

В.М. Михайлов, С.С. Воронина, А.М. Пшеничников

Вычисленный «запрещенный» вращательный спектр монодейтерометана

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.08.2001 г.

Проведен теоретический расчет вращательной зависимости постоянного дипольного момента монодейтерометана CH_3D , определяемой из интенсивностей линий R -ветви $\mu_I(J, k)$ и из штарковских сдвигов $\mu_{St}(J, k)$, и получены уравнения

$$\mu_I(J, k) = \pm \{5,655 + 0,0588 k^2 - 0,00932 (J + 1)^2\} \cdot 10^{-3} \text{ Д},$$

$$\mu_{St}(J, k) = \pm \{5,655 + 0,0588 k^2 - 0,0390 J(J + 1)\} \cdot 10^{-3} \text{ Д}.$$

Рассчитаны коэффициенты поглощения в пике линий вращательных переходов. Показано, что в области низких частот (~ 400 ГГц) интенсивности запрещенных переходов на два порядка меньше интенсивностей разрешенных переходов, в области ~ 4000 ГГц отношение интенсивностей запрещенных и разрешенных переходов близко к $1/10$, а в области ~ 6000 ГГц интенсивности линий запрещенных и разрешенных переходов могут быть сравнимы по величине.

Введение

Среди простых многоатомных молекул особое место занимают молекулы типа метана и их дейтерозамещенные разновидности. Практически во всех обзорных статьях и монографиях по МВ- и ИК-спектроскопии присутствуют результаты исследования такого класса молекул [1 – 5]. Это связано, с одной стороны, с фундаментальными особенностями силового поля и структуры колебательно-вращательных энергетических уровней, с другой стороны, с широким применением метана и молекул типа метана в самых разнообразных лазерно-физических экспериментах.

В двойном гармоническом приближении тетраэдрические молекулы типа метана не имеют вращательного спектра в основном вибронном состоянии, а полярные молекулы типа монодейтерометана имеют вращательный спектр поглощения, формируемый электродипольными переходами с ограниченными правилами отбора по квантовому числу проекции полного углового момента на ось симметрии молекулы, $\Delta k = 0$ [1 – 6].

В работах Фокса, Ватсона, Алиева и Михайлова (см. обзоры [3 – 5]) было показано, что учет центробежного искажения при построении вращательных волновых функций приводит к появлению дипольных моментов вращательных переходов в основном вибронном состоянии определенного класса неполярных молекул, к числу которых относится метан, и к снятию запрета с $\Delta k \neq 0$ переходов в полярных молекулах, к которым относится монодейтерометан [3 – 6].

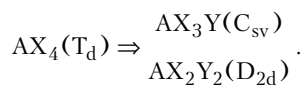
Первое экспериментальное подтверждение центробежного механизма активизации запрещенных вращательных переходов было дано Озье для молекулы

метана [2, 3]. В последующем вращательные спектры неполярных молекул и запрещенные переходы в МВ-спектрах полярных молекул исследовались различными спектроскопическими методами: спектроскопией молекулярных пучков, ДИК-спектроскопией, методом двойных резонансов, спектроскопией МВ-поглощения [3 – 5]. По линиям запрещенных вращательных переходов метан был обнаружен в атмосфере Юпитера и других планет. Есть основание полагать, что и дейтерозамещенные метана, в том числе CH_3D , присутствуют в атмосферах планет Солнечной системы. Таким образом, представленный в работе расчет запрещенного вращательного спектра CH_3D имеет приложения в МВ-спектроскопии и для астрофизических наблюдений.

В данной статье представлен детальный расчет «запрещенного» вращательного спектра монодейтерометана на основе уточненных результатов по оценке дипольных моментов «запрещенных» и разрешенных переходов, полученных в [6, 7] и заново пересчитанных в данной работе. Монодейтерометан CH_3D может быть отнесен к числу квазиполярных молекул. Для этого класса молекул характерны малые величины постоянных дипольных моментов и величины дипольных моментов, индуцируемых центробежным искажением, таковы, что, возможно, в определенном частотном диапазоне «запрещенные» и разрешенные вращательные переходы имеют сравнимые интенсивности. Этот эффект будет исследован на примере CH_3D .

Молекула метана CH_4 не имеет постоянного дипольного момента в основном вибронном состоянии, однако его дейтерированный вид CH_3D имеет небольшой дипольный момент как следствие нарушения тетраэдрической симметрии. Эффект понижения

симметрии в тетраэдрических молекулах AX_4 из-за изотопозамещения иллюстрируется следующими цепочками молекул и их групп симметрии:



С точки зрения сайт-симметрии группа симметрии молекулы строится как произведение подгрупп: группы сайт-симметрии G_S некоторой функции атомов и группы перестановок эквивалентных атомов G_I :

$$G = G_I G_S.$$

Для метана и дейтерометана групповая связь с позиции сайт-симметрии состоит в известном соотношении из теории представлений групп: $T_d = C_{3v} \otimes D_2$.

Приведем примеры сайт-симметрии и группы перестановок эквивалентных атомов для некоторых молекулярных систем ($G = G_I \otimes G_S$) (табл. 1).

Таблица 1

Точечная группа	Молекула	Лиганд	G_S	G_I
T_d	AX_4	X	C_{3v}	D_2
C_{3v}	AX_3	X	C_S	C_3
D_{2d}	$A X_2 Y_2$	X(Y)	C_S	D_2

Постоянный дипольный момент монодейтерометана CH_3D был определен из измерений интенсивностей ДИК вращательного спектра [9] и получено значение, равное $(5,68 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}D$. Дипольный момент CH_3D в различных вращательных состояниях измерялся методом ИК-ИК-двойного резонанса между штарковскими компонентами [8] и получены значения, которые отличаются от приведенного выше. В теоретической части работы [8] было доказано, что вращательная зависимость дипольного момента CH_3D , определенная из штарковских сдвигов первого порядка, полностью предсказуема из центробежного дипольного момента Θ_z^{xy} метана.

Озье и другие [9] экспериментально установили из интенсивностей $J \rightarrow J + 1$ вращательных спектральных линий слабую зависимость дипольного момента от квантового числа J . Поскольку каждая из линий состоит из многих линий с $k \leq J$, эффективный дипольный момент такого перехода может быть определен в виде [8]:

$$\mu_{J,eff} = \left\{ \frac{\sum_{k=0}^J [\mu_1(J, k)]^2 \omega(J, k)}{\sum_{k=0}^J \omega(J, k)} \right\}^{1/2},$$

где весовой фактор $\omega(J, k)$ дается формулой $\omega(J, k) = [(J + 1)^2 - k^2] f_k \exp[-(A - B)k^2/kT]$ с $f_k = 1$ для $k = 0$ и $k \neq 3n$ и $f_k = 2$ для $k = 3n$ ($n \neq 0$).

