должна иметь члены типа $Q'_{\mu} Q'_{\nu}$, при $\mu \neq \nu$. При этом коэффициенты при $Q'_{\lambda}{}^2$ в (64) являются квадратами гармонических частот изотопа:

$$\omega_{\mu}^2 \delta_{\lambda\mu} = \sum_{\nu} \omega_{\nu}^2 a_{\nu\mu} a_{\nu\lambda} \quad (65)$$

Формулы (63), (65) можно рассматривать как систему уравнений для определения параметров $a_{\lambda\mu}$ и величин $W'_{\mu} = \omega_{\mu}^2$ по известным значениям квадратов гармонических частот $W_{\mu} = \omega_{\mu}^2$ и элементам $A_{\lambda\nu}$. Из (63) получим

$$a_{\lambda\mu} = \sum_{\nu} A_{\lambda\nu} \beta_{\nu\mu} \quad (66)$$

Подстановка формулы (66) в (65) дает

$$W'_{\mu} \delta_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\eta} a_{\lambda\nu} A_{\lambda\eta} W_{\eta} \beta_{\eta\mu} \quad (67)$$

Умножим обе части на $a_{\lambda\nu}$ и просуммируем по ν :

$$\sum_{\eta} A_{\lambda\eta} W_{\eta} a_{\eta\mu} = \sum_{\eta} a_{\lambda\eta} W'_{\eta} \quad (68)$$

Соотношение (68) есть система линейных уравнений для определения параметров $a_{\lambda\nu}$.

Хорошо известно [7], что эта система имеет нетривиальное решение, если только

$$\det \{AW - W'E\} = 0 \quad (69)$$

Здесь A -квадратичная симметричная матрица с элементами $A_{\lambda\nu}$, W' -диагональная матрица, элементами которой служат квадраты гармонических частот изотопа ω_{μ}^2 , E -единичная матрица. Вычислив отсюда гармонические частоты изотопа и подставив их в формулу (68), можно определить искомые параметры $a_{\lambda\nu}$. Следовательно, ешив приведенные выше уравнение, мы найдем искомые параметры $l'_{N\beta\lambda}$.

Расчет параметров изотопологов этилена C₂H₃D и C₂H₂D₂-trans

В данной главе будет показан путь, который был проделан для осуществления расчета таких параметров, как константы форм колебаний $l_{N,\alpha,\lambda}$, частоты колебаний w_λ , колебательно-вращательные параметры $a_{\lambda\mu}$, кориолисовы параметры $\xi_{\alpha\lambda\mu}$ для молекул C₂H₃D и C₂H₂D₂-trans, а также приведены результаты. Реализация расчетов такого рода стала возможной благодаря использованию теории, подробно описанной в предыдущей главе.

Из теории изотопозамещения известно $A_{\lambda\nu} = \sum_{N,\alpha} \frac{m_N}{m'_N} l_{N,\alpha,\lambda} l_{N,\alpha,\nu}$, где A некоторая матрица, которая может быть выражена через колебательно-вращательные параметры $a_{\lambda\mu}$, m_N -масса материнской молекулы, m'_N -масса изотополога, $l_{N,\alpha,\lambda}$ -константы форм колебаний материнской молекулы. Для того чтобы вычислить частоты изотополога, необходимо использовать выражение (69) из главы «Теория изотопозамещения»:

$$\det \{AW - w'^2 E\} = 0$$

где W-квадраты частот материнской молекулы, w'^2 - квадраты частот изотополога. Результаты расчета представлены в таблице 7. В данной таблице для сравнения приведены частоты колебаний, которые были рассчитаны в статье [8], для тех же изотопологов. Из таблицы видно, что частоты, рассчитанные в данной работе, и частоты, полученные в статье [8], отличаются на 10-20 см⁻¹.

Следующим шагом в данной работе является расчет констант форм колебаний для изотопологов. В теории изотопозамещения известно, что констант форм колебаний изотопологов выражаются по формуле (61):

$$l'_{N,\gamma,\lambda} = \sum_{\alpha} \tilde{K}_{\alpha\gamma}^0 \frac{m_N}{m'_N} l_{N,\alpha,\mu} \beta_{\lambda}^{\mu}$$

Где $\beta_{\lambda}^{\mu} = (\alpha_{\lambda}^{\mu})^{-1}$, $\tilde{K}_{\alpha\gamma}^0$ -матрица поворота.

Для того чтобы рассчитать колебательно-вращательные параметры $a_{\lambda\mu}$ необходимо решить систему уравнений.

$$A_{\lambda\nu} = \sum_{\mu} \alpha_{\lambda\mu} \alpha_{\nu\mu} \quad (70)$$

$$\sum_i A_{il} W_i \alpha_{ik} - \alpha_{lk} w'^2_k = 0$$

На данном этапе возникают существенные трудности, т.к. необходимо решить систему, состоящую из 144 уравнений. Для решения такой системы, мощности программного обеспечения Maple было недостаточно. Для решения данной проблемы

была использована теории симметрии. Симметрии колебаний для молекул C_2H_3D и $C_2H_2D_2$ -*trans* представлены в таблицах 8 и 9 соответственно.

Таким образом, в процессе решения вышеупомянутых уравнений было замечено, что матрицы A распадается на подматрицы по симметриям колебаний. Как видно из таблиц 8 и 9, для молекулы C_2H_3D , симметрия которой C_s , матрица A распалась на подматрицы размером 9×9 и 3×3 . Это означает, что параметры $a_{\lambda\mu}$, где λ и μ принадлежат к разным симметриям, зануляются. В результате, были получены две системы уравнений, состоящие из 81 и 9 уравнений. После решения каждой из систем был получен набор параметров $a_{\lambda\mu}$, составляющих матрицу A для молекулы C_2H_3D .

$$A = \begin{pmatrix} .5629 & -.0262 & .0027 & 0 & -.5065 & -.0072 & 0 & 0 & -.0923 & -.0010 & -.5480 & .0109 \\ .0007 & .9533 & -.06374 & 0 & .0021 & -.0584 & 0 & 0 & -.0007 & -.0256 & -.1990 & -.0910 \\ -.0013 & -.0666 & -.7282 & 0 & -.0047 & -.3440 & 0 & 0 & -.0043 & -.0850 & .0912 & .4830 \\ 0 & 0 & 0 & -.8599 & 0 & 0 & .3366 & .1498 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -.0639 & .0239 & -.0024 & 0 & -.5974 & .0068 & 0 & 0 & .5407 & .0010 & .4849 & -.0100 \\ -.0015 & -.0258 & .5780 & 0 & -.0054 & -.7358 & 0 & 0 & -.0043 & -.1011 & .1343 & .1251 \\ 0 & 0 & 0 & .4447 & 0 & 0 & .4965 & .6700 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & .2210 & 0 & 0 & .5921 & -.7221 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -.0500 & .0231 & -.0018 & 0 & -.3527 & .0076 & 0 & 0 & -.7338 & .0015 & .4713 & -.0094 \\ -.0008 & -.0429 & .1310 & 0 & -.0031 & .3591 & 0 & 0 & -.0037 & -.8521 & .0170 & .0756 \\ -.6496 & -.0270 & .0029 & 0 & -.3571 & -.0072 & 0 & 0 & -.0754 & -.0010 & -.5696 & .0113 \\ .0006 & .1766 & .2892 & 0 & .0022 & .2321 & 0 & 0 & .0036 & .07380 & .0354 & .8442 \end{pmatrix}$$

Рассуждая аналогичным образом, получим что для молекулы $C_2H_2D_2$, симметрия которой C_{2h} , матрицы A распалась на 4 подматрицы размерами 5×5 , 2×2 , 4×4 , 1×1 . Получает четыре системы уравнений, после решения которых матрица A выглядит как:

$$A = \begin{pmatrix} -.5907 & .0543 & .0042 & 0 & .6439 & .0134 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -.2095 & -.9342 & -.0714 & 0 & -.0047 & .0900 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ .0881 & .1857 & -.7593 & 0 & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & .7412 & 0 & 0 & .4481 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -.5218 & .0496 & .0037 & 0 & -.7095 & .0128 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -.1342 & -.0743 & -.6278 & 0 & -.0055 & -.6500 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & .6624 & 0 & 0 & -.5895 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & .9173 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & .7577 & .0010 & .4497 & .0041 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & .0102 & -.7950 & .0221 & -.3569 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -.6829 & .0001 & .5425 & .0071 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & .0090 & -.1031 & -.0281 & .8744 \end{pmatrix}$$

Из неизвестных в уравнении (61) осталась только матрица поворота. Как известно из теории симметрии, в случае, когда мы говорим о повороте на плоскости, матрица поворота может быть задана, как

$$K_{\alpha\gamma}^0 = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) & 0 \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (71)$$

где φ -угол поворота.

