ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМ. А.М. ПРОХОРОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИОФ РАН)

На правах рукописи chipuger

Кузнецов Сергей Михайлович

# Исследование деградации поливинилхлорида

# методом спектроскопии

# комбинационного рассеяния света

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Сагитова Елена Александровна

Москва, 2022

# Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	19
1.1. Алканы	19
1.2. Поливинилхлорид	27
1.2.1. Структурные особенности поливинилхлорида	27
1.2.2. Особенности спектров КР поливинилхлорида	
Глава 2. Результаты исследования нормальных и развет	звлённых
алканов	
2.1. Описание экспериментов	39
2.1.1. Описание образцов	39
2.1.2. Методика эксперимента	40
2.1.3. Квантово-химическое моделирование	
2.2. Структура и спектры КР <i>н</i> -октадекана С <sub>18</sub> Н <sub>38</sub>	47
2.3. Структура и спектры КР <i>н</i> -гексана С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub>	55
2.4. Результаты исследования разветвлённых алканов	68
2.5. Основные результаты исследования алканов	77
Глава 3. Результаты исследования поливинилхлорида	79
3.1. Описание экспериментов	79
3.1.1. Описание образцов	79
3.1.2. Методика эксперимента	
3.1.3. Квантово-химическое моделирование	
3.2. Вывод аналитической зависимости между частотой в	алентных
колебаний С=С связей и длиной полиена	
3.3. Результаты исследования полиенов	
3.3.1. Анализ рассчитанных спектров КР <i>транс</i> -изомеров пол	иенов 90
3.3.2. Влияние изомерии на спектры КР полиенов	
3.3.3. Влияние концевых групп на спектры КР полиенов	99
3.4. Анализ экспериментальных спектров КР поливинилхлорид 2	(a 103

3.5.	Анализ	процесса	образовани	я полиенс	ОВ ПО	спектрам	КР
деградир	ованного	• ПВХ		••••••			. 117
3.6.	Основн	ные резу	ультаты и	сследовани	я де	градирован	ного
поливин	илхлорид	a		••••••			120
Заклю	чение	•••••		•••••		••••••	122
Благод	царности	•••••		••••••		•••••	124
Списо	к литера:	гуры		••••••		•••••	125
Прило	жение А.	•••••		••••••	••••••	••••••	. 139

# Список сокращений и условных обозначений

КР – комбинационное рассеяние

ПВХ – поливинилхлорид

ПЗС – прибор с зарядовой связью

ТГФ – тетрагидрофуран

ТФП – теория функционала плотности

УФ – ультрафиолетовый

УФ-Вид – ультрафиолетовый видимый

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

С-С – одинарные углерод-углеродные связи

С=С – двойные углерод-углеродные связи

*Т – транс*-конформер

*G*-*гош*-конформер

*G*<sup>+</sup> – *гош*-конформер, крайние С–С связи в котором повёрнуты относительно друг друга в сторону по часовой стрелке, если смотреть вдоль его центральной связи

*G<sup>-</sup> – гош*-конформер, крайние С–С связи в котором повёрнуты относительно друг друга в сторону против часовой стрелки, если смотреть вдоль его центральной связи

PBE – функционал плотности Perdew-Burke-Ernzerhof

mPBE – модифицированный функционал плотности Perdew-Burke-Ernzerhof

PBE0 – функционал плотности Perdew-Burke-Ernzerhof-0

OLYP – оптимизированный функционал плотности Lee-Yang-Parr

BLYP – функционал плотности Becke-Lee-Yang-Parr

B3LYP – 3-параметрический функционал плотности Becke-Lee-Yang-Parr

## Введение

#### Актуальность темы исследования

ПВХ по объёму производства занимает третье место среди пластиков, а функциональные материалы на его основе применяются почти во всех сферах жизни человека, начиная с упаковки товаров и заканчивая применением в медицине и авиационной промышленности. Например, ПВХ используется в качестве изолирующих покрытий для электрических кабелей, полимерной матрицы для оптических сенсоров [1–5]. Также этот материал является потенциально интересным сырьём для производства наноалмазов [6].

Под воздействием повышенной температуры, химически агрессивных сред или УФ излучения в макромолекулах ПВХ между атомами углерода возникают сопряжённые двойные связи  $(-C=C-)_n$ . Это приводит к образованию в полимерной цепи полиенов, которые даже при малом содержании способны сильно изменять механические, электрические, оптические и другие свойства ПВХ.

С одной стороны, целенаправленное изменение структуры ПВХ позволяет управлять его свойствами. С другой стороны, ПВХ обладает повышенной способностью к деструкции, а его использование в важных сферах жизнедеятельности человека требует от материала наличия высокого качества и сохранения эксплуатационных свойств в течение длительного времени. Один из наиболее распространённых методов практического определения степени деструкции ПВХ состоит в анализе изменения цвета материала, что является очень грубой оценкой изменения структуры и свойств материала. Ввиду этого, актуальным является развитие более информативных и более точных методов определения структуры, в том числе диагностики наличия и распределения по длине полиенов в цепях ПВХ как на этапе производства изделий, так и в процессе эксплуатации.

Спектроскопия КР является уникальным методом изучения структуры ПВХ. Полиены, содержащие от 9 до 26 сопряжённых С=С связей, поглощают электромагнитное излучение видимого диапазона, И можно ИХ КР [7]. При записи КР с диагностировать по спектрам спектров использованием любой длины волны возбуждающего излучения из видимого диапазона энергия падающих квантов света становится сравнимой с энергией электронных переходов и происходит резонансное усиление интенсивности КР. Благодаря этому становится возможным зарегистрировать присутствие полиенов в экстремально малых концентрациях до 0,0001% [7,8].

В результате воздействия на ПВХ в его спектре КР появляются две резонансно-усиленные полосы, относящиеся к валентным колебаниям сопряжённых одинарных С–С и двойных С=С углеродных связей полиенов, положения максимумов которых зависит от количества С=С связей.

Спектры КР ПВХ наиболее активно исследовались, в основном, в 70-х – 90-х годах прошлого века на оборудовании и с помощью методов, доступных в то время [9,10]. Тем не менее, существует необходимость дальнейшего развития КР-методов анализа структуры ПВХ. В свете темы данной диссертации это связано с тем, что до сегодняшнего дня не проводились исследования зависимости частоты валентного колебания сопряжённых одинарных С-С связей в полиенах от длины полиена. Также при оценке распределения полиенов по длинам необходимо брать в расчёт профиль спектральных полос, относящихся к колебаниям С-С и С=С связей [11,12]. Однако подавляющее число исследований деградированного ПВХ ограничиваются только анализом положений максимумов этих полос.

Кроме того, в настоящее время, благодаря появлению компактных твердотельных Nd:YAG и полупроводниковых лазеров, всё более популярным становится использование для возбуждения спектров КР излучения с длиной волны 532,0 нм. Использование источников возбуждающего излучения с длинами волн из видимого диапазона при записи спектров КР деградированного ПВХ позволяет целиком описать распределение полиенов

по длинам, однако излучение с этой длиной волны ранее не применялось для этой цели.

Стоит отметить, что работ по исследованию изменений в структуре ПВХ при химической деструкции и УФ облучении не было найдено. Хотя можно предположить, что эти изменения аналогичны изменениям, происходящим при термодеструкции. Но этот вопрос также нуждается в специальном исследовании.

Таким образом, с точки зрения фундаментальной науки можно назвать актуальной задачу использования методов спектроскопии КР для установления связей между структурными изменениями в ПВХ, подвергнутом различным видам деструкции, и изменениями в его спектрах КР.

Исследование спектров КР нормальных (*н*-алканов) и разветвлённых алканов ( $C_nH_{2n+2}$ ) интересно не только с точки зрения получения данных о широко используемых в промышленности разветвлённых алканах, но и даёт ценную информацию для детального анализа структуры и свойств ряда других органических веществ, содержащих алкильные цепи: алкиламмониевых солей, жирных кислот, спиртов, липидов и т.д. С точки зрения данной диссертационной работы, привлечение данных о спектрах КР *н*-алканов представляет значительный интерес, поскольку они являются хорошо изученными соединениями, а их колебательные спектры могут быть использованы для подбора функционала плотности и базиса волновых функций для квантово-химических расчётов спектров КР молекул, содержащих в своей структуре углеводородные цепи.

Разветвлённые алканы 5-метилундекан ( $C_{12}H_{26}$ ) и 7-метилпентадекан ( $C_{16}H_{34}$ ) имеют большой потенциал практического использования, например, при производстве морозостойких машинных масел. В частности, изучение их структуры и спектров КР является актуальным для контроля качества масел, однако данные о спектрах КР этих новых соединений в настоящее время отсутствуют.

## Цели и задачи диссертационной работы

Целями данного диссертационного исследования являются установление связей между молекулярной структурой образцов деградированного ПВХ и алканов и их спектрами КР, а также количественный анализ структуры исследуемых веществ по их спектрам КР.

Для достижения целей работы были поставлены следующие задачи:

- отнесение в спектрах КР алканов полос, соответствующих валентным колебаниям С–С связей, к колебаниям молекул в различных конформациях;
- получение методом спектроскопии КР новой информации о структуре практически важных разветвленных алканов: 5-метилундекана и 7-метилпентадекана;
- исследование спектров КР деградированного ПВХ при возбуждении спектров излучением с длиной волны 532,0 нм, которая широко используется в современных спектрометрах КР;
- проведение экспериментальных исследований профиля полосы, соответствующей валентным колебания C=C связей в деградированном ПВХ, и определение длины полиенов, дающих вклад в эту полосу при различных длинах волн возбуждающего излучения;
- 5. исследование влияния изомерного состава и структуры концевых групп полиенов на частоты валентных колебаний С–С и С=С связей.

## Научная новизна работы

Для деградированного ПВХ:

 впервые предложена функциональная зависимость, позволяющая определить длину полиенов по положению максимума полосы КР, соответствующей валентным колебаниям С–С связей;  впервые проведено экспериментальное исследование профиля полосы КР, отвечающей валентным колебаниям С=С связей, и определены длины полиеновых последовательностей, колебания которых дают вклад в эту полосу, что расширило знания о распределении полиенов по длинам в деградированном ПВХ.

Для разветвлённых алканов (5-метилундекана и 7-метилпентадекана):

 зарегистрирован и впервые объяснён эффект расщепления полосы КР, соответствующей валентным колебаниям С–С связей. Анализ этого расщепления позволяет различать конформации молекул исследованных веществ по их спектрам КР и отличать эти вещества от их изомеров.

## <u>Теоретическая и практическая значимость работы</u>

Полученные в работе результаты могут быть использованы для анализа конформационного и изомерного состава веществ, содержащих алкильные группы, а также для установления распределения по длинам полиенов в материалах на основе ПВХ.

Результаты, полученные при исследовании спектров КР деградированного ПВХ, могут быть использованы для неразрушающего анализа качества и оценки степени деградации материалов на основе ПВХ, включая полимерные нанокомпозиты и полимер-полимерные смеси.

Данные, полученные для 5-метилундекана и 7-метилпентадекана, могут быть использованы для разработки новых методов синтеза морозостойких машинных масел.

#### Методы исследования

Основные результаты работы были получены с использованием двух взаимодополняющих подходов: экспериментального исследования методом спектроскопии КР и квантово-химического моделирования структур и спектров КР.

Экспериментальная часть работы включала в себя изготовление образцов термо- и УФ-деградированного ПВХ, регистрацию спектров поглощения, регистрацию спектров КР ПВХ и нормальных и разветвлённых алканов при различных длинах волн возбуждающего излучения (488,0 – 785,0 нм).

Квантово-химические расчёты являются полезным и дополняющим эксперимент методом исследования структуры и спектров органических молекул. Помимо оптимизации геометрии молекул и расчётов их теоретических спектров КР, этот метод позволяет визуализировать колебания молекул и однозначно отнести их к полосам экспериментальных спектров КР.

Квантово-химические вычисления, включающие в себя оптимизацию геометрических параметров молекул (длин связей, валентных и торсионных углов) и расчёты спектров КР (частот, сечений рассеяния, деполяризационных отношений), были основаны на методе функционала плотности. Они некоммерческой «Природа [13,14]. проводились В программе 6» Предварительно было выполнено исследование по подбору функционала базиса волновых функций. При подборе комбинации плотности и функционала и базиса были использованы 6 стандартных функционалов (РВЕ, PBE0, mPBE, OLYP, BLYP, B3LYP) [15-20] и 2 встроенных базисных набора функций гауссова типа, различающихся числом базисных функций, используемых для атомов каждого химического элемента (3Z и 4Z) [13,14,21]. В расчётах каждая молекула считалась изолированной, то есть межмолекулярные взаимодействия не учитывались. В эксперименте это приближение соответствует её нахождению в газовой фазе, но при моделировании спектров оно может быть использовано и в других случаях,

если межмолекулярные взаимодействия не велики по сравнению с внутримолекулярными. О качестве расчётов судили по степени соответствия расчётных и экспериментальных спектров нормальных алканов (жидкого *н*гексана и кристаллического порошка *н*-октадекана). Выбор соответствия экспериментальных и теоретических спектров КР в диапазоне 400 – 1400 см<sup>-1</sup> в качестве критерия оценки корректного подбора функционала и базиса связан с тем, что при анализе спектров *н*-алканов в этом диапазоне можно пренебречь влиянием различных видов ангармонического взаимодействия, резонанса Ферми, межмолекулярного взаимодействия и т.д. [22], которые не учитывались в проводимых вычислениях. Установлено, что наилучшее согласие расчётных и экспериментальных спектров обеспечивает комбинация негибридного функционала OLYP и расширенного базиса 4Z. Для спектров в диапазоне 400 – 1400 см<sup>-1</sup> разница между расчётными и экспериментальными частотами в этом случае составила в среднем 5 см<sup>-1</sup>.

При помощи этой комбинации функционала и базиса были рассчитаны спектры КР следующих соединений:

- 27 конформаций молекул *н*-гексана С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>;
- полностью *транс*-конформация *н*-октадекана С<sub>18</sub>H<sub>38</sub>;
- 21 конформация молекулы 5-метилундекана C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>;
- 6 конформаций молекулы 7-метилпентадекана C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>;
- 30 полиеновых последовательностей H(–CH=CH–)<sub>n</sub>H в *транс*-конформации, содержащих *n* = 3 30, 35 и 40 двойных углеродных связей;
- 18 полиеновых последовательностей CH<sub>3</sub>(-CH=CH-)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> в *транс*-конформации, содержащих n = 3 20 двойных углеродных связей;
- все *цис*-изомеры полиенов H(–CH=CH–)<sub>n</sub>H с одной *цис*-связью, содержащие *n* = 9, 10, 11, 15 и 24 двойные углеродные связи;
- 17 модельных молекул деградированного ПВХ.