Вычисления, проведенные нами на основании вращательной зависимости дипольного момента CH_3D , определяемой или рассчитываемой для интенсивностей линий R -ветви [6, 7]:

$$\mu_J(J, k) = \pm \{5,655 + 0,0588 k^2 - 0,00932 (J + 1)^2\} \cdot 10^{-3} D$$

показывают слабую зависимость $\mu_{J,eff}$, дипольного момента перехода $J \rightarrow J + 1$ от квантового числа J . Результаты численного анализа вращательной зависимости $\mu_{J,eff}$ будут приведены в табл. 2, 3 и на рис. 1. В данной статье приведены также результаты численного анализа спектра поглощения разрешенных ($\Delta k = 0$) и запрещенных ($\Delta k \neq 0$) вращательных переходов CH_3D .

1. Оператор эффективного центробежного дипольного момента монодейтерометана

Методом возмущений оператор эффективного дипольного момента многоатомной молекулы может быть построен в виде ряда по степеням колебательных ($q, p = -i\partial/\gamma q$) и вращательных операторов $[J(J_\alpha, J_\beta, J_\gamma)]$ [10, 11]:

$$\tilde{M}^f = \sum_{m,n} \tilde{M}_{m,n}^f, \quad (1)$$

$$\tilde{M}_{m,n}^f = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} [\tilde{\mu}_\alpha^{m,n-1}, \lambda_{f_\alpha}]_+, \quad (2)$$

где f и α обозначают пространственно и молекулярно фиксированные декартовы системы координат; λ_{f_α} – направляющие косинусы; $[a, b]_+ = ab + ba$;

$$\mu_\alpha^{m,n} = \sum_{\{i,j\}} c_{j_1 \dots j_n}^{i_1 \dots i_m}(q, p)^m (J)^n. \quad (3)$$

Оператор эффективного дипольного момента для вращательных переходов в основном и возбужденных колебательных состояниях удовлетворяет уравнениям [10 – 13]:

$$\langle \tilde{M} \rangle = \tilde{M}(R),$$

$$[\tilde{M}(R), H_{20}] = 0, \quad (4)$$

где H_{20} – гамильтониан совокупности гармонических осцилляторов молекулы.

Для рассматриваемой проблемы исследования чисто вращательных спектров представляется наиболее рациональным применять при расчете параметров в M^{eff} и построении спектроскопических моделей схему упорядочения – сверхбыстрый ротатор [10, 14], которая характеризуется следующими условиями на порядки величин колебательных и вращательных операторов и коммутаторов [10 – 14]:

$$q \sim \chi^0, \quad J \sim \chi^{-2+\epsilon}, \quad [p, q] = -i,$$

$$[J_\alpha, J_\beta] = -i \chi^{-2+\epsilon} \sum e_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma, \quad \epsilon \rightarrow 0, \quad (5)$$

где χ – параметр Борна–Оппенгеймера; $e_{\alpha\beta\gamma}$ – единичный антисимметричный тензор. В этой схеме оператор эффективного дипольного момента для вращательных переходов в основном вибронном состоянии имеет вид ряда

$$\begin{aligned} \tilde{M}(R) = & M_{01} + \tilde{M}_{03} + \tilde{M}_{05} + \dots + \\ & + \tilde{M}_{21}(R) + \tilde{M}_{22}(R) + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Можно показать, что для полярных молекул типа симметричного волчка $\tilde{M}(R)$ ряд (6) для Штарк-эффекта первого порядка в основном вибронном состоянии принимает вид последовательности по степеням полного углового момента \mathbf{J}^2 и J_z^2 проекции \mathbf{J} на ось симметрии молекулы z :

$$\begin{aligned} \tilde{M}(R)_{\text{St}} = & \{\mu_e + \mu_J \mathbf{J}^2 + \mu_k J_z^2 + \mu_{JJ} \mathbf{J}^4 + \\ & + \mu_{Jk} \mathbf{J}^2 J_z^2 + \mu_{kk} J_z^4 + \dots\} \lambda_{Z_z}. \end{aligned} \quad (7)$$

Параметры μ_{JJ} , μ_{Jk} , μ_{kk} являются функциями коэффициентов $\Theta_\varepsilon^{\alpha\beta\gamma\delta}$ в \tilde{M}_{05} операторе. Для $\Delta J = 0$ λ_{Z_z} определяется уравнением $\lambda_{Z_z} = J_z J_z / \mathbf{J}^2$ [15].

Приведем известную процедуру расчета параметров в \tilde{M}_{mn} [6, 7, 10 – 12], адаптированную для вычисления \tilde{M}_{03} , из которой следуют выражения спектроскопических параметров μ_J и μ_k в (7) и дипольных моментов запрещенных переходов через молекулярные постоянные.

Для молекул тригональной симметрии схема нижних колебательно-вращательных уровней и доминирующих взаимодействий, приводящих к появлению \tilde{M}_{03} , представлена в [16]. Приведем кратко процедуру построения и редукции центробежного гамильтониана [12, 14] для молекул симметрии C_{3v} . Исходный гамильтониан имеет вид

$$H_{VR} = H_{20} + H_{02} + H_{12}, \quad (8)$$

где центробежное возмущение H_{12} для молекул симметрии C_{3v} определяется соотношением

$$H_{12} = B_t^{xx} \sum_{\tau=\pm 1} q_{t\tau} J_\tau^2 \quad (9)$$

$$(q_{t\tau} = q_{t_x} - i\tau q_{t_y}, J_\tau = J_x + i\tau J_y).$$

В (9) B_t^{xx} – величина, определенная впервые в [6] как вращательная производная.

После колебательных контактных преобразований получаем для центробежного гамильтониана:

$$\begin{aligned} H^{\text{eff}} = & e^{iS_{12}} H_{VR} e^{-iS_{12}} = H_{02} + H_{20} + \tilde{H}_{04}, \\ \tilde{H}_{04} = & \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta. \end{aligned} \quad (10)$$

Для молекул симметрии C_{3v} оператор \tilde{H}_{04} распадается на сумму диагональной и недиагональной в базисе $H_{02} = B_x \mathbf{J}^2 + (B_z - B_x) J_z^2$ частей:

$$\langle \tilde{H}_{04} \rangle = D_J \mathbf{J}^4 + D_{Jk} \mathbf{J}^2 J_z^2 + D_k J_z^4, \quad (11)$$

$$H_{\text{split}} = \varepsilon \sum_{\tau} [J_\tau^3, J_z]_+, \quad \varepsilon = 1/4 \tau_{xxxz}. \quad (12)$$

После преобразований редукции

$$\tilde{H}(\text{Red}) = e^{iS_{03}} H^{\text{eff}} e^{-iS_{03}}, \quad (13)$$

генераторы в которых для симметрии C_{3v} имеют вид

$$S_{03} = i \sum_{\tau} S^{\tau\tau\tau} (\tau J_\tau^3), \quad (S^{+++} = S^{---}), \quad (14)$$