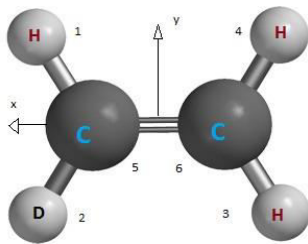
Для того, чтобы определить угол поворота используются следующие уравнения:

$$r_{N\alpha}^p = \sum_{\gamma} K_{\alpha\gamma}^0 r_{N\gamma}^e \quad (72)$$

$$\sum_N m'_N r_{N\alpha}^p r_{N\alpha}^p = 0 \quad (73)$$

$r_{N\alpha}^p$ -положение ядер после поворота системы координат относительно системы координат материнской молекулы. $r_{N\gamma}^e$ -положение ядер в системе центра масс в молекулярно-фиксированной системе координат. Уравнение (72) получено из чисто геометрических соображений а уравнение (73) является уравнением на главные оси (см. [4]). Для того, чтобы решить данную систему уравнений, необходимо задать положение ядер в системе центра масс в молекулярно-фиксированной системе координат. Обозначим ядра в молекуле C_2H_3D как показано на рисунке 3:

Рис. 3.

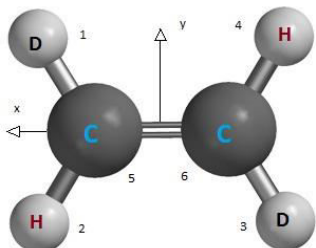


Тогда из симметрии молекулы следуют следующие выражения для $r_{N\gamma}^e$:

$$\begin{aligned} r_{2,x}^e &= r_{cc} - \frac{2m_H r_{cc} + m_D r_{cc} + m_D r_{ch} \cos(\alpha)}{5m_H + m_D} + r_{ch} \cos(\alpha) & r_{1,y}^e &= \frac{r_{ch} \sin(\alpha)(-m_H + m_D)}{5m_H + m_D} + r_{ch} \sin(\alpha) & r_{1,z}^e &= 0 \\ r_{3,x}^e &= -\frac{2m_H r_{cc} + m_D r_{cc} + m_D r_{ch} \cos(\alpha)}{5m_H + m_D} - r_{ch} \cos(\alpha) & r_{2,y}^e &= \frac{r_{ch} \sin(\alpha)(-m_H + m_D)}{5m_H + m_D} - r_{ch} \sin(\alpha) & r_{2,z}^e &= 0 \\ r_{4,x}^e &= -\frac{2m_H r_{cc} + m_D r_{cc} + m_D r_{ch} \cos(\alpha)}{5m_H + m_D} - r_{ch} \cos(\alpha) & r_{3,y}^e &= \frac{r_{ch} \sin(\alpha)(-m_H + m_D)}{5m_H + m_D} - r_{ch} \sin(\alpha) & r_{3,z}^e &= 0 \\ r_{5,x}^e &= r_{cc} - \frac{2m_H r_{cc} + m_D r_{cc} + m_D r_{ch} \cos(\alpha)}{5m_H + m_D} & r_{4,y}^e &= \frac{r_{ch} \sin(\alpha)(-m_H + m_D)}{5m_H + m_D} + r_{ch} \sin(\alpha) & r_{4,z}^e &= 0 \\ r_{6,x}^e &= -\frac{2m_H r_{cc} + m_D r_{cc} + m_D r_{ch} \cos(\alpha)}{5m_H + m_D} & & & r_{5,z}^e &= 0 \\ & & & & r_{6,z}^e &= 0 \end{aligned} \quad 30$$

Обозначим ядра в молекуле $C_2H_2D_2$ -trans как показано на рисунке 4:

Рис. 4



Тогда из симметрии молекулы выражения для $r_{N\gamma}^e$ будут такие же как и для основной модификации этилена (31). Подставляя выражения для $r_{N\gamma}^e$ в уравнения (72) и (73), находим угол поворота ϕ . Результаты расчета угла поворота и γ , соответственно, матрицы поворота представлены в таблице 10.

Таким образом, теперь известны все данные необходимые для расчета констант форм колебаний для изотопологов этилена по формуле (61). Более того, зная константы форм колебаний для изотопологов, можно рассчитать кориолисовы параметры (22). Результаты расчетов представлены в таблицах 11 и 12.

Заключение

На основе полученных ранее аналитических выражений для констант форм колебаний и теоретически рассчитанных гармонических частот молекулы этилена, была впервые использована теория изотопозамещения для определения констант форм колебаний $l_{N,a,\lambda}$, частот колебаний w_λ , колебательно-вращательных параметров $a_{\lambda\mu}$, параметров Кориолиса $\xi_{a\lambda\mu}$ молекул C_2H_3D и $C_2H_2D_2$ -trans.

Аналогичным образом планируется найти параметры для других изотопологов этилена. Таких как $H_2^{12}C=^{13}C H_2$, $C_2H_2D_2$ -cis, $C_2H_2D_2$ -as, $^{13}C_2H_4$

Полученные параметры будут использованы для компенсации неоднозначностей при осуществлении SPGF метода, используемого для расчета потенциальной функции молекулы. Также данные параметры могут быть использованы для решения обратных спектроскопических задач.

Приложение

Таблица 1. Симметризованные координаты для C₂H₄

Ag	$S_1 = \frac{(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)}{2}$ $S_2 = \Delta r_5$ $S_3 = \frac{(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4)}{2}$
Au	$S_4 = \frac{(\tau_{1564} + \tau_{2563})}{\sqrt{2}}$
B1g	$S_5 = \frac{(-\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)}{2}$ $S_6 = \frac{(-\beta_1 + \beta_2 - \beta_3 + \beta_4)}{2}$
B1u	$S_7 = \frac{(\tau_{2564} - \tau_{1563})}{\sqrt{2}}$
B2g	$S_8 = \frac{(\tau_{1564} - \tau_{2563})}{\sqrt{2}}$
B2u	$S_9 = \frac{(\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)}{2}$ $S_{10} = \frac{(\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_4)}{2}$
B3u	$S_{11} = \frac{(-\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)}{2}$ $S_{12} = \frac{(-\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 + \beta_4)}{2}$

Таблица 2. Коэффициенты разложения k_λ и $k_{\lambda,\mu}$ для торсионных колебаний молекулы C₂H₄