#### Положения, выносимые на защиту

1. При возбуждении комбинационного спектров рассеяния деградированного поливинилхлорида излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}}$  в полосу, отвечающую валентным колебаниям двойных углерод-углеродных связей, вносят вклад только колебания полиенов с количеством (n) сопряжённых двойных углеродуглеродных связей в диапазоне, соответствующем  $\lambda_{\text{возб}}$ . Для фото- и термодеградированных образцов поливинилхлорида, изученных в данной работе, при анализе профиля полосы, относящейся к валентным колебаниям двойных углерод-углеродных связей, были получены следующие оценки *n* для полиенов, колебания которых вносят вклад в эту полосу:

$$n = 11 - 18 \ (\lambda_{возб} = 488,0 \text{ нм}),$$

$$n = 13 - 20 \; (\lambda_{возб} = 514,5 \; нм),$$

$$n = 15 - 25$$
 ( $\lambda_{возб} = 532,0$  нм),

n = 24 ( $\lambda_{возб} = 647, 1$  нм).

- 2. Частота валентных колебаний одинарных углерод-углеродных связей в полиеновых последовательностях определяется количеством сопряжённых двойных углерод-углеродных связей и положением *цис*-связи в полиеновых последовательностях. Наличие *цис*-связи в полиеновых последовательностях приводит к сдвигу полос, относящихся к валентным колебаниям одинарных углеродуглеродных связей, в высокочастотную область в спектрах комбинационного рассеяния относительно положения этих полос в случае *транс*-изомеров полиеновых последовательностей.
- Частота валентных колебаний двойных углерод-углеродных связей в полиеновых последовательностях определяется количеством сопряжённых двойных углерод-углеродных связей. Для полиеновых

последовательностей, содержащих 9 и более сопряжённых двойных углерод-углеродных связей, влиянием на частоту валентных колебаний двойных углерод-углеродных связей наличия в качестве концевых групп атактических последовательностей мономеров винилхлорида (-[-CH<sub>2</sub>-CHCl-]<sub>m</sub>H), а также наличия *цис*-связи в полиеновых последовательностях можно пренебречь по сравнению с влиянием количества сопряжённых двойных углерод-углеродных связей. Таким образом, при расчётах спектров комбинационного рассеяния полиенов, образующихся В деградированном атактическом поливинилхлориде, можно ограничиться рассмотрением транс-изомеров полиенов.

4. При комнатной температуре в жидких разветвлённых алканах 5-метилундекане и 7-метилпентадекане наиболее энергетически выгодными являются конформация молекул с полностью вытянутой цепью и две конформации, для которых характерно наличие в цепи молекулы двух участков разной длины в *транс*-конформации. Спектры комбинационного рассеяния молекул в двух последних конформациях идентичны И отличаются от спектра комбинационного рассеяния молекулы в вытянутой конформации наличием расщепления полосы, соответствующей валентным колебаний одинарных углерод-углеродных связей.

## Апробация результатов

Материалы, изложенные в диссертации, представлялись в 16 докладах на всероссийских и международных научных конференциях, из них 9 докладов были представлены лично автором диссертации. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в базы цитирования Web of Science Core Collection и Scopus и имеющих высокий квартиль (Q1 – 3 работы, Q4 – 2 работы).

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ): проектом 19-02-00931 А и проектом 19-32-90209 Аспиранты.

### Публикации по теме диссертации

### Статьи, индексируемые в Web of Science Core Collection:

- Kuznetsov S.M., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Mendeleev D.I., Donfack P., Materny A. Raman spectroscopic detection of polyene-length distribution for high-sensitivity monitoring of photo- and thermal degradation of polyvinylchloride. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2021. – V. 252. – Art.№. 119494. P. 1-8.
- Novikov V.S., Kuzmin V.V., Kuznetsov S.M., Darvin M.E., Lademann J., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y. DFT study of Raman spectra of polyenes and β-carotene: Dependence on length of polyene chain and isomer type. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2021. – V. 255. – Art.№. 119668. P. 1-14.
- Новиков В.С., Кузнецов С.М., Кузьмин В.В., Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Дарвин М.Е., Ладеманн Ю., Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю. Анализ природных и синтетических соединений, содержащих полиеновые цепи, методом спектроскопии комбинационного рассеяния.
   // Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки. 2021. V. 500, N. 1. Р. 26-33.
- Kuznetsov S.M., Iablochnikova M.S., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Ustynyuk L.Y., Ivchenko P. V., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Nifant'ev I.E. Raman Spectroscopy Study of Structurally Uniform Hydrogenated Oligomers of α-Olefins. // Polymers. – 2020. – V. 12, N. 9. – Art.№. 2153. P. 1-20.

 Kuznetsov S.M., Novikov V.S., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Glikin A.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P. Raman spectra of n -pentane, n -hexane, and n -octadecane: experimental and density functional theory (DFT) study. // Laser Phys. – 2019. – V. 29, N. 8. – Art.№. 085701. P. 1-15.

### Тезисы докладов:

- Кузнецов С.М., Сагитова Е.А., Прохоров К.А. Конформационная изомерия и спектры КР гексана и октадекана: квантово-химическое моделирование и эксперимент // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXII Международная молодежная научная школа: сб. статей. – 2018. – С. 87-90. Устный доклад, личное представление.
- Кузнецов С.М. Квантово-химическое моделирование спектров комбинационного рассеяния света стабильных конформаций гексана (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) и октадекана (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>) в программе «Природа 6» // Тезисы докладов Школы-конференции молодых ученых ИОФРАН «Прохоровские недели». 2018. С. 52-54. Устный доклад, личное представление.
- B.C. 3. Кузнецов **C.M.**, Новиков Исследование структуры фотодеструкции, поливинилхлорида, подвергнутого методом спектроскопии комбинационного рассеяния света: эксперимент и квантово-химические расчёты // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019». - 2019. - С. 889-901. Устный доклад, личное представление.
- Новиков В.С., Кузнецов С.М. Моделирование спектров комбинационного рассеяния нормальных алканов и каротиноидов методом функционала плотности // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019». – 2019. – С. 919-921. Устный доклад, соавтор.

- 5. Кузнецов С.М., Сагитова Е.А., Прохоров К.А., Менделеев Д.И. Исследование фотодеструкции поливинилхлорида методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Современные проблемы физики и технологий. VIII-я Международная молодёжная научная школа-конференция. Сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 245-246. Стендовый доклад, личное представление.
- Новиков В.С., Кузнецов С.М., Дарвин М.Е., Николаева Г.Ю. Квантовохимическое моделирование спектров комбинационного рассеяния каротиноидов // Современные проблемы физики и технологий. VIII-я Международная молодёжная научная школа-конференция: Сборник тезисов докладов. – 2019. – С. 267-268. Устный доклад, соавтор.
- Novikov V.S., Kuznetsov S.M., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Yu., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Yu., Lademann J., Darvin M.E. DFT Study of Raman Spectra of Carotenoids // XVth International Conference on Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. – 2019. – Р. 137. Стендовый доклад, соавтор.
- Кузнецов С.М. Валентные колебания полиенов в облучённом ПВХ: эксперимент и квантово-химическое моделирование // Школа молодых учёных «Прохоровские чтения». Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Тезисы докладов. – 2019. – С. 41-43. Устный доклад, личное представление.
- 9. Кузнецов С.М., Новиков В.С. Анализ валентных колебаний углеродуглеродных связей в молекулах, содержащих полиеновые цепочки: эксперимент и квантово-химические расчёты [Электронный ресурс] // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020»: [сайт]. [2020] URL: <u>https://lomonosovmsu.ru/archive/Lomonosov\_2020</u> (дата обращения: 12.05.2022). Устный доклад, личное представление.
- 10.Prokhorov K.A., Novikov V.S., **Kuznetsov S.M.**, Ustynyuk L.Yu., Darvin M.E., Lademann J., Sagitova E.A., Nikolaeva G.Yu. Raman diagnostics of

carotenoids: experiment and DFT computation // VII Троицкая конференция с международным участием «Медицинская физика» (ТКМФ-7). Сборник тезисов. – 2020. – С. 14-15. Устный доклад, соавтор.

- 11.Кузнецов С.М. Определение длины полиенов в деградированном поливинилхлориде по спектрам комбинационного рассеяния света // Конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Тезисы докладов. – 2020. – С. 39-41. Устный доклад, личное представление.
- 12. Яблочникова М.С., Кузнецов С.М. Конформационный состав и спектры комбинационного рассеяния света гидрированного димера октена-1 // Конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Тезисы докладов. 2020. С. 53-55. Устный доклад, соавтор.
- 13.Кузнецов С.М. Эволюция спектров комбинационного рассеяния поливинилхлорида, подвергнутого фото- и термовоздействиям // Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели. Тезисы докладов. – 2021. – С. 36-38. Устный доклад, личное представление.
- 14. Kuznetsov S.M., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Donfack P., Materny A. Raman signatures of conjugated carbon bond stretching vibrations in polyenes: combined DFT and experimental study // The 23nd Annual Conference Saratov Fall Meeting 2019: XXIII International School For Junior Scientists And Students On Optics, Laser Physics & Biophotonics. Book of abstracts. – 2019. Устный доклад, личное представление.
- 15.Novikov V.S., **Kuznetsov S.M.** DFT analysis of the structure and Raman spectra of carotenoid isomers // The 23nd Annual Conference Saratov Fall Meeting 2019: XXIII International School For Junior Scientists And Students On Optics, Laser Physics & Biophotonics. Book of abstracts. 2019. Устный доклад, соавтор.
- 16.Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Кузьмин В.В., Устынюк Л.Ю., Николаева Г.Ю., Новиков В.С., Кузнецов С.М. Определение структурных особенностей полимеров методами КР спектроскопии. // Восьмая Всероссийская Каргинская Конференция. Полимеры в стратегии

научно-технического развития РФ. «Полимеры — 2020». Тезисы докладов. – 2020. Устный доклад, соавтор.

### <u>Личный вклад автора</u>

Все основные результаты диссертации были получены лично автором или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования методом спектроскопии КР, обработка и интерпретация полученных результатов, а также квантово-химические расчёты проведены автором лично. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, планировании экспериментальных исследований, результаты которых представлены в данной диссертации, в подготовке материалов публикаций, регистрации спектров УФ поглощения. Доклады на конференциях были сделаны лично автором либо в соавторстве при непосредственном участии автора.

### Структура и объём диссертации

Диссертация включает список сокращений и условных обозначений, введение, обзор литературы, две главы, посвящённые описанию и обсуждению результатов, заключение, благодарности, список цитируемой литературы и приложение. Общий объём диссертации составляет 206 страниц, включая 29 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 109 источников.

## Глава 1. Обзор литературы

В этой главе рассмотрены наиболее важные с точки зрения темы диссертации литературные данные, касающиеся изучения взаимосвязи спектров комбинационного рассеяния (КР) и строения спектров комбинационного рассеяния (КР) и строения алканов, недеградированного и деградированного поливинилхлорида (ПВХ) и полиенов.

## 1.1. Алканы

Алканы (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>) находят широкое применение в различных областях индустрии. Эти вещества являются основными компонентами нефти и нефтепродуктов (топлива, смазочных материалов, растворителей, сырья для синтеза) [23,24]. В фармацевтике и парфюмерно-косметической промышленности алканы используются в качестве мазевых основ, в бумажноцеллюлозной промышленности — при пропитке различных материалов (дерева, бумаги, текстиля) для придания им гидрофобных свойств и т.д. [23–27]

С точки зрения строения алканы можно разделить на нормальные (*н*алканы) и разветвлённые. Молекула *н*-алкана представляет собой зигзаобразную углеводородную цепь с одинарными связями между атомами углерода. Молекулы разветвлённых алканов содержат две и более таких цепей. Далее в диссертации для обозначения углеводородной цепи в алканах и их производных будет использован термин *алкильная цепь*, чтобы отличить её от углеводородной цепи в полиенах и деградированным ПВХ.

К настоящему моменту *н*-алканы исследованы различными экспериментальными и теоретическими методами, включая спектроскопию комбинационного рассеяния света [25,28–36]. Исследование их спектров КР даёт ценную информацию для детального анализа структуры и свойств

различных органических веществ (алкиламмониевых солей, жирных кислот, спиртов, липидов и т.д.) [25,26,29,36,37].

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что положение полос в колебательных спектрах *н*-алканов определяется химическим и конформационным составом [25,27–35]. Для кристаллических и частично кристаллических *н*-алканов необходимо также учитывать межмолекулярное взаимодействие [28,29].

Под конформациями понимаются различные геометрические формы молекулы, отличающиеся пространственным расположением атомов в одной и той же классической структуре (зигзаге), причём взаимные переходы этих форм могут осуществляться только в результате вращения или изгиба связей, но не разрыва связей. Изменение конформации молекулы происходит под действием теплового движения или внешнего поля. Если цепь молекулы *н*-алкана содержит четыре и более атомов углерода, то её форма описывается с помощью *конформеров* – последовательностей, образуемых последовательностями из четырёх соседних атомов углерода [38].

На рисунке 1 показана структура различных конформеров. Когда связи между четырьмя атомами углерода образуют зигзаг, лежащий в одной плоскости, то такая последовательность называется *транс*-конформер (обозначается буквой T от английского «*trans*», рисунок 1 (А)). Если зигзаг неплоский (связи не лежат в одной плоскости) – то *гош*-конформер (G от английского «*gauche*», рисунок 1 (Б)). Помимо этого, если смотреть на *гош*-конформер вдоль его центральной связи, он может «заворачиваться» как в сторону по часовой стрелке (в таком случае он обозначается  $G^+$ ), так и против ( $G^-$ ) [38]. На рисунке 1 (В) для примера приведён пример молекулы *н*-алкана гексана С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>. Она состоит из трёх конформеров: *транс, гош* с минусом и *транс* – поэтому целиком конформацию этой молекулы можно описать как *TG*-*T*.