редуцированный гамильтониан принимает форму

$$\begin{aligned} \tilde{H}(\text{Red}) = & H_{02} + H_{20} + \langle \tilde{H}_{04} \rangle + \tilde{\varepsilon} [J_\tau^3, J_z]_+, \\ \tilde{\varepsilon} = & \{\varepsilon + S^{\tau\tau\tau} (B_z - B_x)\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Полагая $\tilde{\varepsilon} = 0$, получаем одну из форм эффективного гамильтониана и условие на определение параметра S^{+++} :

$$S^{+++} = - \frac{\varepsilon}{B_z - B_x}. \quad (16)$$

Оператор эффективного дипольного момента строится методом контактных преобразований (КП) по аналогичной схеме построения эффективного вращательного гамильтониана [10, 12, 14]. Оператор \tilde{M}_{03} согласно такому подходу в коммутаторном виде определяется уравнением

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{03} = & \sum_{\alpha\beta\gamma} \Theta_\varepsilon^{\alpha\beta} [J_\alpha J_\beta, J_{f\gamma}]_+ + i [S_{03}, \mu_{01}] = \\ = & \sum_{\alpha\beta\gamma} \tilde{\Theta}_\gamma^{\alpha\beta} J_\alpha J_\beta \lambda_\gamma = \\ = & \sum_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \sum_s \frac{B_s^{\alpha\beta}}{\omega_s} \mu_s^\gamma + 3 \sum_{\delta\varepsilon} S_{\alpha\beta\delta} \varepsilon_{\delta\varepsilon\gamma} \mu_\varepsilon^{(\varepsilon)} \right\} J_\alpha J_\beta \lambda_\gamma. \end{aligned} \quad (17)$$

Для молекул симметрии C_{3v} операторная структура \tilde{M}_{03} такова:

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{03}(C_{3v}) = & \{\Theta_z^{zz} J_z^2 + \Theta_z^{xx} (\mathbf{J}^2 - J_z^2)\} \lambda_{fz} + \Theta_z^{xz} ([J_x, J_z] \lambda_{fx} + \\ & + [J_y, J_z] \lambda_{fy}) + \sum_{\tau=\pm 1} \left(\Theta_x^{xx} + \frac{\mu_e \tau_{xxxz}}{2(B_x - B_z)} \right) [J_\tau^2, \lambda_{f\tau}]_+. \end{aligned} \quad (18)$$

При выводе (18) учтены соотношения для ненулевых $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ параметров [6, 7], Θ_z^{zz} , $\Theta_z^{xx} = \Theta_z^{yy}$, $\Theta_x^{xz} = \Theta_y^{yz}$ – для всех групп C_n , C_{nv} , и $\Theta_z^{xx} = -\Theta_y^{yy} = -\Theta_x^{xy}$ – для групп C_{3v} , C_3 , D_{3h} , D_3 , C_{3h} . Следует отметить, что в группах C_{nv} ось x лежит в плоскости σ_v , а в диэдрических группах D_{3h} , D_3 ось x направлена вдоль оси C_2 .

Силы вращательных переходов (R -ветвь), разрешаемых при рассмотрении \tilde{M}_{03} в операторе эффективного дипольного момента, приведены в [6, 7] и для Штарк-эффекта – в [8].

Определим вращательную зависимость постоянного дипольного момента полярной молекулы, в том числе и для молекул симметрии C_{3v} , которая следует из результатов, полученных ранее [6 – 8] и из уравнения (18):

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_I(J, k) = & \{\mu_e - \Theta_x^{xz} + (\Theta_z^{zz} - \Theta_z^{xx} - 2\Theta_x^{xz}) k^2 + \\ & + \Theta_z^{xx} (J+1)^2\} = \mu_e - \Theta_x^{xz} + \mu_k k^2 + \mu_J^I (J+1)^2, \\ \tilde{\mu}_{\text{St}}(J, k) = & \{\mu_e - \Theta_x^{xz} + (\Theta_z^{zz} - \Theta_z^{xx} - 2\Theta_x^{xz}) k^2 + \\ & + (\Theta_z^{xx} + 2\Theta_x^{xz}) J(J+1)\} = \\ = & \mu_e - \Theta_x^{xz} + \mu_k k^2 + \mu_J^{\text{St}} J(J+1). \end{aligned} \quad (19)$$

Зависимость $\tilde{\mu}_{St}(J, k)$ определяется из измерений штарковских сдвигов, тогда как зависимость $\tilde{\mu}(J, k)$ определяется из измерений интенсивностей линий R -ветви.

В заключение этого раздела приведем общие расчетные формулы для параметров $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ [6, 7, 10, 14, 16, 17]:

$$\Theta_\gamma^{\alpha\beta} = \begin{cases} -\sum_k \frac{B_k^{\alpha\beta}}{\omega_k} \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial q_k} \right) \\ \frac{\hbar^2}{2I_\alpha I_\beta} \sum_k \frac{a_k^{\alpha\beta}}{\lambda_k} \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_k} \right) \\ \frac{\hbar^2}{2I_\alpha I_\beta} \sum_{mn} (F^{-1})_{mn} J_n^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial S_m} \right) \\ \frac{\hbar^2}{2I_\alpha I_\beta} \sum_{uv} (FG)_{uv}^{-1} Y_u^{\alpha\beta} \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial S_v} \right) \end{cases}. \quad (20)$$

Эти формулы получены на основе следующих соотношений и определений. В (20) q_k и Q_k – безразмерные и размерные нормальные координаты; S_u – внутренние координаты симметрии; $a_k^{\alpha\beta}$ и $B_k^{\alpha\beta}$ – инерциальные и вращательные производные:

$$B_k^{\alpha\beta} = -\frac{a^{\alpha\beta} \omega_k}{2I_\alpha I_\beta \gamma_k^{3/2}}; \quad (21)$$

$$a_k^{\alpha\beta} = \sum_u J_u^{\alpha\beta} L_{uk}, \quad (22)$$

где $J_u^{\alpha\beta} = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial S_u)$; $L_{uk} = (\partial S_u / \partial Q_k)$ – матрица форм колебаний; $J^{\alpha\beta}$ определены Кивельсоном, Вильсоном [18] для различных типов внутренних координат. Они довольно сложны из-за того, что необходимо накладывать условия Экарта [19]. Значительное упрощение достигнуто в работе Алиева и Алексопяна [20] и позднее других авторов [21] и состоит в представлении инерциальных производных в виде

$$a_k^{\alpha\beta} = \sum_u Y_u^{\alpha\beta} (L^{-1})_{ku}; \quad (23)$$

$$Y_u^{\alpha\beta} = \sum_v J_v^{\alpha\beta} G_{vu}, \quad (24)$$

где G_{vu} – матрица кинематических коэффициентов;

$$Y_u^{\alpha\beta} = Y_u^{\beta\alpha} = 2 \left\{ \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma i} B_{u,\gamma i} r_{\gamma i}^{(\epsilon)} - \sum_{\alpha i} B_{u,\alpha i} r_{\alpha i}^{(\epsilon)} \right\}, \quad (25)$$