Угол	Коэффициенты $k[\lambda], k[\lambda, \mu]$

τ_{1563}

$$k[4] = \sqrt{\frac{1}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}}$$

$$k[7] = -\sqrt{\frac{m_C + 2m_H}{rch^2 \sin(a)^2 m_C m_H}}$$

$$k[1,4] = -\frac{l_{4,y,1}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[2,4] = -\frac{l_{4,y,2}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[3,4] = -\frac{l_{4,y,3}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[4,5] = -\frac{l_{4,x,6} \sqrt{2Iz}}{rcc * rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[4,6] = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{2Iz} \sqrt{-4l_{4,x,6}^2 + 1 - \frac{Ix}{Iz}}}{rcc * rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[1,7] = \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,1}}{m_H \sqrt{m_C} * \sin(a)^2 rch^2}$$

$$k[2,7] = \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,2}}{m_H \sqrt{m_C} * \sin(a)^2 rch^2}$$

$$k[3,7] = \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,3}}{m_H \sqrt{m_C} * \sin(a)^2 rch^2}$$

$$k[5,7] = \frac{\sqrt{2Iz} \sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,x,6}}{m_H m_C rcc * rch^2 * \sin(a)^2}$$

$$k[6,7] = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2Iz} \sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{-4l_{4,x,6}^2 + 1 - \frac{Ix}{Iz}}}{m_H m_C rcc * rch^2 * \sin(a)^2}$$

$$k[8,9] = \frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(l_{4,x,10} \sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{2 * Iy} + 2rch * m_H \sin(a) \sqrt{\frac{m_C}{2 * Iy}} \sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} (rcc + 2 * rch * \cos(a)) \right)$$

$$k[8,10] = \frac{1}{2} \frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(-\sqrt{m_C + 2m_H} \sqrt{2Iy} \sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} + 8rch m_H \sin(a) \sqrt{\frac{m_C}{2 * Iy}} * l_{4,x,10} (rcc + 2rch \cos(a)) \right)$$

$$k[8,11] = -\frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(\sqrt{\frac{1}{2 * Iy}} \right) \left(\sqrt{1 - 4l_{4,y,12}^2} * \sqrt{m_C} * Iy - 4rch m_H \sin(a) \sqrt{m_C + 2m_H} l_{4,y,12} (rcc + 2rch * \cos(a)) \right)$$

$$k[8,12] = -\frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(2 * \sqrt{\frac{1}{2 * Iy}} \right) \left(l_{4,y,12} \sqrt{m_C} * Iy + rch * m_H \sin(a) \sqrt{m_C + 2m_H} \sqrt{1 - 4l_{4,y,12}^2} (rcc + 2rch \cos(a)) \right)$$

τ_{1564}

$$k[4] = \sqrt{\frac{1}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}}$$

$$k[8] = -\sqrt{\frac{2 * I_y}{m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}}$$

$$k[1,4] = -\frac{l_{4,y,1}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[2,4] = -\frac{l_{4,y,2}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[3,4] = -\frac{l_{4,y,3}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[4,9] = -\frac{l_{4,x,10} \sqrt{m_C + 2m_H}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[4,10] = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{-4l_{4,x,10}^2 + 1} \sqrt{m_C + 2m_H}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[5,7] = \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{2 * I_z} * l_{4,x,6}}{rcc * rch^2 * \sin(a)^2 m_H m_C}$$

$$k[6,7] = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2 * I_z} \sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{-4l_{4,x,6}^2 + 1} - \frac{I_x}{I_z}}{rcc * rch^2 * \sin(a)^2 m_H m_C}$$

$$k[7,11] = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{-4l_{4,y,12}^2 + 1}}{rch^2 * \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[7,12] = -\frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,12}}{rch^2 * \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[1,8] = \frac{2}{\sqrt{2I_y m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}} (2m_H rcc * rch \sin(a) \sqrt{m_C} l_{4,x,1} (rcc + 2rch \cos(a)) + rcc \sqrt{m_C} * I_y * l_{4,y,1} + rch * \sin(a) \sqrt{m_H} * l_{6,x,1} (m_C rcc^2 - 2I_y))$$

$$k[2,8] = \frac{2}{\sqrt{2I_y m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}} (2m_H rcc * rch \sin(a) \sqrt{m_C} l_{4,x,2} (rcc + 2rch \cos(a)) + rcc \sqrt{m_C} * I_y * l_{4,y,2} + rch * \sin(a) \sqrt{m_H} * l_{6,x,2} (m_C rcc^2 - 2I_y))$$

$$k[3,8] = \frac{2}{\sqrt{2I_y m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}} (2m_H rcc * rch \sin(a) \sqrt{m_C} l_{4,x,3} (rcc + 2rch \cos(a)) + rcc \sqrt{m_C} * I_y * l_{4,y,3} + rch * \sin(a) \sqrt{m_H} * l_{6,x,3} (m_C rcc^2 - 2I_y))$$

$$k[8,9] = \frac{2 * (l_{4,x,10} \sqrt{m_C + 2m_H} * I_y + rch * \sin(a) m_H \sqrt{m_C} \sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} * (rcc + 2rch * \cos(a)))}{\sqrt{2I_y} * m_C m_H rcc * rch^2 \sin(a)^2}$$

$$k[8,10] = -\frac{(\sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} \sqrt{m_C + 2m_H} * I_y - 4rch * \sin(a) m_H \sqrt{m_C} l_{4,x,10} (rcc + 2rch * \cos(a)))}{\sqrt{2I_y} * m_C m_H rcc * rch^2 \sin(a)^2}$$

τ_{2563}

$$k[4] = \frac{1}{\sqrt{rch^2 \sin(a)^2 m_H}}$$

$$k[8] = \frac{2 * I_y}{\sqrt{m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}}$$

$$k[1,4] = -\frac{l_{4,y,1}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[2,4] = -\frac{l_{4,y,2}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[3,4] = -\frac{l_{4,y,3}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[4,9] = \frac{l_{4,x,10} \sqrt{m_C + 2m_H}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[4,10] = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{-4l_{4,x,10}^2 + 1} \sqrt{m_C + 2m_H}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[5,7] = \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{2 * I_z} * l_{4,x,6}}{rcc * rch^2 * \sin(a)^2 m_H m_C}$$

$$k[6,7] = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2 * I_z} \sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{-4l_{4,x,6}^2 + 1} - \frac{I_x}{I_z}}{rcc * rch^2 * \sin(a)^2 m_H m_C}$$

$$k[7,11] = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{-4l_{4,y,12}^2 + 1}}{rch^2 * \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[7,12] = \frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,12}}{rch^2 * \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[1,8] = -\frac{2}{\sqrt{2I_y m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}} \left(2m_H rcc * rch \sin(a) \sqrt{m_C} l_{4,x,1} (rcc + 2rch \cos(a)) + rcc \sqrt{m_C} * I_y * l_{4,y,1} + rch * \sin(a) \sqrt{m_H} * l_{6,x,1} (m_C rcc^2 - 2I_y) \right)$$

$$k[2,8] = -\frac{2}{\sqrt{2I_y m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}} \left(2m_H rcc * rch \sin(a) \sqrt{m_C} l_{4,x,2} (rcc + 2rch \cos(a)) + rcc \sqrt{m_C} * I_y * l_{4,y,2} + rch * \sin(a) \sqrt{m_H} * l_{6,x,2} (m_C rcc^2 - 2I_y) \right)$$

$$k[3,8] = -\frac{2}{\sqrt{2I_y m_C m_H rcc^2 rch^2 \sin(a)^2}} \left(2m_H rcc * rch \sin(a) \sqrt{m_C} l_{4,x,3} (rcc + 2rch \cos(a)) + rcc \sqrt{m_C} * I_y * l_{4,y,3} + rch * \sin(a) \sqrt{m_H} * l_{6,x,3} (m_C rcc^2 - 2I_y) \right)$$

$$k[8,9] = \frac{2 * \left(l_{4,x,10} \sqrt{m_C + 2m_H} * I_y + rch * \sin(a) m_H \sqrt{m_C} \sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} * (rcc + 2rch * \cos(a)) \right)}{\sqrt{2I_y} * m_C m_H rcc * rch^2 \sin(a)^2}$$

$$k[8,10] = -\frac{\left(\sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} \sqrt{m_C + 2m_H} * I_y - 4rch * \sin(a) m_H \sqrt{m_C} l_{4,x,10} (rcc + 2rch * \cos(a)) \right)}{\sqrt{2I_y} * m_C m_H rcc * rch^2 \sin(a)^2}$$