Рисунок 1. (А) Структура *транс*-конформера. (Б) Структура *гош*-конформеров. (В) Структура *TG*<sup>-</sup>*T* конформации молекулы *н*-гексана C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>.

Детальное отнесение полос КР *н*-алканов C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, основанное на расчётах валентного силового поля и на сравнении с экспериментальными ИКспектрами, было представлено в работе [39]. Интересно, что автор обнаружил ряд слабых полос в ИК-спектрах *н*-пентана и н-гексана, относящихся к их конформациям с двумя *гош*-связями.

На основе исследований эволюции спектров КР при изменении температуры и расчётов нормальных координат авторы работ [40,41] представили отнесение полос КР различных конформаций *н*-пентана и *н*-гексана и родственных дейтерированных соединений.

В работе [32] с помощью расчётов валентного силового поля были вычислены спектры ряда конформаций для жидких *н*-алканов  $C_4H_{10} - C_9H_{20}$ . Сопоставив взвешенную сумму этих спектров и экспериментальные спектры жидкостей, автор работы [32] предложили отнесение полос КР в области 0 - 600 см<sup>-1</sup> с точки зрения конформационного состава. Такой же подход был

использован для расчёта спектров КР *н*-алканов  $C_{12}H_{26}$ ,  $C_{16}H_{34}$  и  $C_{20}H_{42}$  [32], а также *н*-алканов от  $C_5H_{22}$  до  $C_{20}H_{42}$  [42] в жидком состоянии в спектральной области 0 – 1500 см<sup>-1</sup>.

Экспериментальная оценка относительного содержания различных конформаций в ансамблях органических молекул – очень важная задача как для фундаментальных исследований, так и для многочисленных приложений. В частности, эта информация позволяет оценить разницу в энергиях конформаций и влияние межмолекулярного взаимодействия на конформационный состав. Кроме того, физические свойства органических веществ сильно зависят от их конформационного состава.

Наиболее известный метод оценки конформационного состава основан на анализе интегральных интенсивностей спектральных полос с максимумами около 1295 и 1305 см<sup>-1</sup>, отвечающих крутильным колебаниям групп CH<sub>2</sub> в достаточно длинных молекулах в *транс*-конформациях (1295 см<sup>-1</sup>) и в гош-конформеров молекулах, содержащих достаточное количество см<sup>-1</sup>). (1305)Определяя отношение интегральной интенсивности соответствующей полосы (1295 или 1305 см<sup>-1</sup>) к сумме их интегральных интенсивностей  $I_{ref} = I_{1295} + I_{1305}$ , можно оценить содержание длинных молекул в *транс*-конформации и молекул с большим содержанием гошконформеров. Этот метод используется, как правило, для оценки конформационного состава полиэтилена [43,44] и структурно родственных материалов (нанокомпозитов и полимерных смесей на основе полиэтилена, сополимеров этилена [45].

Однако этот метод не подходит для оценки конформационного состава в жидких *н*-алканах из-за сильного перекрытия полос с максимумами около 1295 и 1305 см<sup>-1</sup>. Фактически в спектрах жидких *н*-алканов вместо этих двух полос наблюдается одна полоса с максимумом около 1300 см<sup>-1</sup>.

В работе [43] предложен способы оценки конформационного состава *н*-алканов с помощью интегральной интенсивности полосы с частотой

1080 см<sup>-1</sup>, относящейся к асимметричному валентному колебанию С–С связей в молекулах, содержащих большое количество *гош*-конформеров. Однако этот способы не получил широкого распространения.

В работе [31] использовалась интегральная интенсивность полосы, относящейся к ассиметричным валентным колебаниям С–С связей, для оценки содержания *транс*-конформеров в *н*-алканах. Частота этого колебания в *н*-алканах локализована в области 1150 – 1130 см<sup>-1</sup> и зависит от *n*, т.е. длины молекулы [29,30,39,46,47].

На основании своих экспериментальных результатов (уменьшение интенсивности полосы с ростом *n*) авторы работы [31] пришли к выводу, что общее содержание *транс*-конформеров в жидкой фазе *н*-алканов уменьшается с увеличением длины молекулы. Однако этот вывод противоречит общепринятым представлениям, при которых количество *транс*-конформеров растёт с увеличением длины молекулы [29,38].

В работе [25] было показано, что интенсивность этой полосы зависит не только от общего содержания *транс*-конформеров, но и от распределения *транс*- и *гош*-конформеров вдоль алкильной цепи. Они пришли к выводу, что *гош*-конформеры в жидких *н*-алканах распределены по всей основной цепи молекулы и таким образом эффективно уменьшают длину *транс*-последовательностей и интенсивность валентных колебаний С–С связей. Следовательно, интенсивность полосы, отнесенной к этой моде, уменьшается быстрее, чем увеличивается количество *гош*-конформеров.

В теоретических и экспериментальных работах также указывается, что уменьшение интенсивности этой полосы с увеличением концентрации *гош*-конформеров носит нелинейный характер [35,48,49]. Таким образом, можно сказать, что прямой расчёт общего содержания *транс*-конформеров в жидких *н*-алканах с использованием интенсивности полосы, относящейся к валентным колебаниям С–С связей, некорректен. Возможно, это связано с тем, что полоса валентных колебаний С–С связей относится к колебаниям молекул в полностью *транс*-конформации.

Кроме зависимости от конформационного состава, ряд полос в спектрах КР *н*-алканов зависит от длины алкильной цепи, которая обычно измеряется в количестве атомов углерода (n). В алканах с ростом n в спектральная полоса, соответствующая валентным колебаниям С-С связей, демонстрирует монотонный сдвиг с 1150 см<sup>-1</sup> для С<sub>4</sub>H<sub>10</sub> до 1130 см<sup>-1</sup> для полиэтилена [46,47,50]. Авторы работы [46] для описания зависимости частоты валентных колебаний С-С связей от длины молекулы в н-алканах предложили линейную моноатомную цепочку использовать с дополнительными вертикальными связями в качестве модели плоской зизгзагообразной цепи, иначе говоря, цепи, находящейся в полностью *транс*-конформации. Рассмотрев уравнения движения для такой цепочки, они получили следующую зависимость частоты валентных колебаний С-С связей (v<sub>c-c</sub>) от количества (*n*) атомов углерода в цепи [46]:

$$\nu_{C-C} = \sqrt{\nu_{\infty}^2 + \beta^2 \sin^2 \frac{\pi}{n}} \tag{1}$$

Здесь  $v_{C-C}$  и  $v_{\infty}$  – частоты этой моды, выраженные в см<sup>-1</sup>, соответственно для *транс*-цепи, содержащей *n* атомов углерода, и для гипотетической бесконечной *транс*-цепи, а величина  $\beta = \frac{s}{\pi ac}$ , где *a* – период повторения зигзага в алкильной цепи, *s* – скорость световой волны через в *транс*-цепи, а *c* – скорость света в вакууме. Эта формула прекрасно описывает связь между частотой валентных колебаний С–С связей и общим числом атомов углерода в молекуле для линейных *н*-алканов при значениях  $v_{\infty} = 1135$  см<sup>-1</sup> и  $\beta = 313$ [50,51]. Однако экспериментальные исследования показали, что на частоту колебаний С–С связей сильно влияют возмущения в алкильной цепи, такие как двойная С=С связь в алкенах [52], тяжёлая концевая группа или разветвление цепи [37,50]. Как следствие, формула (1) неприменима для различных веществ, таких как соединения алкиламмония [50] и *транс*-алкены [52]. Например, наблюдаемая частота валентных колебаний С–С связей в спектрах КР алкиламмониевых соединений с одной цепью увеличивается с ростом *n* [50], что явно противоречит формуле (1).

Для многоцепочечных соединений, таких как твердые соли алкиламмония (молекулы которых содержат две цепи { $[CH_3(CH_2)_m]_2N(CH_3)_2$ }Вг с m = 13, 17) и гидрированные олигомеры 1-гексена, частота валентных колебаний С–С связей определяются длиной *транс*-сегмента каждой отдельной цепи и количеством цепей [37,53].

В области 0 – 500 см<sup>-1</sup> в спектрах КР *н*-алканов и родственных им веществ (жирных кислот, алкенов, соединений алкиламмония, бромалканов и т.д.) наблюдаются полосы, относящиеся к продольной акустической моде и разупорядоченной продольной акустической моде [31,37,50–62].

Продольная акустическая мода отвечает деформационным колебаниям С–С связей в молекулах, находящихся полностью в *транс*-конформации. Её частота в спектрах КР *н*-алканах обратно пропорциональна длине *н*-алкана *n* [51].

Разупорядоченная продольная акустическая мода является суперпозицией деформационных колебаний С–С связей в алкильных цепях, содержащих как *транс*- к так и *гош*-конформеры [58]. В работе [58] было получено эмпирическое соотношение  $v = 198 + 5590/n^2$ , связывающее положение максимума полосы КР, соответствующей этой моде (v, выраженная в см<sup>-1</sup>), с количеством атомов (n) углерода в цепи.

Упорядоченная продольная акустическая мода является хорошо известным маркером для оценки длины *транс-* и *квазитранс-*сегментов в *н*-алканах, полиэтилене, а также в некоторых разветвлённых алканах [59–62].

Например, анализ частоты LAM моды показал, что молекулы в твёрдых алканах с разветвлёнными центрами (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> и (C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> кристаллизуются в виде протяжённых цепочек с 35 и 39 атомами углерода [60,61]. Экспериментальные исследования и квантово-химические расчёты показали, что наличие разветвлений или одной двойной C=C связи незначительно влияет на частоту упорядоченной продольной акустической

моды [54,60–62]. С другой стороны, частота этой моды в замещённых алканах, таких как жирные кислоты, алкиламины и бромалканы, зависит от массы концевой группы в алкильной цепи [55,56]. Таким образом, вопрос о влиянии возмущений (разветвлений, двойных С=С связей, концевых групп) в алкильных цепях на колебательные частоты требует дальнейшего изучения. Необходимо отметить, что диагностика полосы, отвечающей упорядоченной продольной акустической моде в спектрах КР длинных жидких (при комнатной температуре, n = 12 - 17) *н*-алканов и разветвлённых алканов осложняется её низкой интенсивностью и перекрытием с полосой, соответствующей разупорядоченной продольной акустической моде [53,57,58]. Однако помимо работ по спектроскопии КР *н*-алканов, диссертанту известны только две работы [23,53], связанные с изучением разупорядоченной продольной акустической моды в других соединениях, а именно в композиционно-однородных разветвлённых алканах — гидрированных олигомерах α-олефинов. Эти олигомеры, синтезированные в 2018 году группой российских ученых под руководством И. Э. Нифантьева, привлекательны в качестве основы для высококачественных морозостойких поли-α-олефиновых масел и смазочных материалов [23]. В их молекулах может находится от двух до пяти алкильный цепей. В работе [23] было показано, что совместный мониторинг разупорядоченной продольной моды и полосы валентных колебаний С-С связей позволяют определять длину и количество алкильных цепей в молекуле, т.е. две наиболее важные с точки зрения практического применения структурные характеристики, от которых зависит вязкость и температура застывания гидрированных олигомеров α-олефинов. Вместе с тем, было показано, что поведение этих мод отличается от поведения в спектрах *н*-алканов.

Подводя итог обзора литературных данных по алканам, можно сказать, что несмотря на значительное количество опубликованных работ по изучению *н*-алканов, некоторые особенности их спектров КР до сих пор не объяснены. Кроме того, изучение спектров КР структурно родственных *н*-алканам

соединений всё ещё требует дополнительных исследований, в частности, поведение С–С моды.

# 1.2. Поливинилхлорид

## 1.2.1. Структурные особенности поливинилхлорида

Химическая формула поливинилхлорида (ПВХ):  $[-C_2H_3Cl-]_n$ . По объёму производства он занимает третье место среди пластиков. Этот полимер востребован во многих областях человеческой деятельности (например, при изготовлении медицинских изделий, изоляционных кабелей, полимерных матриц оптических сенсоров, бытовых товаров) [1–5]. С недавнего времени ПВХ также применяется в процессе синтеза наноалмазов [6]. В настоящее время наряду с этим активно развиваются методы создания новых функциональных материалов на основе ПВХ, например, нанокомпозитов, сополимеров, смесей и тканей, подвергнутых различным типам воздействия [63].

Подобно алканам, молекулярная цепь ПВХ характеризуется своим конформационным составом. Кроме того, для молекул ПВХ присуща конфигурационная изомерия. Если атомы хлора расположены по одну сторону от скелета молекулы, то такая конфигурация называется изотактической. Если атомы хлора расположены по разные стороны от скелета – то синдиотактической. Принято говорить, что цепь ПВХ, в которой изо- и синдиотактические последовательности чередуются случайным конфигурацию [38]. образом, имеет атактическую Ha рисунке 2 представлены модельные молекулы ПВХ в различных конфигурациях.



Рисунок 2. Модельные молекулы ПВХ в различных конфигурациях. Красные шары означают атомы углерода, серые – атомы водорода, зелёные – атомы хлора.

Как свойственно линейным органическим молекулам, молекулы ПВХ образуют набор различных конформаций [9]. В кристаллической фазе синдиотактические молекулы образуют орторомбическую решётку [64]. В связи со столь разнообразными вариациями структуры молекулы имеют много конфигурационных и конформационных дефектов. По этой рпичине степень кристалличности ПВХ мала, и это в большей степени связано с наличием изои атактических участков цепи.

Несмотря на то, что ПВХ хорошо изучен и применяется почти повсеместно, он подвержен деградации при воздействии на него УФ излучением и высокой температурой. Процессы, происходящие при этом, на данный момент недостаточно исследованы.

Известно, что в процессе деструкции ПВХ сначала происходит его первичная деструкция, которая характеризуется, в основном,

дегидрохлорированием [1,2,5,65–68]. При этом атомы водорода и хлора при соседних атомах углерода отрываются от молекулы, связываются между собой в молекулы HCl и улетучиваются, а оставшиеся от них оборванные связи замыкаются друг на друге. В результате этого процесса в молекуле ПВХ формируются последовательности чередующихся (сопряжённых) одинарных (С–С) и двойных (С=С) углеродных связей. Этот процесс проиллюстрирован на рисунке 3. После этого может происходить образование смолы и других промежуточных растворимых продуктов, а затем вторичная деструкция с разрывом цепей.



Рисунок 3. Процесс дегидрохлорирования ПВХ, приводящий к образованию полиеновой последовательности в молекуле ПВХ.