$B_{u,\gamma i}$ – элементы матрицы вильсоновских S -векторов [19]; $r_{\gamma i}^{(\epsilon)}$ – равновесная γ -координата атома i . В этой формулировке условия Экарта удовлетворяются автоматически. Используя формулы (21) – (24) и соотношения

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial q_k} \right) &= \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\hbar}{2\pi c \omega_k} \right)^{1/2}, \\ \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial Q_k} \right) &= \sum_u L_{uk} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial S_u} \right), \end{aligned} \quad (26)$$

$$\Lambda^{-1} = L^{-1} (GF)^{-1} L^1, \quad G = L\tilde{L}, \quad \Lambda_{kk} = 1/\lambda_k,$$

F – матрица силовых постоянных; \tilde{L} – транспонированная матрица, получаем представление $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ в экви-

валентных видах (20). При расчете $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ для CH_3D в [6, 7] использовалась вторая форма из (20) и данные Свердлова и др. [22] для молекулярных постоянных.

2. Вращательный спектр поглощения молекулы CH_3D

Молекула CH_3D относится к классу квазиполярных молекул, имеет небольшой ($\mu_z^{(e)} \sim 5 \cdot 10^{-3}$ Д) постоянный дипольный момент и слабый вращательный спектр.

Для вычисления центробежного дипольного момента $\Theta_x^{xx} + \mu_z^{(e)} \tau_{xxxz} / 2(B_z - B_x)$ использовались в [6, 7] частоты, формы колебаний и производные дипольного момента, найденные Свердловым [22]. В зависимости от относительных знаков $(\partial \mu / \partial Q_k)$ и Θ_x^{xx} получены 4 набора значений, приведенные в [6, 7]. Отметим, что вращательный член $\mu_z^{(e)} \tau_{xxxz} / 2(B_z - B_x)$ мал для CH_3D (составляет $\sim 10^{-3} \Theta_x^{xx}$) и не учитывается при расчетах. Величины $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ сильно зависят от набора знаков $(\partial \mu / \partial Q_k)$, причем наибольшее значение $\Theta_x^{xx} = \pm 1,025 \cdot 10^{-5}$ Д получается при выборе знаков, предложенных как предпочтительные в [22]. Именно это значение использовано нами при вычислении коэффициента поглощения запрещенных переходов.

Приведем заново рассчитанные величины всех $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ (в единицах 10^{-5} Д) при выбранном наборе знаков электрооптических параметров \mp, \pm, \pm , этот выбор знаков μ_k соответствует μ_k^z ($k = 1, 2, 3$) для Θ_z^{zz} и Θ_z^{xx} и μ_k^x ($k = 4, 5, 6$) для Θ_x^{xx} и Θ_x^{xz} :

$$\begin{aligned} \Theta_x^{xx} &= \mp 1,025, \quad \Theta_x^{xz} = \mp 1,483, \\ \Theta_z^{xx} &= \mp 0,932, \quad \Theta_z^{zz} = \pm 2,080. \end{aligned} \quad (27)$$

В работе [8] было показано, что параметры $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ CH_3D могут быть полностью предсказаны из параметра Θ_z^{xy} CH_4 . В табл. 2 приведены рассчитанный

Таблица 2

$\Theta_\gamma^{\alpha\beta}, 10^{-5}$ Д	Эксперимент [8]	Теория [6, 7 и данная работа]
Θ_z^{zz}	$\mp 2,783$	$\mp 2,080$
Θ_z^{xx}	$\pm 1,328$	$\pm 0,932$
Θ_x^{xz}	$\pm 1,421$	$\pm 1,483$
Θ_x^{xx}	$\mp 1,080$	$\mp 1,025$

нами заново (для сравнения с [6]) набор значений $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ CH_3D и экспериментальные значения из [8].

Согласие рассчитанных нами значений $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ CH_3D по молекулярным параметрам из [22] можно считать удовлетворительным. Расхождение рассчитанных и экспериментальных параметров значений можно отнести на счет неточности в определении молекулярных параметров в [22].

Приведем для CH_3D значения величин $\tilde{\mu}_z^e, \mu_J^{St}$ и μ_k в (19) с учетом экспериментальных данных из [23]:

$$\tilde{\mu}_z^{(e)} = \mu_z^e - \Theta_x^{xz} = \pm (5,655 \pm 0,003) \cdot 10^{-3},$$

$$\begin{aligned}\mu_J^{\text{St}} &= \Theta_x^{xx} + 2\Theta_x^{xz} = \mp 3,897 \cdot 10^{-5}, \\ \mu_k &= \Theta_z^{zz} - \Theta_z^{xx} - 2\Theta_x^{xz} = \pm 5,878 \cdot 10^{-5}.\end{aligned}\quad (28)$$

Верхний знак в Θ -параметрах согласуется с выбором знаков электрооптических параметров в [22] и с ab initio вычислениями по утверждению [8].

Результаты численного анализа вращательной зависимости μ_J приведены в табл. 3 и на рис. 1.

Таблица 3

Измеренные и вычисленные эффективные дипольные моменты $\mu_{J,\text{eff}}$ (10^{-3} Д)

J	Эксперимент [6]	Данная работа	Коэффициент из [8]	Данная работа
	Из интенсивностей $J \rightarrow J+1$			Штарк
0	–	5,6457	5,6437	5,6550
1	–	5,6417	5,6331	5,6075
2	–	5,6330	5,6143	5,5165
3	–	5,6263	5,5951	5,3891
4	–	5,5986	5,5485	5,2077
5	5,45(38)	5,5517	5,4768	4,9760
6	5,66(29)	5,4886	5,3837	4,6990
7	5,48(34)	5,4109	5,2709	4,3812
8	5,50(29)	5,3198	5,1401	4,0288
9	5,25(45)	5,2163	4,9927	3,6509
10	5,42(35)	5,1011	4,8297	3,2621
11	5,44(29)	4,9748	4,6524	2,8870
12	5,58(33)	4,8380	4,4617	2,5672
13	–	4,6913	4,2590	2,3672
14	–	4,5353	4,0458	2,3634
15	–	4,3705	3,8241	2,6006
16	–	4,1978	3,5965	3,0623
17	–	4,0181	3,3664	3,6994
18	–	3,8327	3,1388	4,4678
19	–	3,6429	2,9200	5,3378
20	–	3,4507	2,7190	6,2914