τ_{2564}

$$k[4] = \sqrt{\frac{1}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}}$$

$$k[7] = \sqrt{\frac{m_C + 2m_H}{rch^2 \sin(a)^2 m_C m_H}}$$

$$k[1,4] = -\frac{l_{4,y,1}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[2,4] = -\frac{l_{4,y,2}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[3,4] = -\frac{l_{4,y,3}}{rch^2 \sin(a)^2 m_H}$$

$$k[4,5] = \frac{l_{4,x,6} \sqrt{2Iz}}{rcc * rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[4,6] = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2Iz} \sqrt{-4l_{4,x,6}^2 + 1} - \frac{Ix}{Iz}}{rcc * rch^2 \sin(a)^2 m_H \sqrt{m_C}}$$

$$k[1,7] = -\frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,1}}{m_H \sqrt{m_C} * \sin(a)^2 rch^2}$$

$$k[2,7] = -\frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,2}}{m_H \sqrt{m_C} * \sin(a)^2 rch^2}$$

$$k[3,7] = -\frac{\sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,y,3}}{m_H \sqrt{m_C} * \sin(a)^2 rch^2}$$

$$k[5,7] = \frac{\sqrt{2Iz} \sqrt{m_C + 2m_H} * l_{4,x,6}}{m_H m_C rcc * rch^2 * \sin(a)^2}$$

$$k[6,7] = -\frac{1}{2} \frac{\sqrt{2Iz} \sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{-4l_{4,x,6}^2 + 1} - \frac{Ix}{Iz}}{m_H m_C rcc * rch^2 * \sin(a)^2}$$

$$k[8,9] = \frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(l_{4,x,10} \sqrt{m_C + 2m_H} * \sqrt{2 * Iy} + 2rch * m_H \sin(a) \sqrt{\frac{m_C}{2 * Iy}} \sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} (rcc + 2 * rch * \cos(a)) \right)$$

$$k[8,10] = \frac{1}{2} \frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(-\sqrt{m_C + 2m_H} \sqrt{2Iy} \sqrt{1 - 4l_{4,x,10}^2} + 8rch m_H \sin(a) \sqrt{\frac{m_C}{2 * Iy}} * l_{4,x,10} (rcc + 2rch \cos(a)) \right)$$

$$k[8,11] = \frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(\sqrt{\frac{1}{2 * Iy}} \left(\sqrt{1 - 4l_{4,y,12}^2} * \sqrt{m_C} * Iy - 4rch m_H \sin(a) \sqrt{m_C + 2m_H} l_{4,y,12} (rcc + 2rch * \cos(a)) \right) \right)$$

$$k[8,12] = \frac{1}{m_H m_C rcc * rch^2 \sin(a)^2} \left(2 * \sqrt{\frac{1}{2 * Iy}} \left(l_{4,y,12} \sqrt{m_C} * Iy + rch * m_H \sin(a) \sqrt{m_C + 2m_H} \sqrt{1 - 4l_{4,y,12}^2} (rcc + 2rch \cos(a)) \right) \right)$$

Таблица 3. Значения констант форм колебаний молекулы C₂H₄

I[N,α,λ]	Значение	I[N,α,λ]	Значение
I[4,x,1]	0,245304	I[6,y,5]	-0,237466
I[4,x,2]	0,149064	I[4,x,6]	0,385473
I[4,x,3]	0,409397	I[4,y,6]	0,107030
I[4,y,1]	-0,416149	I[6,y,6]	-0,424159
I[4,y,2]	0,219289	I[4,x,9]	0,259415
I[4,y,3]	0,169505	I[4,y,9]	-0,395536
I[6,x,1]	-0,182460	I[6,y,9]	0,229150
I[6,x,2]	-0,599486	I[4,x,10]	-0,427439
I[6,x,3]	0,327604	I[4,y,10]	-0,240053
I[4,z,4]	0,500000	I[6,y,10]	0,139072
I[4,z,7]	0,462682	I[4,x,11]	-0,246303
I[6,z,7]	-0,268050	I[4,y,11]	0,423266
I[4,z,8]	-0,398567	I[6,x,11]	0,142693
I[6,z,8]	0,426953	I[4,x,12]	0,391675
I[4,x,5]	-0,242713	I[4,y,12]	0,266169
I[4,y,5]	0,403603	I[6,x,12]	-0,226913

Таблица 4. Соотношения между константами форм колебаний молекулы C₂H₄

$l_{1,x,1} = l_{2,x,1}$	$l_{1,x,2} = l_{2,x,2}$	$l_{1,x,3} = l_{2,x,3}$	$l_{1,x,4} = 0$	$l_{1,x,5} = -l_{2,x,5}$
$l_{1,x,1} = -l_{3,x,1}$	$l_{1,x,2} = -l_{3,x,2}$	$l_{1,x,3} = -l_{3,x,3}$	$l_{2,x,4} = 0$	$l_{1,x,5} = -l_{3,x,5}$
$l_{1,x,1} = l_{4,x,1}$	$l_{1,x,2} = -l_{4,x,2}$	$l_{1,x,3} = -l_{4,x,3}$	$l_{3,x,4} = 0$	$l_{1,x,5} = l_{4,x,5}$
$l_{2,x,1} = -l_{3,x,1}$	$l_{2,x,2} = -l_{3,x,2}$	$l_{2,x,3} = -l_{3,x,3}$	$l_{4,x,4} = 0$	$l_{5,x,5} = 0$
$l_{2,x,1} = l_{4,x,1}$	$l_{2,x,2} = -l_{4,x,2}$	$l_{2,x,3} = -l_{4,x,3}$	$l_{5,x,4} = 0$	$l_{6,x,5} = 0$
$l_{3,x,1} = l_{4,x,1}$	$l_{3,x,2} = l_{4,x,2}$	$l_{3,x,3} = l_{4,x,3}$	$l_{6,x,4} = 0$	$l_{2,x,5} = l_{3,x,5}$
$l_{5,x,1} = -l_{6,x,1}$	$l_{5,x,2} = -l_{6,x,2}$	$l_{5,x,3} = -l_{6,x,3}$	$l_{1,y,4} = 0$	$l_{2,x,5} = -l_{4,x,5}$
$l_{1,y,1} = -l_{2,y,1}$	$l_{1,y,2} = -l_{2,y,2}$	$l_{1,y,3} = -l_{2,y,3}$	$l_{2,y,4} = 0$	$l_{3,x,5} = -l_{4,x,5}$
$l_{1,y,1} = -l_{3,y,1}$	$l_{1,y,2} = -l_{3,y,2}$	$l_{1,y,3} = -l_{3,y,3}$	$l_{3,y,4} = 0$	$l_{1,y,5} = l_{2,y,5}$
$l_{1,y,1} = l_{4,y,1}$	$l_{1,y,2} = l_{4,y,2}$	$l_{1,y,3} = l_{4,y,3}$	$l_{4,y,4} = 0$	$l_{1,y,5} = -l_{3,y,5}$
$l_{5,y,1} = 0$	$l_{5,y,2} = 0$	$l_{5,y,3} = 0$	$l_{5,y,4} = 0$	$l_{1,y,5} = -l_{4,y,5}$
$l_{6,y,1} = 0$	$l_{6,y,2} = 0$	$l_{6,y,3} = 0$	$l_{6,y,4} = 0$	$l_{2,y,5} = -l_{3,y,5}$
$l_{2,y,1} = -l_{4,y,1}$	$l_{2,y,2} = -l_{4,y,2}$	$l_{2,y,3} = -l_{4,y,3}$	$l_{6,y,4} = 0$	$l_{2,y,5} = -l_{4,y,5}$
$l_{2,y,1} = l_{3,y,1}$	$l_{2,y,2} = l_{3,y,2}$	$l_{2,y,3} = l_{3,y,3}$	$l_{1,z,4} = -l_{2,z,4}$	$l_{3,y,5} = l_{4,y,5}$
$l_{3,y,1} = -l_{4,y,1}$	$l_{3,y,2} = -l_{4,y,2}$	$l_{3,y,3} = -l_{4,y,3}$	$l_{1,z,4} = l_{3,z,4}$	$l_{5,y,5} = -l_{6,y,5}$
$l_{1,z,1} = 0$	$l_{1,z,2} = 0$	$l_{1,z,3} = 0$	$l_{1,z,4} = -l_{4,z,4}$	$l_{1,z,5} = 0$
$l_{2,z,1} = 0$	$l_{2,z,2} = 0$	$l_{2,z,3} = 0$	$l_{5,z,4} = 0$	$l_{2,z,5} = 0$
$l_{3,z,1} = 0$	$l_{3,z,2} = 0$	$l_{3,z,3} = 0$	$l_{6,z,4} = 0$	$l_{3,z,5} = 0$
$l_{4,z,1} = 0$	$l_{4,z,2} = 0$	$l_{4,z,3} = 0$	$l_{2,z,4} = -l_{3,z,4}$	$l_{4,z,5} = 0$
$l_{5,z,1} = 0$	$l_{5,z,2} = 0$	$l_{5,z,3} = 0$	$l_{2,z,4} = l_{4,z,4}$	$l_{5,z,5} = 0$
$l_{6,z,1} = 0$	$l_{6,z,2} = 0$	$l_{6,z,3} = 0$	$l_{3,z,4} = -l_{4,z,4}$	$l_{6,z,5} = 0$