Последовательности сопряжённых С–С и С=С связей называются *полиенами*. Они характеризуются своей длиной (*n*), которая традиционно выражается в количестве сопряжённых С=С связей. Стоит отметить, что по общепризнанному определению такие последовательности называются полиенами, если количество сопряжённых C=C связей в углеводородной цепи *n* ≥ 3. На рисунке 4 представлен пример молекулы полиена, содержащего 9 C=C связей.



Рисунок 4. Молекула полиена, содержащая 9 чередующихся C=C связей. Красные сферы обозначают атомы углерода, серые – атомы водорода.

Полиеновые последовательности не существуют в чистом виде, они содержатся в структуре более сложных соединений. Так, например, полиены являются частью скелета молекулы витаминов, антибиотиков, каротиноидов – то есть, веществ, жизненно важных для человеческого организма.

Формирование полиеновых последовательностей в структуре ПВХ значительно изменяет свойства материала, такие как, например, его электрическая проводимость и оптическое пропускание, жёсткость и прочие [1–5,69,70]. Это определяет актуальность исследования деградированного ПВХ с точки зрения изменений, происходящих в его структуре и свойствах.

# 1.2.2. Особенности спектров КР поливинилхлорида

Полиены поглощают свет в видимом диапазоне спектра, поэтому их возможно зарегистрировать путём спектроскопии резонансного КР [1,2,65,68,69,71,72]. За счёт того, что энергия падающих квантов света становится сравнимой с энергией электронных переходов, образуется резонансное усиление интенсивности КР. В связи с этим можно зарегистрировать содержание сопряжённых полиенов в экстремально малых концентрациях: вплоть до 0,0001 % [8]. Вне зависимости от способа деградации, в деградированном ПВХ всегда образуются полиены различной длины. Это приводит к тому, что в спектрах КР деградированного ПВХ появляются две дополнительные резонансно-усиленные полосы с частотами около 1100 и 1500 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям С–С и С=С связей в полиенах, соответственно [8].

На рисунке 5 в качестве примера представлены типичные спектры недеградированного и деградированного ПВХ в диапазоне от 500 до 1650 см<sup>-1</sup>, зарегистрированные с использованием лазера с  $\lambda_{B036} = 532,0$  нм, которая ранее не применялась для исследования спектров КР деградированного ПВХ.



Рисунок 5. Типичные экспериментальные спектры КР деградированного и недеградированного ПВХ. Спектры зарегистрированы при  $\lambda_{воз6} = 532,0$  нм.

Наиболее интенсивные полосы в спектре недеградированного ПВХ наблюдаются в области 500 – 800 см<sup>-1</sup>. Эти полосы относятся валентным колебаниям С–Сl связей [73,74]. Авторы работы [72], декомпозируя спектр в этом диапазоне при помощи взвешенной суммы функций Лоренца и Гаусса, нашли вклад четырёх линий. Их отнесение представлено в таблице 1.

Частота, см <sup>-1</sup>	Отнесение
614	некристаллическая фаза, синдиотактические молекулы в
	<i>транс</i> -конформации
637	кристаллическая фаза, валентные колебания С–Сl связей (Ag
	симметрия)
639	некристаллическая фаза, изотактические молекулы в
	конформации <i>TG</i> <sup>+</sup> <i>TG</i> <sup>-</sup> <i>TG</i> <sup>+</sup>
696	некристаллическая фаза, изотактические молекулы в
	конформации <i>TG</i> <sup>+</sup> <i>TG</i> <sup>+</sup> <i>TG</i> <sup>+</sup>

Таблица 1. Отнесение полос в диапазоне 500 – 800 см<sup>-1</sup> спектров КР ПВХ.

В работе [9] было предложено использовать этот диапазон для определения степени кристалличности образцов и их конфигурации по величинам интегральных интенсивностей полос. Авторы этой работы [9], декомпозировав спектр с помощью функции Лоренца, наблюдали в нём девять линий. Из них две относятся к колебаниям синдиотактических молекул в кристаллической фазе: с максимумами 608 см<sup>-1</sup> (асимметричное валентное колебание C-Cl связей) и 638 см<sup>-1</sup> (симметричное). Остальные линии колебаниям синдиоотносятся к И изотактических молекул В некристаллической фазе. Однако в работах [9,75] в области валентных колебаний C-Cl связей были найдены ещё четыре слабые линии, отнесение который затруднительно.

Выявление именно девяти или тринадцати линий в диапазоне 500 – 800 см<sup>-1</sup> может не соответствовать реальной картине. Для более конкретного определения количества и для отнесения линий необходима проверка путём квантово-химических расчётов спектров всех возможных конформаций молекулы и сопоставление их с экспериментальными и теоретическими данными.

В спектрах КР деградированного ПВХ присутствуют две дополнительные интенсивные полосы (рисунок 5). Полоса с максимумом на частоте около 1100 см<sup>-1</sup> отвечает валентным колебаниям одинарных С–С связей, а на частоте 1500 см<sup>-1</sup> – валентным колебаниям двойных С=С связей.

В работе [8] по объёму выделяемого хлороводорода определялась степень дегидрохлорирования полимерных смесей на основе ПВХ. В работе [7] степень дегидрохлорирования вычислялась для недеградированного ПВХ, а также приводилась оценка содержания полиенов с длиной n, которая соответствует резонансному возбуждению. Эта оценка проведена из отношения интенсивности двух полос КР, относящимся к валентным колебаниям C=C связей и к деформационным колебаниям CH<sub>2</sub> связей (частота около 1430 см<sup>-1</sup>).

Существуют формулы, связывающие между собой положение максимума  $v_{C=C}$  полосы валентного колебания C=C связей и длину полиена *n*. Вывод большинства из них включает в себя эмпирические или полуэмпирические подходы, основанные на подгонке значений  $v_{C=C}$  регрессионном анализе с применением экспоненциальных функций (для ПВХ) [76–79] или обратных функций (для каротиноидов и полиацетилена) [8,11,12,66]. В случае полиенов в деградированном ПВХ используются формулы, описывающие длину волны возбуждающего излучения  $\lambda_{воз6}$  и положение максимума  $v_{C=C}$  резонансно усиленной полосы валентного колебания С=С связей в зависимости от длины полиена *n*: [8]

$$\lambda_{\text{B036}} = 700 - 537.7 \cdot \exp[-0.0768 \cdot n], \tag{2}$$

$$v_{C=C} = 1461 + 151,2 \cdot \exp[-0,07808 \cdot n]. \tag{3}$$

Считается, что обе формулы дают близкие значения для *n* [80]. Однако на сегодняшний день существуют экспериментальные исследования, которые противоречат этому [8,81,82]. А именно, при одной и той же длине волны

возбуждения наблюдаются различные положения максимумов C=C полосы [80,83,84].

Предполагается, что использование лазера с определённой  $\lambda_{воз6}$  при регистрации спектра КР деградированного ПВХ (как и других веществ, содержащих в своей структуре полиены различной длины) может дать однозначную картину того, полиены какой длины содержатся в образце и на какой частоте в спектре КР стоит ожидать полосу колебаний С=С связей. Однако это далеко не так. Как пример такого несоответствия, в таблице 2 приведена сводка некоторых  $\lambda_{воз6}$  и положений максимума полосы колебаний С=С связей, наблюдаемых при этих  $\lambda_{воз6}$ . Как видно из таблицы 2, при одной и той же длине волны возбуждения положение максимума этой полосы может довольно сильно отличаться по частоте.

Расхождение вычисленных длин полиенов связано с нерешёнными проблемами в получении самих зависимостей (2) и (3).

Формула (2) определяет значения n в случае, когда происходит резонансное усиление спектральной полосы. При этом также наблюдается предрезонансное усиление спектральных полос со сравнимыми длинами полиенов. Теоретические исследования [11,12] показали, что положение максимума полосы колебаний C=C связей зависит не только от количества C=C связей, но и от содержания полиенов других длин. Авторы работы [11], объединив данные для коротких полиенов и полиацетилена в *транс*конформации в качестве бесконечно длинной полиеновой цепи [90], вывели ещё одну формулу, аналогичную формуле (2), но уточнили, что её применение рассчитано на полиены с длинами n < 19,3. Ошибка определения длины выше этой только возрастает.

Таблица	2.	Длины	волн	возбуждения	$\lambda_{{ m bosc}}$	И	наблюдаемые	при	них	
положения максимума полосы валентных колебаний С=С связей.										

λ <sub>возб</sub> ,	Наблюдаемые v <sub>C=C</sub> , см <sup>-1</sup> в литературе										
НМ	[80]	[11]	[85]	[86]	[83]	[87]	[68]	[84]	[69]	[88]	[89]
427,7											
457,9	1543		1500	1544							
476,5			1493	1526							
488,0	1535,		1492	1516	1511						
	1536										
496,5			1492								
501,7		1518	1493								
514,5	1522,		1491		1511			1488	1521	1511	1521
	1526										
520,8		1509									
540,0	1502,	1503									
	1507										
550,0		1501									
560,0		1499									
570,0		1498									
580,0	1495	1497									
590,0		1496									
600,0		1496									
610,0		1495									
620,0		1495									
632,8	1491						1488				
568,0					1498						
785,0						1501,					
						1476,					
						1494					

Формула (3) основана на подгонке экспериментальных данных для пяти коротких полиенов (n < 11), содержащихся в каротиноидных пигментах и дифенилполиенах [91], в сочетании с данными для полиацетилена [66]. С этой точки зрения в выводе рассматриваются полиены, встроенные в молекулы различной геометрии. Очевидно, что в случае коротких полиенов наличие различных концевых и боковых групп сильно влияет на значения  $v_{C=C}$ , что, в свою очередь, искажает вид выводимой зависимости. Существует также подход, предложенный в работе [92], в которой для получения зависимости значений  $v_{C=C}$  от количества сопряжённых С=С связей решалось уравнение движения зигзагообразной цепи с тремя силовыми постоянными (две – для С– С и С=С связей, одна – для валентных углов). Однако этот подход не получил распространение из-за необходимости решать уравнение 8 порядка, и автор работы [92] так и не получил зависимости в явном виде, а ограничился только определителем 4 порядка.

Таким образом, эмпирический подход к определению зависимостей (2) и (3) имеет серьёзные недостатки, включая произвольный выбор регрессионной функции, отсутствие гомологических рядов молекул, содержащих полиены с n > 9 [76], которые можно было бы использовать в качестве модельных молекул, а также наличие корректных данных для выбора  $v_{C=C}$  при  $n \to \infty$  [66,76]. Более того, на практике невозможно приготовить образцы деградированного ПВХ с заданным распределением полиенов по длинам. Этот подход также усложняется тем, что полиены из-за своей нестабильности не существуют в чистом виде, а являются структурными особенностями или дефектами, встроенными в молекулы различных органических соединений (чаще всего, каротиноидов и деградированного ПВХ).

Помимо полосы колебаний двойных C=C связей, ещё одна характерная полоса колебаний полиенов (как и других цепочечных углеводородных соединений, какими в данной работе являются *н*-алканы и гидрированные олигомеры α-олефинов) – это полоса валентных колебаний одинарных C–C
связей. Для коротких полиенов (n = 3 - 12) [79] и полиацетилена [78] была предложена формула, связывающая частоту  $v_{C-C}$  с длиной полиеновой цепи (количеством C=C связей) следующим образом:

$$\nu_{C-C} = A + B/n,\tag{4}$$

где коэффициент А равен 1082 и 1060 см<sup>-1</sup>, коэффициент В равен 476 и 600 см<sup>-1</sup> для полиенов и полиацетилена, соответственно. Для полиацетилена формула (4) определяет длину только тех участков цепи, которые находятся в *транс*-конформации [78]. Однако это соотношение плохо работает, если полиены в деградированном ПВХ имеют широкое распределение по длинам. К тому же, для данной диссертационной работы важен случай более длинных полиенов и необходимо иметь экспериментальное подтверждение того, что формула (4) корректно описывает зависимость частоты колебания С–С связей от длины полиена при n > 12. Поэтому для описания полиенов, в основном, используется формула (3).

Стоит отдельно отметить, что при оценке распределения полиенов по длинам необходимо брать в расчёт профиль спектральных полос, относящихся к колебаниям С–С и С=С связей. Однако почти все исследования в деградированном ПВХ ограничиваются только анализом положений максимумов этих полос. Только в двух работах [11,12] была сделана попытка теоретически проанализировать профили спектральных полос. Авторы указали на необходимость проведения экспериментальных исследований, однако такие исследования не были проведены.

В добавление ко всему вышесказанному, стоит отметить следующий факт. В настоящее время излучение с длиной волны 532,0 нм становится всё более распространённым благодаря широкому использованию компактных Nd:YAG и полупроводниковых лазеров. Однако существует лишь одна недавняя работа [1], в которой излучение с длиной волны 532,0 нм используется для записи спектров КР и изучения полиеновых последовательностей в ПВХ, облучённом

ионами. Но максимум полосы около 1597 см<sup>-1</sup> расположен слишком далеко, чтобы можно было отнести её к валентным колебаниям С=С связей.

# Глава 2. Результаты исследования нормальных и разветвлённых алканов

Глава посвящена квантово-химическому моделированию структур и спектров *н*-алканов ( $C_nH_{2n+2}$ ), подбору функционала плотности и базиса волновых функций для дальнейших расчётов исследованных углеводородных соединений, а также измерению и анализу спектров *н*-алканов с точки зрения конформационного состава. Кроме того, в данной главе представлены результаты исследований спектров КР представителей разветвлённых алканов: 5-метилундекана ( $C_{12}H_{26}$ ) и 7-метилпентадекана ( $C_{16}H_{34}$ ).

В главе будут использованы следующие обозначения конформеров: буквой *T* обозначен *транс*-конформер, буквой *G*<sup>+</sup> обозначен *гош*-конформер, крайние С–С связи в котором повёрнуты относительно друг друга в сторону по часовой стрелке (если смотреть вдоль его центральной связи), а *G*<sup>-</sup> – против часовой стрелки [38].

## 2.1. Описание экспериментов

### 2.1.1. Описание образцов

В работе исследовались насыщенные цепочечные углеводороды с общей химической формулой C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>: нормальные алканы (*н*-алканы) и разветвлённые алканы (гидрированные олигомеры α-олефинов).