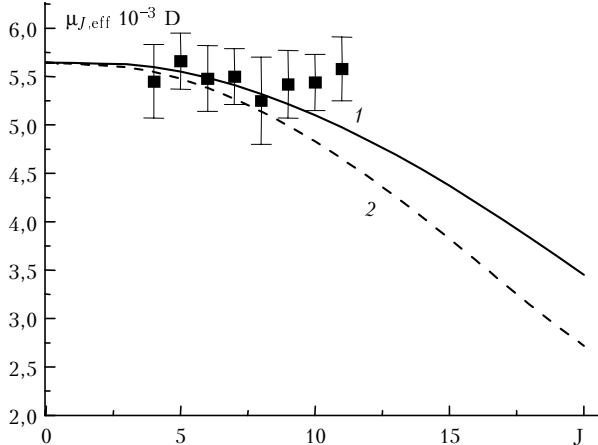


Рис. 1. Вращательная зависимость эффективных дипольных моментов $\mu_{J,\text{eff}}$ (10^{-3} Д) из интенсивностей $J \rightarrow J+1$ переходов: 1 – наши данные; 2 – [8]; ■ – эксперимент [9]

Коэффициент поглощения в пике линии перехода $JK \rightarrow J'K'$ ($E_{JK} < E_{J'K'}$) для молекул типа симметричного волчка рассчитывается по формуле [1]:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{max}}(\text{см}^{-1}) &= \\ &= \frac{12,22 \cdot 10^{-4} F_V i_c \sigma g_I g_K g_J B \sqrt{A} v^2 \{M_{JK}\}^2}{T^{5/2} (\Delta\nu)_1},\end{aligned}\quad (29)$$

$$F(J \rightarrow J', k \rightarrow k'') \left[1 - \frac{0,024 v}{T} \right] e^{-0,048 E_{JK}/T}.$$

Здесь $K = |k|$;

$$g_K = \begin{cases} 1 & \text{для } k = 0 \\ 2 & \text{для } k > 0, \end{cases} g_J = 2J + 1, v = E_{J'K'} - E_{JK};$$

$$\begin{aligned}E_{JK} &= BJ(J+1) + (A-B)k^2 - D_J J^2(J+1)^2 - \\ &- D_{JK} J(J+1)k^2 - D_K k^4;\end{aligned}\quad (30)$$

F_v – доля молекул в данном колебательном состоянии; i_c – концентрация наблюдаемого изотопа; σ – число симметрии; g_I – приведенный ядерный статистический весовой множитель; $(\Delta\nu)_1$ – ширина линии для $P = 1$ мм рт.ст.; T – абсолютная температура, К. Размерности величин в (29), (30): A, B, D_J, D_{JK}, D_K в ГГц; $(\Delta\nu)_1$ в МГц; M_{JK} в Д.

Для монодейтерометана имеем следующие величины вращательных и центробежных постоянных для основного колебательного состояния (см^{-1}) из [24]:

$$\begin{aligned}B_0 &= (3,880\,088 \pm 0,000\,016), \\ A_0 - B_0 &= (1,370\,615 \pm 0,000\,053), \\ A_0 &= (5,250\,703 \pm 0,000\,056), \\ D_0^J &= (5,1739 \pm 0,0051) \cdot 10^{-5}, \\ D_0^{Jk} &= (1,2375 \pm 0,0023) \cdot 10^{-4}, \\ D_0^k &= -(7,680 \pm 0,037) \cdot 10^{-5}.\end{aligned}\quad (31)$$

В единицах ГГц эти постоянные имеют следующие значения:

$$\begin{aligned}B_0 &= (116,332\,113\,429\,665 \pm 0,004\,796\,679\,392), \\ A_0 - B_0 &= (41,090\,004\,530\,413 \pm 0,001\,588\,900\,048), \\ A_0 &= (157,412\,117\,960\,079 \pm 0,001\,678\,837\,787), \\ D_0^J &= (15,510\,962\,191\,418 \pm 0,015\,289\,415\,562) \cdot 10^{-4}, \\ D_0^{Jk} &= (37,099\,377\,172\,500 \pm 0,068\,952\,266\,260) \cdot 10^{-4}, \\ D_0^k &= -(23,024\,061\,081\,600 \pm 0,110\,923\,210\,940) \cdot 10^{-4}.\end{aligned}\quad (32)$$

При расчете коэффициента поглощения $\alpha_{\text{max}}(\text{см}^{-1})$ и частот переходов для CH_3D были использованы $T = 300$ К, $(\Delta\nu)_1 = 1$ МГц, $\sigma g_I = 3$ для $k = 3n$ и $\sigma g_I = 3/2$ для других k , силы запрещенных $|\Delta k = 3|$ из [6, 7] и разрешенных $\Delta k = 0$ переходов с учетом вращательной зависимости $\mu_J(J, k)$ (19) и значения вращательных и центробежных постоянных (32).

Расчет параметров μ_J^I и μ_k^I в $\mu_J(J, k)$ (19) со значениями $\Theta_\gamma^{\alpha\beta}$ из табл. 2 дает следующую вращательную зависимость постоянного дипольного момента, определяемую из (или рассчитываемую для) интенсивностей линий R -ветви:

$$\begin{aligned}\mu_I(J, k) &= \pm \{5,655 - 0,00932 (J+1)^2 + \\ &+ 0,0588 k^2\} \cdot 10^{-3} \text{ Д}.\end{aligned}\quad (33)$$

В табл. 4 для $K = 0, 3, 6, 9$ и на рис. 2 приведены результаты расчета α_{max} и частот запрещенных вращательных переходов $J, k \rightarrow J+1, k+3$.

Коэффициент поглощения α_ν^* и частоты запрещенных переходов $J \rightarrow J + 1, K \rightarrow K + 3$