$l_{1,x,6} = -l_{2,x,6}$	$l_{1,x,7} = 0$	$l_{1,x,8} = 0$	$l_{1,x,9} = -l_{2,x,9}$
$l_{1,x,6} = -l_{3,x,6}$	$l_{2,x,7} = 0$	$l_{2,x,8} = 0$	$l_{1,x,9} = l_{3,x,9}$
$l_{1,x,6} = l_{4,x,6}$	$l_{3,x,7} = 0$	$l_{3,x,8} = 0$	$l_{1,x,9} = -l_{4,x,9}$
$l_{5,x,6} = 0$	$l_{4,x,7} = 0$	$l_{4,x,8} = 0$	$l_{5,x,9} = 0$
$l_{6,x,6} = 0$	$l_{5,x,7} = 0$	$l_{5,x,8} = 0$	$l_{6,x,9} = 0$
$l_{2,x,6} = l_{3,x,6}$	$l_{6,x,7} = 0$	$l_{6,x,8} = 0$	$l_{2,x,9} = -l_{3,x,9}$
$l_{2,x,6} = -l_{4,x,6}$	$l_{1,y,7} = 0$	$l_{1,y,8} = 0$	$l_{2,x,9} = l_{4,x,9}$
$l_{3,x,6} = -l_{4,x,6}$	$l_{2,y,7} = 0$	$l_{2,y,8} = 0$	$l_{3,x,9} = -l_{4,x,9}$
$l_{1,y,6} = l_{2,y,6}$	$l_{3,y,7} = 0$	$l_{3,y,8} = 0$	$l_{1,y,9} = l_{2,y,9}$
$l_{1,y,6} = -l_{3,y,6}$	$l_{4,y,7} = 0$	$l_{4,y,8} = 0$	$l_{1,y,9} = l_{3,y,9}$
$l_{1,y,6} = -l_{4,y,6}$	$l_{5,y,7} = 0$	$l_{5,y,8} = 0$	$l_{1,y,9} = l_{4,y,9}$
$l_{2,y,6} = -l_{3,y,6}$	$l_{6,y,7} = 0$	$l_{6,y,8} = 0$	$l_{2,y,9} = l_{3,y,9}$
$l_{2,y,6} = -l_{4,y,6}$	$l_{1,z,7} = l_{2,z,7}$	$l_{1,z,8} = l_{2,z,8}$	$l_{2,y,9} = l_{4,y,9}$
$l_{3,y,6} = l_{4,y,6}$	$l_{1,z,7} = l_{3,z,7}$	$l_{1,z,8} = -l_{3,z,8}$	$l_{3,y,9} = l_{4,y,9}$
$l_{5,y,6} = -l_{6,y,6}$	$l_{1,z,7} = l_{4,z,7}$	$l_{1,z,8} = -l_{4,z,8}$	$l_{5,y,9} = l_{6,y,9}$
$l_{1,z,6} = 0$	$l_{2,z,7} = l_{3,z,7}$	$l_{2,z,8} = -l_{3,z,8}$	$l_{1,z,9} = 0$
$l_{2,z,6} = 0$	$l_{2,z,7} = l_{4,z,7}$	$l_{2,z,8} = -l_{4,z,8}$	$l_{2,z,9} = 0$
$l_{3,z,6} = 0$	$l_{3,z,7} = l_{4,z,7}$	$l_{3,z,8} = l_{4,z,8}$	$l_{3,z,9} = 0$
$l_{4,z,6} = 0$	$l_{5,z,7} = l_{6,z,7}$	$l_{5,z,8} = -l_{6,z,8}$	$l_{4,z,9} = 0$
$l_{5,z,6} = 0$			$l_{5,z,9} = 0$
$l_{6,z,6} = 0$			$l_{6,z,9} = 0$

Таблица 5. Структурные параметры молекулы C_2H_4 из статьи [3]

Параметр	Значение	Размерность
F[1, 1]	$5.64080 \cdot 10^5$	Эрг/см ²
F[2, 1]	$0.12375 \cdot 10^5$	Эрг/см ²
F[3, 1]	$-0.13965 \cdot 10^{-3}$	Эрг/см
F[2, 2]	$9.41026 \cdot 10^5$	Эрг/см ²
F[3, 2]	$0.50168 \cdot 10^{-3}$	Эрг/см
F[3, 3]	$1.49089 \cdot 10^{-11}$	Эрг
F[4, 4]	$0.27657 \cdot 10^{-11}$	Эрг
F[5, 5]	$5.59741 \cdot 10^5$	Эрг/см ²
F[6, 5]	$0.21156 \cdot 10^{-3}$	Эрг/см
F[6, 6]	$0.64042 \cdot 10^{-11}$	Эрг
F[7, 7]	$0.20092 \cdot 10^{-11}$	Эрг
F[8, 8]	$0.13660 \cdot 10^{-11}$	Эрг
F[9, 9]	$5.62732 \cdot 10^5$	Эрг/см ²
F[10, 9]	$0.07000 \cdot 10^{-3}$	Эрг/см
F[10, 10]	$0.46283 \cdot 10^{-11}$	Эрг
F[11, 11]	$5.63084 \cdot 10^5$	Эрг/см ²
F[12, 11]	$-0.19877 \cdot 10^{-3}$	Эрг/см
F[12, 12]	$1.37117 \cdot 10^{-11}$	Эрг
m_H	$.1673532446 \cdot 10^{-23}$	грамм
m_C	$.1994473069 \cdot 10^{-22}$	грамм
r_{CC}	$.1351620000 \cdot 10^{-7}$	см
r_{CH}	$.1098410000 \cdot 10^{-7}$	см
$\angle \alpha$	58.508	град

Таблица 6. Значения частот колебаний молекулы C₂H₄

Частота	Значение частоты, см ⁻¹ Белова	Значение частоты, см ⁻¹ [3]	Тип колебания	Симметрия
w ₁	3163.241	3163	CH stretch (валентное)	A _g
w ₂	1670.334	1671	CC stretch (валентное)	
w ₃	1358.055	1358	HCH bend (деформационное)	
w ₄	1030.463	1030	H ₂ C-CH ₂ twist (внеплоскостное)	A _u
w ₅	3232.576	3233	CH stretch (валентное)	B _{1g}
w ₆	1230.343	1229	HCH rock (маятниковое)	
w ₇	949.137	949	out of plane (внеплоскостное)	B _{1u}
w ₈	908.497	909	out of plane (внеплоскостное)	B _{2g}
w ₉	3258.188	3259	CH stretch (валентные)	B _{2u}
w ₁₀	822.850	820	HCH rock (маятниковое)	
w ₁₁	3144.201	3144	CH stretch (валентные)	B _{3u}
w ₁₂	1460.479	1461	HCH bend (деформационные)	

Таблица 7. Частоты колебаний молекул C₂H₃D и C₂H₂D₂-trans

C ₂ H ₃ D			C ₂ H ₂ D ₂ -trans	
Частота	Значение	Значение [8]	Значение	Значение [8]
w ₁	3153	3146	2377	2359
w ₂	1642	1629	1605	1594
w ₃	1298	1313	1296	1312

w ₄	1002	1019	991	1006
w ₅	3201	3193	3205	3195
w ₆	1126	1146	1002	1022
w ₇	794	820	722	734
w ₈	926	964	833	882
w ₉	3247	3230	3199	3188
w ₁₀	729	746	671	687
w ₁₁	2360	2348	2342	2336
w ₁₂	1417	1431	1310	1321