Представители ряда нормальных алканов: *н*-гексан (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), *н*-додекан (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>), *н*-гексадекан (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) и *н*-октадекан (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>). Все образцы были химически чистыми (степень чистоты более 97 %). При комнатной температуре *н*-гексан представляет собой жидкость, а *н*-октадекан – поликристаллический порошок со степенью кристалличности 100%.

Представители разветвлённых алканов для исследования: 5-метилундекан  $(C_{12}H_{26})$  и 7-метилпентадекан  $(C_{16}H_{34})$  (эти названия приведены согласно химической номенклатуре, однако в литературе встречаются и другие названия, которые подчёркивают историю синтеза образцов: гидрированные димеры гексена-1 и октена-1, соответственно). Их подготовка проводилась на базе Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. [23] Химическая чистота образцов, 97 – 99 %. Изомерная чистота образцов подтверждена данными газовой хроматографии и отсутствием пиков 4,9-6,0 м.д. в спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н.

#### 2.1.2. Методика эксперимента

Экспериментальная методика исследования в диссертационной работе – спектроскопия КР. На рисунке 6 показана принципиальная схема, обобщающая устройство всех использованных в работе экспериментальных установок, параметры каждой отдельной установки описаны далее в этом разделе и разделе 3.1.2 главы 3.

Регистрация спектров КР алканов проводилась на двух экспериментальных установках.

На первой установке были получены спектры КР 5-метилундекана и 7-метилпентадекана. Она включала в себя микроскоп для исследований спектров КР inVia (Renishaw, Великобритания), оснащённый ПЗС-камерой и лазерным источником с длиной волны 785,0 нм. Спектральное разрешение было не хуже 1,5 см<sup>-1</sup>. Спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния с использованием объектива 50× (числовая апертура 0,75) и времени экспозиции 10 с. Капли образца помещали на алюминиевую подложку, покровное стекло не использовали. Мощность лазерного излучения на образце составляла 2,4 мВт. На этой экспериментальной установке регистрировались спектры только в области 600 – 1600 см<sup>-1</sup>. Измерения в области 50 – 600 см<sup>-1</sup>

не проводились из-за сильного рэлеевского рассеяния, а в области 2700 – 3200 см<sup>-1</sup> – из-за низкой чувствительности ПЗС-камеры для этого диапазона.



Рисунок 6. Принципиальная схема экспериментальной установки для регистрации спектров КР. Стрелками показано направление возбуждающего излучения. (А) – геометрия рассеяния на 180°, (Б) – геометрия рассеяния на 90°.

На второй установке были повторно зарегистрированы спектры КР 5-метилундекана и 7-метилпентадекана, а также *н*-алканов (*н*-гексана и *н*-октадекана). Она состояла из двойного монохроматора U1000 (Jobin Yvon, Франция) с двумя плоскими голографическими дифракционными решетками (1800 штрихов/мм) и фотоэлектронного умножителя с охлаждением на элементах Пельтье, работающего в режиме счёта фотонов. Возбуждающим источником являлся полупроводниковый лазер Sapphire SF 532 (Coherent Inc., Калифорния, США) с оптической накачкой, излучающий линию с шириной менее 1,5 МГц (~10<sup>-4</sup> см<sup>-1</sup>). Длина волны возбуждения 532,0 нм, мощность на поверхности образцов составляла 80 мВт. Спектральное разрешение было оценено как 5 см<sup>-1</sup>. Регистрация спектров проводилась в геометрии рассеяния под углом 90°. Оптические элементы этой установки обладали разными свойствами в зависимости от направления поляризации рассеянного излучения относительно лазерного. Для учёта этого эффекта на пути рассеянного излучения устанавливался поляризационный фильтр И регистрировались спектры лампы накаливания с параллельной и скрещенной возбуждающего поляризацией излучения относительно поляризации лазерного излучения. Это позволило рассчитать калибровочную кривую, представляющую собой отношение интенсивностей излучения лампы при параллельном и при скрещенном направлениях поляризации (относительно направления поляризации лазерного излучения) в зависимости от частоты. Спектры на второй установке регистрировались в областях 150 – 1800 и 2700 – 3200 см<sup>-1</sup>. Для калибровки по частоте спектров КР, полученных на разных установках, использовались спектры CCl<sub>4</sub>.

Стоит отметить, что при различных временах экспозиции в спектрах КР не наблюдалось никаких изменений как в положении полос, так и в их формах. Поэтому был сделан вывод о том, что возможные температурные структурные изменения из-за локального нагрева образцов лазерным излучением пренебрежимо малы.

#### 2.1.3. Квантово-химическое моделирование

Квантово-химические расчёты являются полезным дополняющим методом исследования структуры и спектров органических молекул. В данной диссертационной работе применяются расчёты на основе теории функционала плотности (ТФП) в приближении одиночной молекулы. Основные преимущества таких расчётов заключаются в том, что они позволяют относительно быстро моделировать структуры и спектры КР веществ, которые не могут быть получены экспериментально, а также визуализировать колебания молекул и точно отнести их к полосам экспериментальных

спектров КР. При этом применение таких расчётов изначально сводится к выбору двух критичных параметров: функционала электронной плотности и базиса волновых функций – которые определяют соответствие рассчитываемых и экспериментальных данных.

На данный момент существует большое количество функционалов электронной плотности для компьютерного анализа, в том числе и гибридные, частично или полностью включающие в себя известные функционалы. Все они по-разному описывают различные типы взаимодействий, поэтому могут давать совершенно непохожие результаты для одной и той же системы. Точность полученных данных определяется, в основном, сравнением с литературными данными.

Базисный набор (или *базис*) используется при разложении сложной волновой функции исследуемой системы и представляет собой набор волновых функций, а именно атомных орбиталей, которые, в свою очередь, могут быть представлены как линейная комбинация функций гауссова типа. На данный момент базис гауссовых функций является наиболее удобным в расчётах и обеспечивает относительно высокую скорость расчётов.

Таким образом, в квантово-химических расчётах структуры и спектров определённой химической системы (молекулы, вещества и т.п.) первым и самым важным этапом является подбор такой комбинации функционала плотности и базиса, которая обеспечит наилучшее совпадение расчётных и экспериментальных данных.

В данной диссертационной работе использовалась программа квантовохимических расчётов «Природа» [13,14], направленная на исследование как кристаллических твёрдых тел, так и аморфных (жидкостей, газов). Она позволяет выполнять многие задачи, среди которых для текущей диссертационной работы требовались: оптимизация геометрии молекул, расчёт матрицы производных поляризуемости, матрицы силовых постоянных, определение частот собственных колебаний, интенсивностей в спектрах КР,

получение деполяризационных отношений спектральных полос и потенциальной энергии заданной системы.

Применение ТФП в данной программе можно кратко описать на примере процесса оптимизации геометрии системы. В основе процесса лежит следующий цикл. Вручную задаётся ряд параметров, среди которых: координаты атомов системы, базис и функционал, точность (величина шага изменения энергии). Программа определяет полную электронную структуру такой системы, высчитывает энергию системы и её электронную плотность  $n(\vec{r})$ . Далее программа немного сдвигает атомы, повторяет эту процедуру и сравнивает новое значение энергии и предыдущее. Если их разница оказывается больше заданной точности (шага), вся операция повторяется снова до тех пор, пока разница энергий не окажется меньше точности. После этого можно утверждать, что полученная конечная плотность  $n(\vec{r})$  (согласно второй теореме Хоэнберга-Кона) минимизирует энергию системы, и конечное положение атомов является основным состоянием исследуемой системы.

При подборе комбинации функционала плотности и базиса волновых функций использовались 6 встроенных функционалов (PBE, PBE0, mPBE, OLYP, BLYP, B3LYP) [15–20] и 2 базисных набора функций гауссова типа с различной размерностью (3Z и 4Z) [13,14,21]. Установлено, что наилучшее согласие геометрических и спектральных данных обеспечивает комбинация негибридного функционала OLYP и расширенного базиса 4Z, даже учитывая тот факт, что процедура масштабирования частот или силовых постоянных не применялась. В основном тексте диссертационной работы результаты моделирования представлены именно для этой комбинации. Результаты расчётов с применением других комбинаций приведены в приложении.

Всего при помощи комбинации функционала OLYP и базиса 4Z были рассчитаны спектры КР следующих алканов:

- 27 конформаций молекул *н*-гексана С<sub>6</sub>H<sub>14</sub>;
- полностью *транс*-конформация *н*-октадекана С<sub>18</sub>H<sub>38</sub>;

- 21 конформация молекулы 5-метилундекана C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>;
- 6 конформаций молекулы 7-метилпентадекана C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>.

Моделирование приведённых молекул строилось на знании структурной формулы вещества, и атомы располагались согласно ей в специальной программе по построению структур. Большинство таких современных программ автоматически выдерживают нужные длины связей и валентные углы в структуре. После построения модели молекулы координаты её атомов вносились во входной файл программы «Природа» и запускался процесс оптимизации геометрии структуры. В этом процессе программа пошагово электронной вычисляла величину плотности всей системы И eë потенциальную энергию, а затем сдвигала атомы на определённое расстояние в ту сторону, где новая потенциальная энергия имела меньшее значение. Такие шаги повторялись циклично и контролировались параметрами trust и accuracy, которые задавались вручную. Trust – значение, которое определяет, насколько далеко атомы сдвинутся на каждом следующем шаге оптимизации. Accuracy – минимальная разница между значениями потенциальной энергии, вычисленными на двух соседних шагах. После того как вычисленная разница энергий станет меньше accuracy, процесс оптимизации автоматически останавливался. При этом можно считать, что геометрия молекулы полностью оптимизирована, то есть её потенциальная энергия находилась в глубоком минимуме. Вообще говоря, найденный таким образом минимум является локальным. Поиск абсолютного минимума – сложная задача, поскольку для этого необходимо оптимизировать геометрию молекулы во всех стабильных конформациях (а порой и в невозможных тоже), количество которых стремительно увеличивается с ростом длины молекулы.

Иногда в процессе оптимизации геометрии потенциальная энергия молекулы может оказаться в мелком локальном минимуме, который зачастую не соответствует действительности. Чтобы избежать такого результата, параметры trust и ассигасу изначально задавались довольно большими:

trust =  $10^{-1}$ , accuracy =  $10^{-5}$ , чтобы атомы могли двигаться в бо́льших пределах. Затем значения параметров уменьшались в несколько этапов до оптимальных, и на каждом этапе проводилась дополнительная оптимизация геометрии. В ходе подбора параметров было обнаружено, что оптимальные их значения равны, соответственно,  $10^{-3}$  и  $10^{-9}$ , а при более низких значениях изменения в положениях атомов в структуре и полос в спектрах КР были незначительными [21].

После того геометрия молекулы была оптимизирована с как оптимальными параметрами trust и accuracy, запускался процесс вычисления матрицы силовых постоянных, а затем процесс вычисления теоретического спектра КР. Финальный файл, созданный программой «Природа» на этих этапах, включал в себя, помимо менее важной информации, не относящейся к целям диссертации, координаты оптимизированной геометрии структуры, матрицу силовых постоянных, величину потенциальной энергии молекулы, а также теоретический спектр КР в виде таблицы с частотами колебаний (положениями максимумов спектральных полос) и соответствующими величинами RSA (Raman scattering activity), которые с точностью до постоянного множителя равны сечению рассеяния этих полос.

Чтобы визуально сравнить полученный расчётный спектр с экспериментальным, каждая рассчитанная полоса КР подвергалась процедуре уширения с применением взвешенной суммы функций Гаусса и Лоренца:

$$y(\nu_{i}) = A_{0} \left( \mu \frac{2}{\pi} \frac{\gamma}{4(\nu_{i} - \nu_{0})^{2} + \gamma^{2}} + (1 - \mu) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\gamma} exp\left( -\frac{4\ln 2}{\gamma^{2}} (\nu_{i} - \nu_{0})^{2} \right) \right),$$
(5)

где  $y(v_i)$  описывает профиль *i*-той спектральной полосы,  $\mu$  - относительный вклад функций Лоренца и Гаусса ( $0 \le \mu \le 1$ );  $A_0$ ,  $v_0$  и  $\gamma$  – интегральная интенсивность, положение максимума и ширина на половине высоты соответственно. Ширина полосы на половине высоты для этой суммы измерялась в экспериментальном спектре КР соответствующего соединения. Значение  $\mu$  было взято равным 0,5, поскольку проделанная процедура

уширения проводилась только чтобы визуально сравнить вид расчётного спектра с экспериментальным. Визуализация колебаний в расчётном спектре позволяла провести отнесение спектральных полос.

## 2.2. Структура и спектры КР н-октадекана С18Н38

Нормальный алкан *н*-октадекан  $C_{18}H_{38}$  при комнатной температуре представляет собой порошок со степенью кристалличности 100 %. В кристаллическом состоянии все молекулы этого *н*-алкана находятся в полностью *транс*-конформации. Структура молекулы *н*-октадекана в полностью *транс*-конформации изображена на рисунке 7. Молекулы только в такой конформации дают вклад в его экспериментальный спектр КР. Заранее известный (при комнатной температуре) конформационный состав *н*-октадекана является причиной того, почему это вещество было выбрано для подбора комбинации функционала и базиса для дальнейших квантово-химических расчётов.



Рисунок 7. Структура молекулы *н*-октадекана C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> в полностью *транс*-конформации. Красные шары представляют собой атомы углерода, серые – атомы водорода.

В таблице 3 приведены геометрические параметры (длины С–С и С–Н связей, величины валентных углов С–С–С и С–С–Н), рассчитанные во всех двенадцати комбинациях функционалов и базисов, а также взятые из литературы значения этих параметров для *н*-октадекана. На этапе сравнения

геометрических параметров комбинация функционала OLYP и базиса 4Z показала наилучшее совпадение расчётов с литературой.

Таблица 3. Геометрические данные (длины С–С и С–Н связей, величины валентных углов С–С–С и С–С–Н), рассчитанные для молекулы *н*-октадекана С<sub>18</sub>Н<sub>38</sub> в полностью *транс*-конформации с применением двенадцати комбинаций функционалов и базисов, а также соответствующие литературные данные для *н*-октадекана и полиэтилена.