J	K = 0		K = 3		K = 6		K = 9	
	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$
2	1067,36115	0,00010						
3	1299,50875	0,00069						
4	1531,44065	0,00258						
5	1763,11965	0,00695	2502,14526	0,00964				
6	1994,50850	0,01491	2732,53243	0,03336				
7	2225,56999	0,02695	2962,45868	0,07232				
8	2456,26689	0,04237	3191,88678	0,12298	3933,01840	0,03200		
9	2686,56197	0,05926	3420,77951	0,17754	4160,37520	0,08560		
10	2916,41801	0,07485	3649,09963	0,22616	4387,02590	0,14540		
11	3145,79777	0,08634	3876,80992	0,25988	4612,93310	0,19640	5358,64346	0,03158
12	3374,66404	0,09175	4103,87315	0,27320	4838,05980	0,22760	5581,69996	0,07020
13	3602,97957	0,09039	4330,25211	0,26530	5062,36860	0,23540	5803,80506	0,09974
14	3830,70716	0,08300	4555,90955	0,23966	5285,82230	0,22140	6024,92154	0,11316
15	4057,80957	0,07134	4780,80825	0,20244	5508,38380	0,19200	6245,01217	0,11078
16	4284,24958	0,05759	5004,91100	0,16058	5730,01570	0,15500	6464,03972	0,09704
17	4509,98995	0,04380	5228,18055	0,12000	5950,68090	0,11700	6681,96696	0,07764
18	4734,99347	0,03146	5450,57969	0,08470	6170,34210	0,08300	6898,75668	0,05744
19	4959,22290	0,02138	5672,07119	0,05660	6388,96210	0,05560	7114,37163	0,03964
20	5182,64101	0,01378	5892,61781	0,03586	6606,50370	0,03520	7328,77460	0,02566
21	5405,21059	0,00843	6112,18234	0,02160	6822,92960	0,02100	7541,92836	0,01566
22	5626,89441	0,00490	6330,72755	0,01236	7038,20260	0,01200	7753,79568	0,00902
23	5847,65523	0,00271	6548,21621	0,00674	7252,28560	0,00640	7964,33933	0,00494
24	6067,45584	0,00143	6764,61109	0,00350	7465,14120	0,00320	8173,52210	0,00256
25	6286,25900	0,00072	6979,87498	0,00174	7676,73220	0,00160	8381,30674	0,00126
26	6504,02749	0,00035	7193,97063	0,00082	7887,02150	0,00060	8587,65604	0,00060
27	6720,72408	0,00016	7406,86082	0,00038	8095,97170	0,00020	8792,53277	0,00026
28	6936,31155	0,00007	7618,50834	0,00016	8303,54570	0,00000	8995,89971	0,00012

* α_ν равно α_{\max} , см^{-1} .

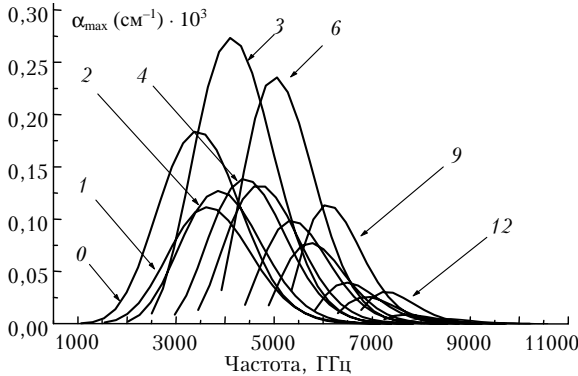


Рис. 2. Коэффициент поглощения CH_3D запрещенных переходов $J - J + 1, K - K + 3$

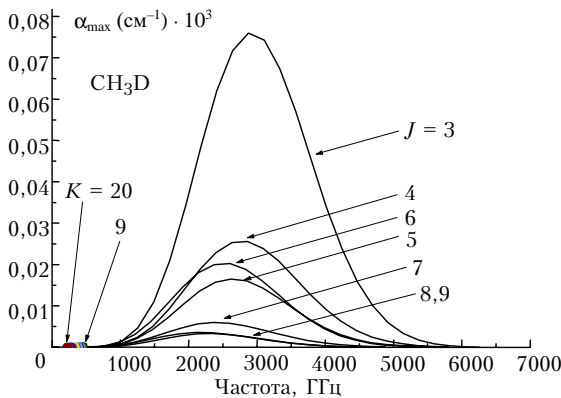


Рис. 3. Коэффициент поглощения CH_3D запрещенных переходов $J - J + 1, K - K - 3$

В табл. 5 для $K = 3, 6, 9$ и на рис. 3 приведены результаты расчета α_{\max} и частот запрещенных вращательных переходов $J \rightarrow J + 1, k \rightarrow k - 3$. В табл. 6 для $K = 0, 3, 6, 9$ приведены результаты расчета α_{\max} и частот запрещенных вращательных переходов $J \rightarrow J, K \rightarrow K + 3$. В табл. 7 для $J = 3, 6, 9, 12, 15$ и на рис. 4 приведены результаты расчета α_{\max} , частот и эффективных дипольных моментов разрешенных вращательных переходов $J, k \rightarrow J + 1, k$. Отметим, что для этого типа (разрешенных) переходов вычисление α_{\max} для $k \neq 0$ проводилось по формуле (29) и по [1, формула (6.54)]:

$$\alpha_{\max}(k \neq 0) = 4g_I \alpha_{\max}(k = 0) \left[1 - \frac{k^2}{(J + 1)^2} \right] \times \exp \left[-\frac{0,48(A - B)k^2}{T} \right], \quad (34)$$

где $g_I = 1/2$ для $k = 3n$ ($n \neq 0$), $g_I = 1/4$ для $k \neq 3n$ и $k = 0$.

Микроволновая область, формируемая вращательными переходами молекул, простирается до субмиллиметровой области (до $\lambda = 0,43$ мм). Важно знать, в какой области различные молекулы имеют наиболее сильные линии поглощения, для того чтобы иметь возможность для их оптимального детектирования. Это представляет исключительно важный интерес: для молекул с малыми дипольными моментами, для наблюдения линий редких изотопов и вращательных линий молекул в слабозаселенных колебательных

Таблица 5

Коэффициент поглощения α_ν и частоты запрещенных переходов $J \rightarrow J + 1, K \rightarrow K - 3$							
J	$K = 3$		$K = 6$		$K = 9$		
	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	
3	560,58415	0,00002					
4	793,11706	0,00017					
5	1025,53063	0,00079					
6	1257,78761	0,00239	0,00478	517,89387	0,00004		
7	1489,85078	0,00555	0,01110	750,82517	0,00032		
8	1721,68292	0,01053	0,02106	983,65899	0,00122		
9	1953,24680	0,01709	0,03418	1216,35811	0,00316	471,42003	0,00002
10	2184,50519	0,02436	0,04872	1448,88530	0,00628	705,08246	0,00012
11	2415,42087	0,03106	0,06212	1681,20333	0,01030		
12	2645,95661	0,03591	0,07182	1913,27499	0,01448		
13	2876,07517	0,03803	0,07606	2145,06303	0,01796		
14	3105,73935	0,03719	0,07438	2376,53023	0,01996		
15	3334,91191	0,03378	0,06756	2607,63938	0,02020		
16	3563,55561	0,02864	0,05728	2838,35323	0,01876		
17	3791,63325	0,02275	0,04550	3068,63457	0,01612		
18	4019,10758	0,01700	0,03400	3298,44616	0,01290		
19	4245,94139	0,01197	0,02394	3527,75078	0,00966		
20	4472,09744	0,00797	0,01594	3756,51121	0,00678		
21	4697,53851	0,00503	0,01006	3984,69022	0,00448		
22	4922,22738	0,00301	0,00602	4212,25058	0,00280		
23	5146,12681	0,00171	0,00342	4439,15506	0,00166		
24	5369,19958	0,00092	0,00184	4665,36644	0,00092		
25	5591,40847	0,00048	0,00096	4890,84749	0,00050		
26	5812,71624	0,00023	0,00046	5115,56098	0,00026		
27	6033,08567	0,00011	0,00022	5339,46969	0,00012		