Таблица 8. Симметрия колебаний молекулы C₂H₃D

C ₂ H ₃ D (группа симметрии C _s)	
Неприводимое представление	Колебание
Ag	Q1, Q2, Q3, Q5, Q6, Q9, Q10, Q11, Q12
Au	Q4, Q7, Q8

Таблица 9. Симметрия колебаний молекулы C₂H₂D₂-trans

C ₂ H ₂ D ₂ -trans (группа симметрии C _{2h})	
Неприводимое представление	Колебание
Ag	Q1, Q2, Q3, Q5, Q6
Au	Q4, Q7
Bu	Q9, Q10, Q11, Q12
Bg	Q8

Таблица 10. Угол поворота и матрица поворота для молекул C₂H₃D и C₂H₂D₂-trans

Молекула	C ₂ H ₃ D	C ₂ H ₂ D ₂ -trans
Угол, (град)	5,92	8,66
Матрица поворота	$K_{\alpha\gamma}^0 = \begin{pmatrix} 0.99 & -0.10 & 0 \\ 0.10 & 0.99 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$K_{\alpha\gamma}^0 = \begin{pmatrix} 0.98 & 0.15 & 0 \\ -0.15 & 0.98 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Таблица 11. Отличные от нуля константы форм колебаний I_{N,α,λ} и параметры кориолиса ξ_{α,λ,μ} для молекулы C₂H₃D

Константы форм колебаний I _{N,α,λ}		Параметры кориолиса ξ _{α,λ,μ}	
N, α, λ	Значение	α, λ, μ	Значение
1, x, 1	0.0731223	x, 1, 4	0.598694
2, x, 1	-0.0074169	x, 1, 7	-0.2684754
3, x, 1	0.3994926	x, 1, 8	-0.1822133
4, x, 1	0.2847871	x, 2, 4	-0.0546503
5, x, 1	0.008245	x, 2, 7	0.0767964

6,x,1	-0.2246042	x,2,8	-0.042253
1,y,1	0.0994301	x,3,4	-0.2495402
2,y,1	0.0101033	x,3,7	-0.2314432
3,y,1	0.5425295	x,3,8	0.2007644
4,y,1	-0.6300346	x,4,1	-0.598694
5,y,1	-0.0360889	x,4,2	0.0546503
6,y,1	0.0284974	x,4,3	0.2495402
1,x,2	-0.0629371	x,4,5	-0.4770559
2,x,2	-0.0018385	x,4,6	0.1535213
3,x,2	0.1594627	x,4,9	-0.2066611
4,x,2	0.2105765	x,4,10	-0.2142876
5,x,2	0.54935	x,4,11	-0.1195057
6,x,2	-0.6375554	x,4,12	0.4714314
1,y,2	0.1940283	x,5,4	0.4770559
2,y,2	-0.2321323	x,5,7	0.4422408
3,y,2	-0.2621959	x,5,8	-0.2137458
4,y,2	0.2289685	x,6,4	-0.1535213
5,y,2	-0.0211574	x,6,7	0.2186627
6,y,2	0.0696335	x,6,8	-0.3789337
1,x,3	0.6685729	x,7,1	0.2684754
2,x,3	0.1894775	x,7,2	-0.0767964
3,x,3	-0.3649097	x,7,3	0.2314432
4,x,3	-0.022547	x,7,5	-0.4422408
5,x,3	0.1427584	x,7,6	-0.2186627
6,x,3	-0.3017778	x,7,9	-0.0823757
1,y,3	-0.3982143	x,7,10	-0.3211658
2,y,3	0.1314141	x,7,11	0.7011608
3,y,3	0.1403236	x,7,12	-0.1533203
4,y,3	-0.0167799	x,8,1	0.1822133
5,y,3	0.2076098	x,8,2	0.042253
6,y,3	-0.1818584	x,8,3	-0.2007644
1,z,4	0.711811	x,8,5	0.2137458
2,z,4	-0.1399486	x,8,6	0.3789337
3,z,4	0.566855	x,8,9	-0.8143138
4,z,4	-0.3427922	x,8,10	-0.2638042
5,z,4	-0.1845333	x,8,11	0.0279634
6,z,4	-0.0292537	x,8,12	-0.0441234
1,x,5	0.55835	x,9,4	0.2066611
2,x,5	-0.0231993	x,9,7	0.0823757
3,x,5	-0.1269459	x,9,8	0.8143138
4,x,5	0.0159082	x,10,4	0.2142876
5,x,5	-0.1732495	x,10,7	0.3211658
6,x,5	0.0531765	x,10,8	0.2638042
1,y,5	0.738943	x,11,4	0.1195057
2,y,5	0.0314938	x,11,7	-0.7011608
3,y,5	-0.1802167	x,11,8	-0.0279634
4,y,5	-0.0514222	x,12,4	-0.4714314

5,y,5	-0.2275191	x,12,7	0.1533203
6,y,5	0.0676722	x,12,8	0.0441234
1,x,6	0.0990389	y,1,4	-0.1869678
2,x,6	0.5015549	y,1,7	0.0346613
3,x,6	0.333645	y,1,8	-0.5070434
4,x,6	-0.5052298	y,2,4	0.1090563
5,x,6	-0.0532627	y,2,7	0.3783387
6,x,6	-0.131103	y,2,8	-0.5980579
1,y,6	-0.1809741	y,3,4	-0.2327429
2,y,6	0.0685918	y,3,7	-0.3324965
3,y,6	-0.1692709	y,3,8	0.0500011
4,y,6	-0.1013334	y,4,1	0.1869678
5,y,6	-0.3163208	y,4,2	-0.1090563
6,y,6	0.419042	y,4,3	0.2327429
1,z,7	0.3540111	y,4,5	0.3536879
2,z,7	0.650337	y,4,6	0.3762863
3,z,7	-0.264078	y,4,9	0.4295118
4,z,7	0.3012498	y,4,10	-0.6091995
5,z,7	-0.5208636	y,4,11	0.0119846
6,z,7	0.1412452	y,4,12	0.276669
1,z,8	-0.0435018	y,5,4	-0.3536879
2,z,8	0.1001915	y,5,7	-0.318641
3,z,8	0.5093002	y,5,8	0.1246211
4,z,8	0.6944363	y,6,4	-0.3762863
5,z,8	0.1075301	y,6,7	-0.1301568
6,z,8	-0.484642	y,6,8	0.0771705
1,x,9	0.1303673	y,7,1	-0.0346613
2,x,9	-0.0161264	y,7,2	-0.3783387
3,x,9	0.3993678	y,7,3	0.3324965
4,x,9	-0.2943547	y,7,5	0.318641
5,x,9	-0.0345856	y,7,6	0.1301568
6,x,9	-0.0269932	y,7,9	-0.1442729
1,y,9	0.1495222	y,7,10	0.5320563
2,y,9	0.0098741	y,7,11	0.4151921
3,y,9	0.5063326	y,7,12	0.3877478
4,y,9	0.5925197	y,8,1	0.5070434
5,y,9	-0.0451348	y,8,2	0.5980579
6,y,9	-0.3205247	y,8,3	-0.0500011
1,x,10	-0.3060239	y,8,5	-0.1246211
2,x,10	0.6292492	y,8,6	-0.0771705
3,x,10	-0.3543558	y,8,9	0.0010636
4,x,10	0.3511774	y,8,10	0.1715492
5,x,10	-0.0838866	y,8,11	-0.0101643
6,x,10	-0.0842162	y,8,12	0.5759462
1,y,10	0.1607138	y,9,4	-0.4295118
2,y,10	0.2270692	y,9,7	0.1442729
3,y,10	0.2639472	y,9,8	-0.0010636