Метод исследов	зания	Длина С–С	Длина С–Н	Угол	Угол
Функционал	Базис	связей, Å	связей, Å	С–С–С, °	С–С–Н, °
DRE	3Z	1,533	1,103	113,546	109,418
FDL	4Z	1,530	1,103	113,705	109,422
DREO	3Z	1,625	1,181	113,580	109,390
F DEU	4Z	1,622	1,181	113,556	109,393
	3Z	1,536	1,103	113,578	109,403
	4Z	1,533	1,103	113,740	109,406
OLYP	3Z	1,537	1,099	113,953	109,325
	4Z	1,533	1,099	114,109	109,311
RI VD	3Z	1,544	1,100	113,667	109,359
DLII	4Z	1,541	1,101	113,756	109,373
B3I VD	3Z	1,616	1,162	113,595	109,344
DJLII	4Z	1,613	1,162	113,669	109,407
	Литер	атурные данн	ные для <i>н</i> -окта	декана	
Рентгенострукт анализ [93]	гурный	1,54	1,06	114	нет данных
Рентгеноструктурный анализ [94]		1,51 ± 0,05	$1,07 \pm 0,05$	115 ± 2	нет данных
	Литер	атурные дани	ные для полиэт	гилена	

Рентгеноструктурный анализ [95]	1,52 ± 0,01	нет данных	$112 \pm 1$	нет данных
Рентгеноструктурный анализ [96]	1,53	нет данных	112	нет данных
Нейтронография (Т=4 К) [97]	1,578	1,06, 1,10	107,7	нет данных
Нейтронография (Т=90 К) [97]	1,574	1,07	108,1	нет данных
Нейтронография [98]	1,54	1,08	111,7	нет данных
Дифракция электронов [99]	1,54	нет данных	112,3	нет данных

Выбор соответствия экспериментальных и теоретических спектров КР в диапазоне 400 – 1400 см<sup>-1</sup> в качестве критерия оценки корректного подбора функционала и базиса связан с тем, что при анализе спектров н-алканов в этом диапазоне можно пренебречь влиянием на спектры различных видов ангармонического взаимодействия, резонанса Ферми, межмолекулярного взаимодействия и т. д. [22], которые не учитывались в проводимых вычислениях.

В таблице 4 приведены значения положений наиболее интенсивных полос в области 800 – 1400 см<sup>-1</sup> экспериментального спектра ( $\lambda_{возб} = 532,0$  нм) КР н-октадекана, а также в спектрах, рассчитанных с использованием всех комбинаций И базисов. Bce функционалов рассчитанные частоты, интенсивности (RSA) и деполяризационные отношения для этих спектров в указанном диапазоне приведены в таблице А1 в приложении. В таблице 5 абсолютные усреднённые значения представлены разностей между экспериментальными и рассчитанными длинами С-С ( $\Delta_{C-C}$ ) и С-Н ( $\Delta_{C-H}$ ) связей, величинами валентных С-С-С углов ( $\Delta_{C-C-C}$ ) и положениями максимумов наиболее интенсивных в области 800 – 1400 см<sup>-1</sup> спектральных

полос ( $\Delta_v$ ) для молекулы *н*-октадекана С<sub>18</sub>H<sub>38</sub> в полностью *транс*-конформации.

Таблица 4. Частоты, RSA, интенсивности, деполяризационные отношения полос в спектрах КР молекул *н*-октадекана C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> в *транс*-конформации в области 400 – 1400 см<sup>-1</sup>, рассчитанные при использовании различных комбинаций функционалов и базисов, а также экспериментальные положения максимумов полос, соответствующие рассчитанным частотам.

PBE/3z				e 1)	PBE/4z					e 1)
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m. /	интенсивность	Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см <sup>-</sup>	Частота, см <sup>-1</sup>	<b>DCA</b> 841-2-1	K5A, A'/a.e.M. / Wittensueneeri	кинсисирностр	Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см <sup>-</sup>
877	0,15 /	0,20	0,33	801	881	0,20	/	0,27	0,36	891
878	0,16 /	0,21	0,34	071	881	0,00	/	0,00	0,03	
948	0,01 /	0,01	0,75		948	0,01	/	0,01	0,39	
995	0,03 /	0,03	0,55		999	0,01	/	0,02	0,63	
1002	0,03 /	0,04	0,26	1004	1008	0,04	/	0,05	0,13	1004
1035	0,06 /	0,06	0,35	1044	1042	0,04	/	0,04	0,40	1044
1050	0,46 /	0,50	0,71	1061	1057	0,19	/	0,20	0,68	
1050	0,23 /	0,25	0,73	1001	1058	0,22	/	0,23	0,74	1061
1053	0,03 /	0,04	0,71		1060	0,02	/	0,02	0,72	
1071	0,15 /	0,16	0,39	1086	1075	0,11	/	0,12	0,41	1086
1121	1,00 /	1,00	0,23	1135	1126	1,00	/	1,00	0,26	1135
1158	0,18 /	0,17	0,75	1174	1164	0,20	/	0,20	0,75	1174
1193	0,00 /	0,00	0,06		1198	0,06	/	0,05	0,01	
1232	0,00 /	0,00	0,23		1238	0,04	/	0,03	0,03	
1252	0,00 /	0,00	0,08		1258	0,28	/	0,24	0,00	
1257	0,01 /	0,01	0,75		1261	0,01	/	0,00	0,56	
1279	1,88 /	1,60	0,75		1280	0,93	/	0,80	0,74	
1282	0,01 /	0,01	0,74		1285	0,03	/	0,02	0,68	
1286	0,16 /	0,14	0,75	1297	1288	0,06	/	0,05	0,74	1297
1292	0,00 /	0,00	0,25		1296	0,02	/	0,02	0,73	
1294	0,04 /	0,04	0,75		1296	0,09	/	0,07	0,00	
1343	0,00 /	0,00	0,12		1347	0,06	/	0,05	0,70	
1356	0,01 /	0,01	0,49	1370	1360	0,03	/	0,03	0,09	1370

	mPB	E/3z		(e -1)		mP	BE/4z		(e -1)
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m. /	КИНСИВНОСТЬ	Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m. /	Интенсивность	Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см
876	0,05 /	0,07	0,35		879	0,11	/ 0,15	0,29	801
876	0,23 /	0,31	0,34	891	879	0,17	/ 0,22	0,29	071
949	0,01 /	0,01	0,75		950	0,01	/ 0,01	0,75	
992	0,04 /	0,04	0,33	1004	997	0,02	/ 0,02	0,63	
998	0,03 /	0,03	0,27		1004	0,03	/ 0,04	0,20	1004
1036	0,00 /	0,00	0,12		1038	0,05	/ 0,06	0,31	1044
1046	0,51 /	0,56	0,73	1044	1054	0,27	/ 0,29	0,68	1061
1047	0,17 /	0,19	0,72	1044	1054	0,21	/ 0,23	0,74	1001
1049	0,03 /	0,04	0,71		1057	0,02	/ 0,03	0,67	
1069	0,16 /	0,17	0,40	1061	1074	0,13	/ 0,13	0,45	
1119	1,00 /	1,00	0,23	1135	1123	1,00	/ 1,00	0,31	1135
1158	0,16 /	0,15	0,75	1174	1165	0,23	/ 0,22	0,75	1174
1195	0,00 /	0,00	0,52		1200	0,00	/ 0,00	0,72	
1234	0,01 /	0,01	0,03		1240	0,00	/ 0,00	0,74	
1254	0,00 /	0,00	0,04		1260	0,00	/ 0,00	0,20	
1259	0,02 /	0,01	0,73		1263	0,01	/ 0,01	0,75	
1281	1,84 /	1,56	0,75		1282	1,04	/ 0,89	0,75	
1284	0,01 /	0,01	0,75		1288	0,03	/ 0,02	0,75	
1288	0,15 /	0,13	0,74	1297	1291	0,07	/ 0,06	0,75	1297
1294	0,00 /	0,00	0,03		1298	0,02	/ 0,02	0,75	
1296	0,04 /	0,03	0,75		1299	0,00	/ 0,00	0,38	
1343	0,01 /	0,01	0,71		1347	0,07	/ 0,06	0,75	
1358	0,01 /	0,01	0,75	1370	1361	0,01	/ 0,01	0,56	1370

	OLYP/3z		le -1)	OLYP/4z			le -1)
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /а.е.м. / Интенсивность	Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /а.е.м. / Интенсивность	Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см
881	0,29 / 0,38	0,33	891	886	0,27 / 0,36	0,32	891
994	0,04 / 0,05	0,33	1004	1000	0,00 / 0,00	0,55	
998	0,02 / 0,02	0,58		1002	0,03 / 0,03	0,60	
998	0,00 / 0,00	0,30		1007	0,03 / 0,03	0,18	1004
1029	0,00 / 0,00	0,73		1031	0,00 / 0,00	0,75	
1033	0,05 / 0,06	0,31		1044	0,05 / 0,06	0,31	1044
1045	0,00 / 0,00	0,12		1054	0,00 / 0,00	0,25	
1048	0,58 / 0,64	0,75	1044	1056	0,00 / 0,00	0,61	
1050	0,05 / 0,06	0,38		1060	0,52 / 0,56	0,74	1061
1050	0,00 / 0,00	0,15		1061	0,03 / 0,03	0,16	
1052	0,05 / 0,06	0,65	1061	1062	0,00 / 0,00	0,36	
1076	0,21 / 0,22	0,34	1086	1082	0,16 / 0,17	0,44	1086
1123	1,00 / 1,00	0,22	1135	1130	1,00 / 1,00	0,35	1135
1165	0,09 / 0,09	0,75	1174	1176	0,26 / 0,24	0,75	1174
1273	0,00 / 0,00	0,36		1281	0,00 / 0,00	0,09	
1277	0,02 / 0,02	0,75		1282	0,01 / 0,01	0,75	
1293	0,00 / 0,00	0,64		1300	0,01 / 0,01	0,25	
1298	1,77 / 1,48	0,75	1297	1303	1,15 / 0,96	0,75	1297
1304	0,05 / 0,04	0,75		1308	0,01 / 0,01	0,75	
1308	0,09 / 0,07	0,75		1312	0,08 / 0,06	0,75	
1316	0,00 / 0,00	0,74		1319	0,00 / 0,00	0,70	
1317	0,03 / 0,03	0,75		1320	0,02 / 0,01	0,75	
1356	0,01 / 0,00	0,48		1363	0,02 / 0,01	0,56	
1357	0,00 / 0,00	0,75		1366	0,07 / 0,06	0,75	1370
1379	0,02 / 0,01	0,73	1370	1378	0,01 / 0,01	0,35	

	BLYP/3z		(e -1)	BLYP/4z				(e -1)
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /а.е.м. / Интенсивность	Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m. / Интенсивность		Деполяризационное отношение	Экспериментальны данные (Частота, см
867	0,34 / 0,45	0,31	891	870	0,29 /	0,40	0,25	891
968	0,05 / 0,06	0,25		976	0,04 /	0,05	0,25	
979	0,04 / 0,04	0,64		983	0,02 /	0,03	0,66	
988	0,00 / 0,00	0,67		995	0,00 /	0,00	0,49	
1004	0,07 / 0,08	0,31	1004	1012	0,06 /	0,06	0,31	1004
1018	0,00 / 0,00	0,18		1025	0,00 /	0,00	0,73	
1019	0,84 / 0,93	0,75	1044	1026	0,00 /	0,00	0,69	
1020	0,07 / 0,07	0,39		1028	0,59 /	0,66	0,74	1044
1021	0,00 / 0,00	0,20		1028	0,03 /	0,03	0,18	
1022	0,08 / 0,09	0,68	1061	1030	0,00 /	0,00	0,03	
1024	0,00 / 0,00	0,73		1031	0,05 /	0,05	0,61	1061
1063	0,29 / 0,31	0,36	1086	1067	0,21 /	0,22	0,40	1086
1110	1,00 / 1,00	0,25	1135	1114	1,00 /	1,00	0,27	1135
1170	0,15 / 0,14	0,75	1174	1178	0,18 /	0,17	0,75	1174
1270	0,02 / 0,01	0,75		1274	0,01 /	0,01	0,74	
1273	0,00 / 0,00	0,57		1280	0,00 /	0,00	0,47	
1291	0,00 / 0,00	0,73		1295	1,01 /	0,84	0,75	1297
1293	1,92 / 1,59	0,75	1297	1298	0,00 /	0,00	0,01	
1296	0,00 / 0,00	0,19		1299	0,00 /	0,00	0,70	
1300	0,17 / 0,14	0,75		1302	0,07 /	0,06	0,75	
1306	0,03 / 0,03	0,75		1309	0,01 /	0,01	0,75	
1308	0,00 / 0,00	0,75		1312	0,00 /	0,00	0,49	
1343	0,02 / 0,02	0,72	1370	1349	0,09 /	0,07	0,75	1370
1345	0,00 / 0,00	0,36		1352	0,00 /	0,00	0,32	
1372	0,00 / 0,00	0,47		1377	0,00 /	0,00	0,44	

Таблица 5. Средние абсолютные значения разностей между экспериментальными и рассчитанными длинами С–С ( $\Delta_{C-C}$ ) и С–Н ( $\Delta_{C-H}$ ) связей, величинами С–С–С углов ( $\Delta_{C-C-C}$ ) и положениями максимумов наиболее интенсивных в области 800 – 1400 см<sup>-1</sup> спектральных полос ( $\Delta_v$ ) для молекулы *н*-октадекана С<sub>18</sub>H<sub>38</sub> в полностью *транс*-конформации.

Функционал	Базис	Δ <sub>C-C</sub> , Å	Δ <sub>C-H</sub> , Å	Δc-c-c, °	$\Delta_{\rm v},{\rm cm}^{-1}$
PRF	3Z	0,01	0,04	0,95	13
I DL	4Z	0,01	0,04	0,80	8
PBE0	3Z	0,10	0,12	0,92	31
	4Z	0,10	0,12	0,94	31
	3Z	0,01	0,04	0,92	12
IIIFDL	4Z	0,01	0,04	0,76	9
	3Z	0,01	0,03	0,55	8
OLII	4Z	0,01	0,03	0,39	4
	3Z	0,02	0,04	0,83	18
DLIF	4Z	0,02	0,04	0,74	15
	3Z	0,09	0,10	0,91	92
DJLIF	4Z	0,09	0,10	0,83	Нет данных

Из таблицы 5 видно, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчётных данных обеспечивает функционал OLYP и базис 4Z. В частности, разница в положениях интенсивных полос в среднем составляет около 4 см<sup>-1</sup>. Причём стоит заметить, что разница в значениях рассчитанных и экспериментальных частот валентных колебаний ещё меньше (менее 2 см<sup>-1</sup>). Из этого можно сделать вывод о том, что квантово-химическое моделирование данного спектра KP с комбинацией функционала OLYP и базиса 4Z обеспечивает хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных данных даже без применения процедуры масштабирования частот. На рисунке 8 в качестве иллюстрации этого вывода представлен экспериментальный спектр KP *н*-октадекана и уширенный спектр, рассчитанный с функционалом OLYP и базисом 4Z. Спектры нормированы на пиковую интенсивность полосы с максимумом около 1300 см<sup>-1</sup>. Процедура уширения описана в разделе 2.1.3 в данной главе. Как видно из рисунка, уширенный спектр совпадает с

экспериментальным не только с точки зрения положения полос, но и с точки зрения их относительных интенсивностей.