Таблица 6

Коэффициент поглощения α_ν и частоты запрещенных переходов $J \rightarrow J, K \rightarrow K + 3$								
J	$K = 0$		$K = 3$		$K = 6$		$K = 9$	
	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	Частота, ν	$\alpha_\nu \cdot 10^3$
2	369,79619	0,00000						
3	369,59586	0,00001						
4	369,32874	0,00005						
5	368,99484	0,00013	1109,22247	0,00000				
6	368,59417	0,00025	1108,02045	0,00027				
7	368,12672	0,00042	1106,61809	0,00092				
8	367,59248	0,00061	1105,01539	0,00192	1849,15211	0,00000		
9	366,99147	0,00078	1103,21235	0,00306	1846,14705	0,00060		
10	366,32368	0,00090	1101,20898	0,00410	1842,80809	0,00177		
11	365,58911	0,00095	1099,00527	0,00481	1839,13524	0,00315	2590,45491	0,00000
12	364,78776	0,00093	1096,60122	0,00508	1835,12849	0,00432	2584,84546	0,00045
13	363,91963	0,00085	1093,99683	0,00491	1830,78785	0,00499	2578,76856	0,00117
14	362,98472	0,00072	1091,19211	0,00438	1826,11331	0,00506	2572,22421	0,00182
15	361,98304	0,00058	1088,18705	0,00364	1821,10488	0,00464	2565,21240	0,00219
16	360,91457	0,00044	1084,98165	0,00283	1815,76255	0,00390	2557,73314	0,00222
17	359,77933	0,00031	1081,57592	0,00208	1810,08633	0,00303	2549,78643	0,00199
18	358,57730	0,00021	1077,96985	0,00143	1804,07621	0,00220	2541,37226	0,00161
19	357,30850	0,00014	1074,16344	0,00094	1797,73219	0,00150	2532,49064	0,00119

Таблица 7

Коэффициент поглощения α_ν и частоты разрешенных переходов $J \rightarrow J + 1, K \rightarrow K$										
K	$J = 15$	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	$J = 12$	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	$J = 9$	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	$J = 6$	$\alpha_\nu \cdot 10^3$	$J = 3$	$\alpha_\nu \cdot 10^3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	3696,89519	0,17294	3010,74450	0,74100	2320,23833	1,65557	1626,38180	1,79742	930,18001	0,70063
1	3695,70799	0,08899	3009,77990	0,37859	2319,49633	0,84253	1625,86240	0,91261	929,88321	0,35528
2	3692,14639	0,09664	3006,88610	0,40297	2317,27033	0,88678	1624,30420	0,95422	928,99281	0,37010
3	3686,21039	0,21932	3002,06310	0,88775	2313,56033	1,92077	1621,70720	2,04611	927,50881	0,78909
4	3677,89999	0,12832	2995,31090	0,50139	2308,36633	1,06266	1618,07140	1,11798		
5	3667,21519	0,15273	2986,62950	0,57504	2301,68833	1,19180	1613,39680	1,23672		
6	3654,15599	0,36542	2976,01890	1,32678	2293,52633	2,68856	1607,68340	2,75082		
7	3638,72239	0,21758	2963,47910	0,76372	2283,88034	1,51449				
8	3620,91439	0,25613	2949,01010	0,87190	2272,75034	1,69459				

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9	3600,73199	0,59319	2932,61190	1,96490	2260,13634	3,74953				
10	3578,17519	0,33674	2914,28450	1,08893						
11	3553,24400	0,37411	2894,02791	1,18445						
12	3525,93840	0,81240	2871,84211	2,52468						
13	3496,25840	0,43077								
14	3464,20400	0,44606								
15	3429,77520	0,90198								

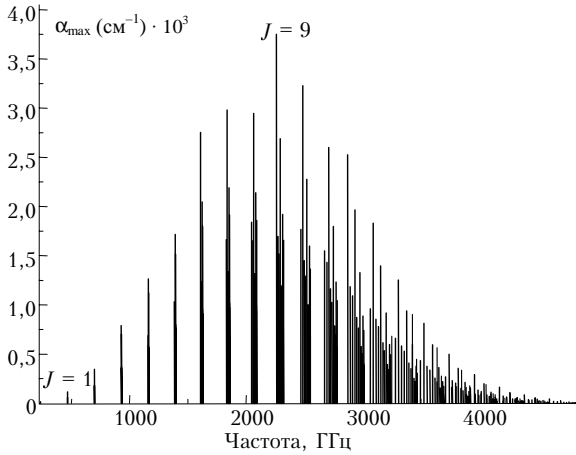


Рис. 4. Коэффициент поглощения CH_3D разрешенных переходов $J - J + 1, K - K$

состояниях. Для того чтобы найти величину J наиболее сильного $J \rightarrow J + 1$ перехода, необходимо продифференцировать α_{max} по J в уравнениях (29) или (34), положить производную равной нулю и решить уравнение относительно J . Следующий результат получен в [1]:

$$J_{\text{опт}} \text{ (для наиболее сильных линий)} \approx \approx 5,5 \left(\frac{T(\text{К})}{B(\text{ГГц})} \right)^{1/2}. \quad (35)$$

Имея полученное $J_{\text{опт}}$, можно легко найти оптимальную частотную область для детектирования спектра поглощения молекулы из соотношения

$$\nu_{\text{опт}} \text{ (для наиболее сильных линий)} \approx 2B (J_{\text{опт}} + 1) = 2B + 11 (BT)^{1/2}. \quad (36)$$

Оценки α_{max} по формуле (35) и результаты расчетов α_{max} по (29) дают одну и ту же величину для $J_{\text{опт}}$, она равна примерно 9 для CH_3D при $T = 300 \text{ К}$ в соответствии с оценками по (35).