4,y,10	0.1899919	y,10,4	0.6091995
5,y,10	-0.2527512	y,10,7	-0.5320563
6,y,10	-0.0182769	y,10,8	-0.1715492
1,x,11	0.0483916	y,11,4	-0.0119846
2,x,11	0.3857988	y,11,7	-0.4151921
3,x,11	-0.0064743	y,11,8	0.0101643
4,x,11	0.0240856	y,12,4	-0.276669
5,x,11	-0.2465009	y,12,7	-0.3877478
6,x,11	0.0694022	y,12,8	-0.5759462
1,y,11	0.0591493	z,1,2	0.0509849
2,y,11	-0.8149427	z,1,3	0.1928745
3,y,11	0.0347993	z,1,5	-0.0340709
4,y,11	-0.0142769	z,1,6	-0.7193752
5,y,11	0.3360433	z,1,9	0.0380964
6,y,11	-0.0254133	z,1,10	0.6085865
1,x,12	0.2093388	z,1,11	0.0277884
2,x,12	0.0804438	z,1,12	-0.0044376
3,x,12	0.4572519	z,2,1	-0.0509849
4,x,12	0.5665107	z,2,3	0.1214398
5,x,12	-0.4025279	z,2,5	-0.4122801
6,x,12	0.0123951	z,2,6	-0.1696252
1,y,12	-0.2350443	z,2,9	0.5198608
2,y,12	0.1775292	z,2,10	-0.0194144
3,y,12	-0.3337944	z,2,11	0.2640327
4,y,12	0.2328045	z,2,12	0.0263378
5,y,12	0.061449	z,3,1	-0.1928745
6,y,12	-0.036806	z,3,2	-0.1214398
		z,3,5	0.8031358
		z,3,6	-0.3101126
		z,3,9	-0.0106791
		z,3,10	-0.1275319
		z,3,11	-0.0379212
		z,3,12	0.1168849
		z,5,1	0.0340709
		z,5,2	0.4122801
		z,5,3	-0.8031358
		z,5,6	-0.0637542
		z,5,9	-0.025851
		z,5,10	0.2439267
		z,5,11	-0.1209007
		z,5,12	-0.2399903
		z,6,1	0.7193752
		z,6,2	0.1696252
		z,6,3	0.3101126
		z,6,5	0.0637542
		z,6,9	-0.0033927
		z,6,10	0.0235532

	z,6,11	-0.5220396
	z,6,12	-0.127023
	z,9,1	-0.0380964
	z,9,2	-0.5198608
	z,9,3	0.0106791
	z,9,5	0.025851
	z,9,6	0.0033927
	z,9,10	0.0561187
	z,9,11	0.0170984
	z,9,12	-0.8499512
	z,10,1	-0.6085865
	z,10,2	0.0194144
	z,10,3	0.1275319
	z,10,5	-0.2439267
	z,10,6	-0.0235532
	z,10,9	-0.0561187
	z,10,11	-0.73358
	z,10,12	-0.0001237
	z,11,1	-0.0277884
	z,11,2	-0.2640327
	z,11,3	0.0379212
	z,11,5	0.1209007
	z,11,6	0.5220396
	z,11,9	-0.0170984
	z,11,10	0.73358
	z,11,12	0.2281156
	z,12,1	0.0044376
	z,12,2	-0.0263378
	z,12,3	-0.1168849
	z,12,5	0.2399903
	z,12,6	0.127023
	z,12,9	0.8499512
	z,12,10	0.0001237
	z,12,11	-0.2281156

Таблица 12. Отличные от нуля константы форм колебаний $I_{N,\alpha,\lambda}$ и параметры кориолиса $\xi_{\alpha,\lambda,\mu}$ для молекулы $C_2H_2D_2$ -trans

Константы форм колебаний $I_{N,\alpha,\lambda}$		Параметры кориолиса $\xi_{\alpha,\lambda,\mu}$	
N, α , λ	Значение	α , λ , μ	Значение
1,x,1	0.2198	x,1,4	-6.9389
2,x,1	0.0413	x,1,7	1.3878
3,x,1	-0.2198	x,1,8	0.5466
4,x,1	-0.0413	x,2,7	-6.9389
5,x,1	-0.1970	x,2,8	0.0975

6,x,1	0.1970	x,3,8	0.4135
1,y,1	0.5442	x,4,1	6.9389
2,y,1	-0.0198	x,4,9	0.7343
3,y,1	-0.5442	x,4,10	-0.2781
4,y,1	0.0198	x,4,11	-0.1145
5,y,1	-0.2463	x,4,12	0.5880
6,y,1	0.2463	x,5,8	0.6326
1,x,2	0.0241	x,6,8	0.3236
2,x,2	0.0774	x,7,1	-1.3878
3,x,2	-0.0241	x,7,2	6.9389
4,x,2	-0.0774	x,7,9	-0.1389
5,x,2	-0.6118	x,7,10	0.3554
6,x,2	0.6118	x,7,11	-0.9500
1,y,2	-0.2577	x,7,12	0.1697
2,y,2	0.2263	x,8,1	-0.5466
3,y,2	0.2577	x,8,2	-0.0975
4,y,2	-0.2263	x,8,3	-0.4135
5,y,2	-0.0636	x,8,5	-0.6326
6,y,2	0.0636	x,8,6	-0.3236
1,x,3	0.1029	x,8,10	-1.3878
2,x,3	0.5360	x,9,4	-0.7343
3,x,3	-0.1029	x,9,7	0.1389
4,x,3	-0.5360	x,10,4	0.2781
5,x,3	0.2402	x,10,7	-0.3554
6,x,3	-0.2402	x,11,4	0.1145
1,y,3	-0.0750	x,11,7	0.9500
2,y,3	0.3132	x,12,4	-0.5880
3,y,3	0.0750	x,12,7	-0.1697
4,y,3	-0.3132	y,1,7	1.3878
5,y,3	-0.2013	y,1,8	-0.3545
6,y,3	0.2013	y,2,8	-0.6517
1,z,4	-0.0846	y,3,7	1.3878
2,z,4	0.6828	y,3,8	-0.3055
3,z,4	-0.0846	y,4,6	-6.9389
4,z,4	0.6828	y,4,9	0.6300
5,z,4	-0.1631	y,4,10	0.4558
6,z,4	-0.1631	y,4,11	-0.0325
1,x,5	0.0106	y,4,12	-0.6136
2,x,5	-0.4422	y,5,8	0.5180
3,x,5	-0.0106	y,6,7	-1.9949
4,x,5	0.4422	y,6,8	0.3095
5,x,5	0.1506	y,7,1	-1.3878
6,x,5	-0.1506	y,7,3	-1.3878
1,y,5	0.0210	y,7,6	1.9949
2,y,5	0.5379	y,7,9	-0.0436
3,y,5	-0.0210	y,7,10	0.7672
4,y,5	-0.5379	y,7,11	0.4179

5,y,5	-0.1635	y,7,12	0.4990
6,y,5	0.1635	y,8,1	0.3545
1,x,6	-0.5822	y,8,2	0.6517
2,x,6	0.0279	y,8,3	0.3055
3,x,6	0.5822	y,8,5	-0.5180
4,x,6	-0.0279	y,8,6	-0.3095
5,x,6	-0.0259	y,8,12	-2.7756
6,x,6	0.0259	y,9,4	-0.6300
1,y,6	0.0432	y,9,7	0.0436
2,y,6	-0.0786	y,10,4	-0.4558
3,y,6	-0.0432	y,10,7	-0.7672
4,y,6	0.0786	y,11,4	0.0325
5,y,6	-0.3925	y,11,7	-0.4179
6,y,6	0.3925	y,12,4	0.6136
1,z,7	-0.6526	y,12,7	-0.4990
2,z,7	-0.0160	z,1,2	-0.3941
3,z,7	-0.6526	z,1,3	0.0998
4,z,7	-0.0160	z,1,5	0.1632
5,z,7	0.2718	z,1,6	0.7891
6,z,7	0.2718	z,1,9	-3.4694
1,z,8	0.3074	z,1,10	1.0408
2,z,8	0.4345	z,1,11	3.4694
3,z,8	-0.3074	z,1,12	-6.9389
4,z,8	-0.4345	z,2,1	0.3941
5,z,8	-0.4655	z,2,3	0.1321
6,z,8	0.4655	z,2,5	0.5091
1,x,9	-0.0249	z,2,6	0.1541
2,x,9	0.4309	z,2,11	-2.6021
3,x,9	-0.0249	z,3,1	-0.0998
4,x,9	0.4309	z,3,2	-0.1321
5,x,9	-0.1146	z,3,5	0.8416
6,x,9	-0.1146	z,3,6	-0.3791
1,y,9	-0.0285	z,3,10	-1.3878
2,y,9	-0.5036	z,5,1	-0.1632
3,y,9	-0.0285	z,5,2	-0.5091
4,y,9	-0.5036	z,5,3	-0.8416
5,y,9	0.1575	z,5,6	-0.0619
6,y,9	0.1575	z,5,10	-2.7756
1,x,10	-0.5392	z,6,1	-0.7891
2,x,10	0.2990	z,6,2	-0.1541
3,x,10	-0.5392	z,6,3	0.3791
4,x,10	0.2990	z,6,5	0.0619
5,x,10	0.1342	z,6,10	-6.0715
6,x,10	0.1342	z,6,11	-1.0408
1,y,10	0.2084	z,9,1	3.4694
2,y,10	0.1955	z,9,10	0.4188
3,y,10	0.2084	z,9,11	-0.0512