Рисунок 8. Экспериментальный и уширенный спектр КР *н*-октадекана С<sub>18</sub>Н<sub>38</sub>, рассчитанный с функционалом OLYP и базисом 4Z.

## 2.3. Структура и спектры КР н-гексана С<sub>6</sub>Н<sub>14</sub>

Нормальный алкан *н*-гексан  $C_6H_{14}$  является жидкостью при комнатной температуре. В жидкости молекулы *н*-алканов могут находиться в различных конформациях, в частности, для молекулы *н*-гексана их 27. Молекулы *н*-гексана в некоторых из них являются идентичными, то есть, они имеют одинаковую потенциальную энергию, совпадающие рассчитанные спектры КР и их можно получить путём зеркального отражения или поворота без нарушения геометрии. Это позволяет разделить все 27 конформаций на 10 групп, которые представлены на рисунке 9.



Рисунок 9. Молекулы *н*-гексана  $C_6H_{14}$  во всех возможных конформациях, разделённых на 10 групп зеркальных изомеров, с указанием конформаций в каждой группе.

Для молекулы *н*-гексана в полностью *транс*-конформации был проведён расчёт геометрических и спектральных параметров со всеми комбинациями функционалов и базисов, как это делалось для *н*-октадекана. Сравнение полученных данных о геометрии с литературными представлено в таблице 6, а рассчитанные спектры КР в области 800 – 1400 см<sup>-1</sup> экспериментального и рассчитанных спектрах – в таблице А2 в приложении. В таблице 7 представлены абсолютные значения разностей между геометрическими параметрами, известными из литературы и рассчитанными с использованием всех комбинаций функционалов и базисов. Анализ данных, представленных в

таблицах 6, 7 и A2, показывает, что расчёты с функционалом OLYP и базисом 4Z обеспечивают наилучшее совпадение расчётов и эксперимента.

Таблица 6. Геометрические данные (длины С–С и С–Н связей, величины углов С–С–С и С–С–Н), рассчитанные для молекулы *н*-гексана С<sub>6</sub>Н<sub>14</sub> в полностью *транс*-конформации с применением двенадцати комбинаций функционалов и базисов, а также соответствующие литературные данные.

Метод исследо	ования	Длина С–С	Длина С–Н	Угол	Угол	
Функционал	Базис	связей, Å	связей, Å	С–С–С, °	С–С–Н, °	
DDE	3Z	1,532	1,104	113,66	109,28	
<b>FDE</b>	4Z	1,529	1,104	113,81	109,28	
	3Z	1,625	1,182	113,63	109,26	
F DEU	4Z	1,622	1,183	113,72	109,26	
mDBE	3Z	1,535	1,104	113,69	109,26	
	4Z	1,532	1,104	113,84	109,27	
	3Z	1,537	1,100	114,03	109,19	
OLYP	4Z	1,533	1,100	114,19	109,19	
	3Z	1,543	1,102	113,77	109,21	
	4Z	1,540	1,102	113,85	109,24	
B3I VD	3Z	1,615	1,163	113,73	109,20	
	4Z	1,612	1,163	113,80	109,22	
		Литератур	оные данные			
Дифракция						
электронов, к	ристалли-	$1,533 \pm 0,003$	$1,118 \pm 0,006$	$111,9 \pm 0,4$	$109,5\pm0,5$	
ческие образи	ы [28]					
Двухмерный						
рентгеностру	ктурный	$1.53 \pm 0.01$		$113.0 \pm 0.5$		
анализ, жидкие смеси		$1,33 \pm 0,01$	нсі данных	$113,7 \pm 0,3$	нет данных	
[29]						

Квантово-химические				
расчёты, базис TZVP	1,535	1,106	113,39	нет данных
[100]				
Квантово-химические				
расчёты, базис 4-21G	$1,541 \pm 0,001$	$1,085 \pm 0,001$	$112,5 \pm 0,2$	$109,5\pm0,6$
[101]				
Квантово-химические				
расчёты, базис 6-31G	$1,537 \pm 0,003$	$1,087 \pm 0,001$	$114,4 \pm 1,2$	$109,0\pm0,6$
[102]				

Таблица 7. Средние абсолютные значения разностей между экспериментальными и рассчитанными длинами С–С ( $\Delta_{C-C}$ ) и С–Н ( $\Delta_{C-H}$ ) связей и величинами валентных С–С–С ( $\Delta_{C-C-C}$ ) и С–С–Н ( $\Delta_{C-C-H}$ ) углов для молекулы *н*-гексана С<sub>6</sub>Н<sub>14</sub> в полностью *транс*-конформации.

Функционал	Базис	Δc-c, Å	Δc-н, Å	Δc-c-c, °	∆с-с-н, °
PBE	3Z	0,00	0,01	0,44	0,05
	4Z	0,01	0,01	0,59	0,05
	3Z	0,09	0,08	0,41	0,07
FDLU	4Z	0,09	0,08	0,50	0,07
mDDE	3Z	0,00	0,01	0,47	0,07
	4Z	0,00	0,01	0,62	0,06
	3Z	0,00	0,00	0,81	0,14
OLIF	4Z	0,00	0,00	0,97	0,14
	3Z	0,01	0,00	0,55	0,12
BLIP	4Z	0,00	0,00	0,63	0,09
	3Z	0,08	0,06	0,51	0,13
	4Z	0,08	0,06	0,58	0,11

Моделирование спектров КР жидкого н-гексана было сделано в предположении о том, что спектр КР жидкости является суммой спектров молекул во всех возможных конформациях, при этом каждый ИЗ умножался на коэффициент, складываемых спектров учитывающий относительное содержание молекул в соответствующей конформации. Для вычисления относительного содержания молекул н-гексана BO всех конформациях относительно самой энергетически выгодной (полностью транс) была проведена оценка сверху с использованием распределения Больцмана:

$$n_i = n_0 \cdot exp\left[-\frac{E_i - E_0}{kT}\right],\tag{6}$$

где  $n_i$ ,  $E_i$  – содержание и потенциальная энергия молекул *i*-той группы,  $n_0$ ,  $E_0$ – содержание и потенциальная энергия полностью *транс*-молекулы, k – постоянная Больцмана, T = 300 К – температура. Потенциальная энергия рассчитывалась в программе на этапе оптимизации геометрии каждой молекулы. Относительное содержание  $a_i$  каждой группы рассчитывалось по формуле

$$a_i(\%) = \frac{g_i \cdot n_i}{n_0 + \sum g_i \cdot n_i} \cdot 100\%,$$
(7)

где  $g_i$  – статистический вес *i*-той группы молекул (количество конформаций в группе).

В таблице 8 перечислены конкретные конформации в каждой группе, а также приведены значения потенциальной энергии (рассчитанные в программе «Природа» и округлённые до того порядка, по которому можно различить группы между собой) и относительного содержания каждой группы. Полученные значения *a<sub>i</sub>*, представленные в таблице 8, округлены до десятых долей, однако содержание для групп 9 и 10 оказалось столь малым, что равно нулю даже при округлении до десятых, поэтому для этих групп в скобках указано точное рассчитанное значение их содержания.

Таблица 8. Состав групп конформаций молекул *н*-гексана C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, потенциальная энергия, количество конформаций в группе и относительное содержание молекул в каждой группе.

Группа молекул в различных конформациях	Энергия, отн.ед.	Количество конформаций в группе	Относительное содержание, %
1. <i>TTT</i>	-237,0595	1	52,4
2. <i>TTG</i> <sup>+</sup> , <i>TTG</i> <sup>-</sup> , <i>G</i> <sup>+</sup> <i>TT</i> , <i>G</i> <sup>-</sup> <i>TT</i>	-237,0575	4	27,5
3. $TG^{-}T$ , $TG^{+}T$	-237,0575	2	12,6
4. $TG^{-}G^{-}$ , $TG^{+}G^{+}$ , $G^{-}G^{-}T$ , $G^{+}G^{+}T$	-237,0556	4	3,6
5. $G^{-}TG^{-}$ , $G^{+}TG^{+}$	-237,0556	2	1,8
$6. G^{-}TG^{+}, G^{+}TG^{-}$	-237,0555	2	1,6
7. $G^{-}G^{-}G^{-}$ , $G^{+}G^{+}G^{+}$	-237,0537	2	0,3
8. $TG^{-}G^{+}$ , $TG^{+}G^{-}$ , $G^{-}G^{+}T$ , $G^{+}G^{-}T$	-237,0530	4	0,2
9. $G^{-}G^{-}G^{+}$ , $G^{+}G^{-}G^{-}$ , $G^{-}G^{+}G^{+}$ , $G^{+}G^{+}G^{-}$	-237,0510	4	~0 (0,0262)
10. $G^{-}G^{+}G^{-}$ , $G^{+}G^{-}G^{+}$	-237,0479	2	~0 (0,0005)

\* Точность расчётов относительного содержания выбрана такой специально, чтобы избежать казуса, когда суммарное содержание отличается от 100 %.

Сопоставление экспериментального и расчётных спектров позволило определить вклад молекул в различных конформациях в наблюдаемые полосы КР. Обнаружено, что *TTT*-конформации не дают вклады в полосы КР гексана

с частотами 826, 871, 1041 и 1082 см<sup>-1</sup>. Этот результат позволил оценить относительное содержание полностью *транс*-конформации *a*<sub>T</sub> из экспериментального спектра по следующей формуле: [43]

$$a_{\rm T}(\%) = \left(1 - \frac{I_{1082}}{k \cdot (I_{1295} + I_{1305})}\right) \cdot 100 \%, \qquad (8)$$

где  $I_{1080}$ ,  $I_{1295}$ ,  $I_{1305}$  – интегральная интенсивность спектральных полос с максимумами на 1082, 1295 и 1305 см<sup>-1</sup> соответственно, k = 0,79 – нормировочный коэффициент. Интегральные интенсивности были получены в результате декомпозиции экспериментального спектра. Коэффициент, равный 0,79, был предложен авторами работы [43] для расплава полиэтилена. Тем не менее, вычисления по формуле (8) в случае *н*-гексана с тем же значением коэффициента *k* для дали результат, согласующийся с оценкой содержания *TTT*-конформеров, полученный по формуле (7) (см. таблицу 8). А именно, значение содержания *TTT*-конформеров, определённое по формуле (8), составило 54,7 %. Это также подтверждает правильность отнесения полос с максимумами около 1082, 1295 и 1305 см<sup>-1</sup> и в очередной раз доказывает корректность выбора функционала OLYP и базиса 4Z для квантовохимических расчётов.

Экспериментальный спектр КР *н*-гексана и расчётные спектры его молекул во всех возможных конформациях представлены в таблице АЗ в приложении. Эта таблица содержит положения максимумов интенсивных полос в экспериментальных спектрах и характеристики расчётных спектров (положения полос, их интенсивности и коэффициенты деполяризации) всех групп конформаций *н*-гексана. Было установлено, что экспериментальный спектр нельзя описать спектром молекулы только лишь в полностью *транс*конформации (*TTT*). Для более точного описания необходимо использовать взвешенную сумму всех расчётных спектров. Весовыми коэффициентами в этой сумме являются значения относительного содержания из таблицы 8.

В работ [32,39–42,57,103] были ряде проведены расчёты конформационного состава *н*-гексана и относительного содержания молекул в конформациях из 1-4 групп. Например, в работе [103] были получены  $a_1 = 29 \%$ ,  $a_2 = 34 \%$ ,  $a_3 = 17 \%$ ,  $a_4 = 10 \%$ . Отличие от данных, полученных в диссертационной работе (таблица 8), можно объяснить иным подходом к расчётам в работе [103]. Её авторы оценивали относительное содержание по разнице энергий *транс*- и гош-конформеров и по количеству гош-конформеров в молекуле конкретной конформации, в отличие от непосредственного расчёта потенциальной энергий целой молекулы в данной диссертационной работе. Стоит подчеркнуть, что несмотря на расхождение в диссертантом подходах, полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными И можно считать разумной такую оценку конформационного состава н-гексана.

На рисунке 10 показаны экспериментальный спектр КР *н*-гексана и взвешенная сумма расчётных спектров его молекул во всех конформациях. Установлено, что разница между положениями полос в смоделированном и экспериментальном спектрах составляет в среднем 5 см<sup>-1</sup>, а относительные интенсивности полос в теоретическом спектре соответствуют относительным интенсивностям в экспериментальном спектре. Стоит отметить, что относительное содержание наиболее «искривлённых» молекул, содержащих в своей структуре 2 и более *гош*-конформеров, относительное содержание составляет менее 3 %. Присутствие или отсутствие спектров этих конформаций во взвешенной сумме влияет на общий вид спектра совсем незначительно. Таким образом, эти группы молекул можно не учитывать при дальнейшем анализе спектров КР *н*-гексана.



Рисунок 10. Сравнение экспериментального и суммарного расчётного спектров КР *н*-гексана с учётом относительного содержания его конформаций.

Помимо сравнения с экспериментальными данными, полученный спектр в виде взвешенной суммы сравнивался с расчётами других авторов. Например, в статье [39] были рассчитаны спектры КР конформаций н-гексана в приближении валентного силового поля, a также получены деполяризационные отношения и симметрия наиболее интенсивных полос. В исследовании [104] проводились квантово-химические расчёты спектров КР аналогично данной диссертационной работе с использованием базиса 4-21G. В таблице 9 представлены положения наиболее интенсивных полос в экспериментальном и рассчитанном спектрах *н*-гексана (рисунок 10), полученные в данной диссертации и в работах [39] и [104]. Как видно из таблицы, расчёты обеспечивают наилучшее совпадение с экспериментальными данными даже на фоне результатов других авторов.