Как видно из табл. 3 – 6 и рис. 2 – 5, в области низких частот $\sim 400 \text{ ГГц}$ интенсивность запрещенных переходов на два порядка меньше интенсивности разрешенных переходов; из табл. 4 и 7 и рис. 2 и 4 следует, что в области $\sim 3000\text{--}4000 \text{ ГГц}$ интенсивности запрещенных переходов примерно на порядок меньше разрешенных, а в области $\sim 5000\text{--}6000 \text{ ГГц}$ интенсивности запрещенных и разрешенных переходов могут быть сравнимы по величине. Последний результат иллюстрируется на рис. 5. К аналогичному заключению можно прийти и в случае дейтерометанов, и вообще для большинства дейтерозамещенных разновидностей

неполярных молекул. Однако в высокочастотной ($> 4000 \text{ ГГц}$) области могут ожидать колебательно-вращательные переходы горячих полос поглощения,

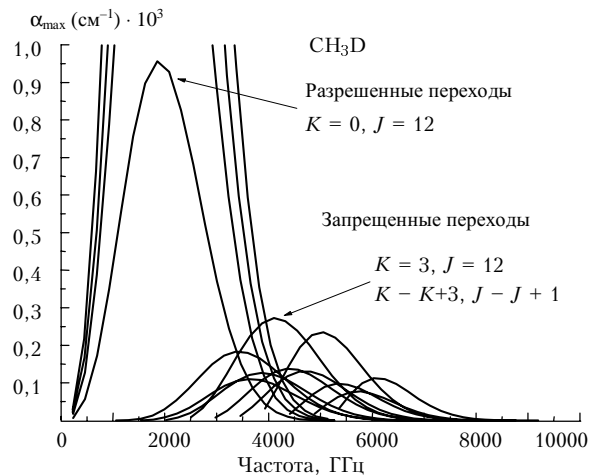


Рис. 5. Коэффициент поглощения разрешенных и запрещенных переходов в области $4000\text{--}6000 \text{ ГГц}$

но эти два типа переходов будут различаться правилами отбора, различной зависимостью интенсивностей от температуры и от квантовых чисел J и k .

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Л.Н. Синице, д.ф.-м.н. А.Д. Быкову и Б.А. Воронину за внимание, поддержку и полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Научной школы чл.-кор. РАН С.Д. Творогова «Оптическая спектроскопия молекул и радиационные процессы в атмосфере», Совета по грантам президента РФ для поддержки научных школ, грант № 00-15-98589; РФФИ (грант № 99-03-33210); Миннауки (контракт № 108-59(00)-П).

1. Gordy W., Cook R.L. Microwave molecular Spectra. Second Ed. Interscience Publ. N.Y., 1984. 728 p.
2. Modern Aspects of Microwave Spectroscopy / Ed. G.W. Chantry. Academic Press, 1979. 380 p.
3. Oka T. Forbidden rotational transitions in molecules // Molecular Spectroscopy: Modern Research / Eds. K.N. Rao, C.W. Mathews. Academic Press, 1976. P. 222.
4. Алиев М.Р. Запрещенные вращательные переходы в молекулах // УФН. 1976. Т. 119. С. 557.
5. Papoušek D. Forbidden transitions in molecular vibrational-rotational spectroscopy // Collect. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. P. 2555–2630.
6. Aliiev M.R., Mikhaylov V.M. Forbidden rotational spectra of axially symmetric polar molecules // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 49. P. 18–26.
7. Михайлов В.М. Запрещенные колебательно-вращательные переходы в молекулах: Автореф. канд. ... физ.-мат. наук. М., 1980. 182 с.

8. *Watson J.K.G., Takami V., Oka T.* Rotational dependence of the dipole moment of CH₃D // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 12. P. 5376–5380.
9. *Ozier I., Ho W., Birnbaum G.* Pure rotational spectrum and electric dipole moment of CH₃D // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 4873.
10. *Михайлов В.М.* Дипольные моменты вращательных и колебательно-вращательных переходов в линейных молекулах: функция дипольного момента сероокиси углерода // *Микроволновая спектроскопия и ее применения.* М.: НСС, 1985. С. 235–328.
11. *Михайлов В.М., Алиев М.Р.* О чисто вращательных спектрах поглощения неполярных молекул в вырожденных колебательных состояниях // *Оптика и спектроскопия.* 1979. Т. 47. С. 1012.
12. *Михайлов В.М.* Схемы упорядочения (группировки) колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14. № 1. С. 20–33.
13. *Михайлов В.М., Смирнов М.А.* Анализ центробежных дипольных моментов высших порядков молекулы метана // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90. № 1. С. 33–35.
14. *Aliiev M.R., Watson J.K.G.* Higher order effects in the vibration-rotation spectra of semirigid molecules // *Molecular Spectroscopy: Modern Research.* V. 3. N.-Y.: Academic Press, 1985. P. 2–67.
15. *Watson J.K.G.* The symmetry condition for a first order Stark effect // *J. Mol. Spectrosc.* 1974. V. 50. P. 281.
16. *Oka T., Shimizu F.O., Shimizu T., Watson J.K.G.* Possible rotational equilibrium of interstellar ammonia by radiative $\Delta k = \pm 3$ transitions // *Astrophys. J.* 1971. V. 165. P. 215–219.
17. *Гавва С.П., Михайлов В.М.* Теоретическое определение функции дипольного момента и дипольных моментов колебательно-вращательных переходов молекулы метана // *Спектроскопия высокого разрешения малых молекул.* М.: НСС, 1988. С. 148–195.
18. *Kivelson D., Wilson E.B.Jr.* Approximate treatment of the effect of centrifugal distortion on the rotational energy levels of asymmetric rotor molecules // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. P. 1575.
19. *Вильсон Е., Делуис Дж., Кросс П.* Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960. 350 с.
20. *Алиев М.Р., Алексанян В.Т.* Влияние центробежного растяжения второго и четвертого порядков на вращательные уровни энергии молекул типа симметричного волчка // *Оптика и спектроскопия.* 1968. Т. 24. С. 388.
21. *Сивин С.* Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. 488 с.
22. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул ФМЛ. М.: Наука, 1970. 559 с.
23. *Wofsy S.C., Klemperer W.K., Muentzer J.C.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 4005.
24. *Olson W.B.* Infrared spectrum of CH₃D. Ground state constants and perturbation allowed transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. V. 43. P. 190.

V.M. Mikhailov, S.S. Voronina, A.M. Pshenichnikov. **Computed «forbidden» rotational spectrum of CH₃D.**

The rotational dependences of the dipole moment of CH₃D derived from Stark measurements and from the intensities of R-branch rotational lines are obtained:

$$\mu_r(J, k) = \pm \{5.655 + 0.0588 k^2 - 0.00932 (J + 1)^2\} \cdot 10^{-3} \text{ D};$$

$$\mu_{St}(J, k) = \pm \{5.655 + 0.0588 k^2 - 0.0390 J(J + 1)\} \cdot 10^{-3} \text{ D}.$$

The peak absorption coefficients of rotational lines of CH₃D have been calculated. It is shown that in the region (~400 GHz) the intensities of the strongest lines of forbidden transitions are of order 10⁻² of the intensities of allowed transitions, but in the high frequency region (~4000 GHz) the ratio of intensities of forbidden and allowed transitions is 1/10. In the region ~6000 GHz some of calculated forbidden transitions of CH₃D are stronger than the allowed transitions in the same region.