4,y,10	0.1955	z,9,12	-0.8829
5,y,10	-0.1420	z,10,1	-3.4694
6,y,10	-0.1420	z,10,3	1.3878
1,x,11	-0.2700	z,10,5	2.7756
2,x,11	-0.0289	z,10,6	6.0715
3,x,11	-0.2700	z,10,9	-0.4188
4,x,11	-0.0289	z,10,11	0.9386
5,x,11	0.1189	z,10,12	-0.0502
6,x,11	0.1189	z,11,1	-3.4694
1,y,11	-0.6296	z,11,2	2.6021
2,y,11	0.0630	z,11,6	1.0408
3,y,11	-0.6296	z,11,9	0.0512
4,y,11	0.0630	z,11,10	-0.9386
5,y,11	0.2396	z,11,12	-0.4556
6,y,11	0.2396	z,12,1	6.9389
1,x,12	-0.2737	z,12,6	1.7347
2,x,12	-0.4269	z,12,9	0.8829
3,x,12	-0.2737	z,12,10	0.0502
4,x,12	-0.4269	z,12,11	0.4556
5,x,12	0.2357		
6,x,12	0.2357		
1,y,12	0.1605		
2,y,12	-0.3988		
3,y,12	0.1605		
4,y,12	-0.3988		
5,y,12	0.0498		
6,y,12	0.0498		

Список литературы:

- [1] William H. Fletcher, William T. Thompson, 1968 *J. Molec. Spectroscopy*, **25** 240.
- [2] Timothy J. Lee, Wesley D. Allen, Henry F. Schaefer III, 1987 *J. Chem. Phys.*, **8**, 77062.
- [3] Jan M. L. Martin, Timothy J. Lee, Peter R. Taylor, Jean-Pierre Francois, 1995, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2589.
- [4] Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников, А. Е. Чеглоков «Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул», часть 1, Томск, изд-во ТГУ, 1990
- [5] D. Papousek and M.R. Aliev «Molecular vibrational-rotational spectra», Academia, Prague, 1982.
- [6] Е.С. Бехтерева «Спектроскопия высокого разрешения и внутренняя динамика молекул», Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, 2008.
- [7] А.Д. Быков, Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников «Изотопозамещение в многоатомных молекулах», Новосибирск, изд-во «Наука», 1985.
- [8] J. L. Duncan, D.C. McKean, P. D. Mallinson, *J. Molec. Spectroscopy*, 45, pp. 221-246, (1973).

Уважаемый пользователь!

Обращаем ваше внимание, что система Антиплагиат отвечает на вопрос, является ли тот или иной фрагмент текста заимствованным или нет. Ответ на вопрос, является ли заимствованный фрагмент именно плагиатом, а не законной цитатой, система оставляет на ваше усмотрение. Также важно отметить, что система находит источник заимствования, но не определяет, является ли он первоисточником.

Информация о документе:

Имя исходного файла: дипломная2017.pdf

Имя компании: Томский гос. Университет

Тип документа: Прочее

Имя документа: Диссертация Белова

Дата проверки: 06.06.2017 12:17

Кольцо вузов, Диссертации и авторефераты РГБ, Научные статьи Elibrary,

Модули поиска: Университетская библиотека онлайн, Модуль поиска ЭБС "Лань", Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика, Интернет (Антиплагиат), Модуль поиска ЭБС "Айбукс"

Текстовые**статистики:**

Индекс читаемости: простой

Неизвестные слова: в пределах нормы

Макс. длина слова: в пределах нормы

Большие слова: в пределах нормы

<input checked="" type="checkbox"/> Источник	Ссылка на источник	Коллекция/модуль поиска	Доля в отчёте	Доля в тексте
<input checked="" type="checkbox"/> [1] УП Основы теории упр...		Кольцо вузов	3.32%	3.32%
<input checked="" type="checkbox"/> [2] МД ЭиАПУ Каблашев КК...		Кольцо вузов	0%	3.02%
<input checked="" type="checkbox"/> [3] TPU_VKR_24135.pdf	http://portal.tpu.ru/cs/TPU168946.pdf	Кольцо вузов	0%	2.04%
<input checked="" type="checkbox"/> [4] Пекунов, Владимир Ви...	http://dlib.rsl.ru/rsl01004000000/rsl01004736000/rsl01004736...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.59%
<input checked="" type="checkbox"/> [5] Алгоритм автоматизир...	http://elibrary.ru/item.asp?id=15281584	Научные статьи Elibrary	0%	0.59%
<input checked="" type="checkbox"/> [6] Интегралы и рядыт. В...	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=82607	Университетская библиотека онлайн	0%	0.45%
<input checked="" type="checkbox"/> [7] 120555	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=120555	Университетская библиотека онлайн	0%	0.45%
<input checked="" type="checkbox"/> [8] 71999	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=71999	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.45%
<input checked="" type="checkbox"/> [9] 66318	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=66318	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.45%
<input checked="" type="checkbox"/> [10] Синицын, Евгений Але...	http://dlib.rsl.ru/rsl01003000000/rsl01003310000/rsl01003310...	Диссертации и авторефераты РГБ	0.16%	0.16%
<input checked="" type="checkbox"/> [11] Бехтерева, Елена Сер...	http://dlib.rsl.ru/rsl01004000000/rsl01004391000/rsl01004391...	Диссертации и авторефераты РГБ	0%	0.16%
<input checked="" type="checkbox"/> [12] Современные технолог...	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=19294	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0%	0.14%
<input checked="" type="checkbox"/> [13] http://isan.troitsk...	http://isan.troitsk.ru/ru/content/docs/diss/Aseev-Diss-text...	Интернет (Антиплагиат)	0.13%	0.13%
<input checked="" type="checkbox"/> [14] Диссертация (1.84Мб)	http://www.dagphys.ru/upload/files/dissovet/radzhabova_I_m/R...	Интернет (Антиплагиат)	0.01%	0.13%
<input checked="" type="checkbox"/> [15] JOURNAL OF CHEMICAL ...	http://www.infomag.ru/journals/j006e/916.html	Интернет (Антиплагиат)	0.13%	0.13%
<input checked="" type="checkbox"/> [16] Курс математического...	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=8669	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0%	0.12%
<input checked="" type="checkbox"/> [17] Вестник Кемеровского...	http://www.bibliorossica.com/book.html?&currBookId=16098	Модуль поиска ЭБС БиблиоРоссика	0%	0.12%
<input checked="" type="checkbox"/> [18] 222880	http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=222880	Университетская библиотека онлайн	0%	0.12%
<input checked="" type="checkbox"/> [19] Курс математического...	http://ibooks.ru/reading.php?short=1&productid=335262	Модуль поиска ЭБС "Айбукс"	0%	0.12%
<input checked="" type="checkbox"/> [20] 4398	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4398	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.12%
<input checked="" type="checkbox"/> [21] 2368	http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=2368	Модуль поиска ЭБС "Лань"	0%	0.12%

Оригинальные блоки: 96.25%

Заимствованные блоки: 3.75%

Заимствование из "белых" источников: 0%

Итоговая оценка оригинальности: **96.25%**