Таблица 9. Положения наиболее интенсивных полос в экспериментальном и рассчитанном спектрах *н*-гексана.

Положения наиболее интенсивных полос, см <sup>-1</sup>								
Данные ди	ссертации	Рассчитанные в	Рассчитанные в работе [104]					
Наблюдаемые в эксперименте	Рассчитанные	работе [39]						
826	815	Нет данных	Нет данных					
871	880	Нет данных	Нет данных					
894	896	898	894					
1042	1040	1014	1007					
1083	1071	1063	1068					
1144	1141	1143	1151					
1306	1313	1301	1357					

Анализ спектров КР, рассчитанных для различных конформаций молекул *н*-гексана, позволил получить отнесение полос экспериментального спектра КР, представленное в таблице

10. Количество конформаций, чьё относительное содержание составляет менее 3 % (таблица 8), превышает общее число остальных (группы 5-10 в таблице 8). Однако несмотря на это, учёт их во взвешенной сумме спектров КР никак не влияет на результат отнесения. Полученное отнесение хорошо согласуются с данными, полученными в работах [31,33].

Таблица 10. Положения максимумов полос, наблюдаемых в экспериментальном спектре *н*-гексана, и отнесение этих полос к колебаниям молекул в конформациях из групп, представленных в таблице 8.

Наблюдаемое положение полосы, см <sup>-1</sup>	Отнесение		
812	<i>TGG</i> (группа 4)		
826	ТGТ (группа 3)		
862 (плечо)	<i>TGG</i> (группа 4)		
871	<i>TTG</i> (группа 2)		
894	<i>TTG</i> (группа 2), <i>TTT</i> (группа 1)		
1007	ТТТ (группа 1), ТТС (группа 2)		
1042	<i>TTG</i> (группа 2), <i>TGT</i> (группа 3), <i>TGG</i> (группа 4)		
1068	<i>TTT</i> (группа 1)		
1084	ТТG (группа 2), ТGT (группа 3)		
1098 (плечо)	<i>TGG</i> (группа 4)		
1144	ТТТ (группа 1), ТТС (группа 2)		
1305, 1459	<i>TTG</i> (группа 2), <i>TTT</i> (группа 1), <i>TGT</i> (группа 3), <i>TGG</i> (группа 4)		

Одной из важнейших спектральных характеристик, которая позволяет различать *н*-алканы разной длины – это положение полосы, отвечающей валентным колебаниям С–С связей в молекуле. На рисунке 11 представлена зависимость положения максимума этой полосы от длины *н*-алкана (*n*). Расчётные точки относятся к молекулам *н*-пентана C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (значение взято из статьи [21]), *н*-гексана C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и *н*-октадекана C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> в полностью *транс*конформации.



Рисунок 11. Зависимость положения максимума полосы валентных колебаний С–С связей от длины *н*-алкана (*n*). Значения  $\nu_{\infty} = 1135$  см<sup>-1</sup>,  $\beta = 313$  [50,51].

Зависимость частоты валентных колебаний С–С связей  $v_{C-C}$  от длины молекулы *н*-алкана *n* описывается полуэмпирической формулой (1). Как видно из рисунка 11, частота С–С моды, наблюдаемая в эксперименте, уменьшается с ростом длины молекулы. Рассчитанные значения частоты для молекул *н*-пентана [21], *н*-гексана и *н*-октадекана в полностью *транс*-конформации показывают аналогичное поведение. Это соответствует теоретической зависимости (1) и наблюдалось в работах [39–41,49,102,104].

Для различных конформаций молекул *н*-гексана были рассчитаны частоты С–С моды, которые представлены в таблице 11. Таблица 11. Частота валентных колебаний С–С связей, рассчитанная для всех групп конформаций молекулы *н*-гексана C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и наблюдаемая в экспериментальных спектрах КР *н*-гексана.

Группа	Частота	Группа	Частота		
конформаций	$\nu_{C-C}, \mathrm{cm}^{-1}$	конформаций	$\nu_{C-C}, \mathrm{cm}^{-1}$		
1. <i>TTT</i>	1139	6. $G^{-}TG^{+}$ , $G^{+}TG^{-}$	1127		
2. $TTG^+$ , $TTG^-$ , $G^+TT$ , $G^-TT$	1135	7. $G^{-}G^{-}G^{-}$ , $G^{+}G^{+}G^{+}$	1134		
3. $TG^{-}T$ , $TG^{+}T$	1138	8. $TG^{-}G^{+}$ , $TG^{+}G^{-}$ , $G^{-}$ $G^{+}T$ , $G^{+}G^{-}T$	1125		
4. $TG^{-}G^{-}$ , $TG^{+}G^{+}$ , $G^{-}G^{-}T$ , $G^{+}G^{+}T$	1140	9. $G^{-}G^{-}G^{+}$ , $G^{+}G^{-}G^{-}$ , $G^{-}$ $G^{+}G^{+}$ , $G^{+}G^{+}G^{-}$	1147		
5. $G^{-}TG^{-}, G^{+}TG^{+}$	1134	10. $G^{-}G^{+}G^{-}$ , $G^{+}G^{-}G^{+}$	1146		
Наблюдаемая $\nu_{C-C} = 1142 \text{ см}^{-1}$					

Видно, что рассчитанные частоты  $v_{C-C}$  локализованы в диапазоне 1125 – 1147 см<sup>-1</sup> и не имеют никакой очевидной зависимости от конформации молекулы.

Квантово-химические расчёты показали, что сечение рассеяния полосы валентных колебаний С–С связей для полностью *транс*-конформации в три и более раз превышает сечение рассеяния для того же колебания в спектрах других конформаций (таблица АЗ в приложении). С учётом преобладания молекул в полностью *транс*-конформации в жидком *н*-гексане (таблица 8) можно предположить, что именно они дают доминирующий вклад в С–С моду. Таким образом, интенсивность спектральной полосы, соответствующей валентным колебаниям С–С связей, пропорциональна относительному содержанию полностью *транс*-конформаций, а не общему количеству *транс*конформеров, как предполагалось в работе [31].

### 2.4. Результаты исследования разветвлённых алканов

Квантово-химические расчёты были использованы для интерпретации полосы, соответствующей валентного колебанию С–С связей, в спектрах КР 5-метилундекана ( $C_{12}H_{26}$ ) и 7-метилпентадекана ( $C_{16}H_{34}$ ), которые являются изомерами *н*-алканов *н*-додекана и *н*-гексадекана, соответственно. На рисунке 12 приведены спектры КР в области валентных колебаний С–С связей, зарегистрированные для *н*-гексана, *н*-додекана, 5-метилундекана и 7-метилпентадекана. В таблице 12 для этих веществ приведены значения наблюдаемых положений ( $v_{C-C}$ ) и ширины полосы валентных колебаний С–С связей. Эти характеристики были определены с помощью декомпозиции этой полосы двумя линиями, каждая из которых описывалась формулой (5).

Как уже говорилось во Введении, в случае *н*-алканов частота валентных колебаний С–С связей однозначно связана с длиной CH<sub>2</sub>-цепи в молекулах в *транс*-конформации, выраженной числом атомов углерода в этой цепи. С увеличением количества атомов углерода в *транс*-последовательности частота этих колебаний сдвигается с 1154 см<sup>-1</sup> (для *н*-алкана C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, n = 5) до 1130 см<sup>-1</sup> (для полиэтилена C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>,  $n = \infty$ ) [50]. При комнатной температуре *транс*-конформация молекул является наиболее энергетически выгодной, поэтому для *н*-алканов положение полосы, соответствующей этим колебаниям, также является мерой общего числа атомов углерода в молекуле.

Как видно из рисунка 12 и таблицы 12, положения максимумов полос валентных колебаний С–С связей в спектрах 5-метилундекана и 7-метилпентадекана отличаются от аналогичных положений в спектрах КР соответствующих изомеров. А именно, для 5-метилундекана оно наблюдается на 1142 см<sup>-1</sup>, а для 7-метилпентадекана – на 1138 см<sup>-1</sup>. Для *н*-алканов такие значения частот соответствуют 6 и 8 атомам углерода в молекуле (рисунок 12 и таблица 12). По этой причине было предположено, что в исследуемых разветвлённых алканах эти частоты относятся к колебаниям *транс*-цепей, состоящих из 6 (для 5-метилундекана) и 8 (для 7-метилпентадекана) атомов углерода, но не *транс*-цепей, состоящих из 11-12 и 15-16 атомов углерода, как ожидалось в случае их изомеров *н*-додекана и *н*-гексадекана (рисунок 12).

Предположено, что дополнительное рассеяние связано с присутствием в структуре 5-метилундекана и 7-метилпентадекана коротких *транс*-цепей длиной 5 и 7 атомов углерода, соответственно. Существование таких коротких *транс*-сегментов не является очевидным. Более того, для других разветвлённых алканов показано, что в твёрдом состоянии их молекулы находятся в вытянутой конформации [60,61].

С целью объяснить поведение полосы валентных колебаний С–С связей в диссертационной работе были проведены квантово-химические расчёты спектральных характеристик этой полосы в зависимости от конформаций молекул 5-метилундекана и 7-метилпентадекана. Для этих разветвлённых алканов было получено, что три конформации молекул – вытянутая и две изогнутых – являются энергетически самыми выгодными, их потенциальная энергия существенно ниже, чем у остальных. На рисунке 13 показаны рассчитанные структуры этих конформаций.

В таблице 13 приведены значения энергии и относительного содержания молекул 5-метилундекана в 21 исследованной конформации. Порядок конформеров в этой таблице идёт, начиная с более короткой алкильной цепи («слева направо», если смотреть на рисунок 13), боковая CH<sub>3</sub> группа в обозначении не участвует. Изогнутая 2` конформация, приведённая в таблице, была получена только при моделировании структуры изогнутой 2 конформации, в которой угол между алкильными цепями меньше (около 90°).

Для 7-метилпентадекана были рассчитаны структуры трёх наиболее энергетически выгодных конформаций аналогично случаю 5-метилундекана. Геометрические параметры и рассчитанная частота валентных колебаний С–С связей энергетически выгодных конформаций 5-метилундекана представлены в таблице 14, 7-метилпентадекана – в таблице 15. Значения ΔЕ и ΔE<sub>0</sub> (ΔE, скорректированная на энергию нулевых колебаний) – отличия между

рассчитанной энергией каждой конформации и энергией вытянутой конформации.



Рисунок 12. Экспериментальные спектры КР *н*-алканов, 5-метилундекана и 7-метилпентадекана. Пунктирной линией отмечено положение полосы валентных колебаний С–С связей.

Таблица 12. Значения частоты валентных колебаний С–С связей ( $v_{C-C}$ ) и ширины спектральных полос, относящихся к этим колебаниям, полученные из экспериментальных спектров КР 5-метилундекана, 7-метилпентадекана и *н*-алканов.

Образец	$\nu_{C-C}, \mathrm{cm}^{-1}$	Ширина, см <sup>-1</sup>
5-метилундекан С <sub>12</sub> Н <sub>26</sub>	1142	16
7-метилпентадекан С <sub>16</sub> Н <sub>34</sub>	1138	12
<i>н</i> -гексан С <sub>6</sub> Н <sub>14</sub>	1142	10
<i>н</i> -октан С <sub>8</sub> Н <sub>18</sub>	1137	13
<i>н</i> -додекан С <sub>12</sub> Н <sub>26</sub>	1134	11
<i>н</i> -гексадекан С <sub>16</sub> Н <sub>34</sub>	1132	11



Рисунок 13. Оптимизированные структуры наиболее энергетически выгодных конформаций 5-метилундекана C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> (A-B) и 7-метилпентадекана C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (Г-Е). Красные пронумерованные сферы – атомы углерода, белые – атомы водорода.

Таблица 13. Конформации молекул 5-метилундекана C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, их потенциальная энергия, количество зеркальных изомеров каждой конформации и их относительное содержание (оценка сверху).

Конформация	Энергия,	Количество	Содержание, %
	отн.ед.	зеркальных	
		изомеров	
Вытянутая <i>TT – TTT</i>	-472,5570	2	21,6
Изогнутая 1 <i>ТТ – ТТТТ</i>	-472,5568	2	16,9
Изогнутая 2 ТТ – ТТТТ	-472,5568	2	16,9
$TG^{-} - TTT$	-472,5550	4	5,1
$TT - TTG^{-}$	-472,5550	4	5,1
$TT - G^+TT$	-472,5550	4	4,7
$TT - TG^+T$	-472,5549	4	4,6
$G^+T - TTT$	-472,5549	4	4,4
$TT - TTG^+$	-472,5549	4	4,2
$TT - TTG^{-}$	-472,5548	4	4,1
$TT - G^+TT$	-472,5547	4	3,6
$G^{-}T - TTT$	-472,5547	4	3,5
Изогнутая 2` ТТ – ТТТ	-472,5549	2	2,3
$G^{-}G^{-}-TTT$	-472,5529	4	0,6
$G^{-}T - TG^{+}T$	-472,5529	4	0,5
$TG^+ - TG^+T$	-472,5529	4	0,5
$G^{-}G^{-}-TTT$	-472,5529	4	0,5
$G^+T - TG^+T$	-472,5528	4	0,5
$G^+G^+ - TTT$	-472,5526	4	0,4
$G^{-}G^{-}-TG^{+}T$	-472,5508	4	0,1
$TT - G^{-}G^{+}T$	-472,5501	4	0 (точно: 0,0280)

\* Точность расчётов относительного содержания выбрана такой специально, чтобы избежать казуса, когда суммарное содержание отличается от 100 %.
Таблица 14. Рассчитанные характеристики трёх наиболее энергетически выгодных конформаций 5-метилундекана С<sub>12</sub>H<sub>26</sub>.

	Конформации			
Характери	Вытянутая	Изогнутая	Изогнутая	
		·	1	2
ΔЕ, ккал/	0	0,112	0,112	
ΔЕ <sub>0</sub> , ккал/	моль	0	0,144	0,145
Длина С–С с	связи, Å	1,54	1,54	1,54
Торсионные углы (в короткой цепи), °	C1C2C3C4	-180,0	-179,3	179,7
	C2-C3-C4-C5	-175,3	178,7	-177,3
Торононин ю улин (р	C3–C4–C5–C7	168,3	72,8	165,3
	C3-C4-C5-C6	-65,8	-161,5	-70,0
цептральной части),	C6-C5-C7-C8	65,9	70,5	161,6
	C4–C5–C7–C8	-168,2	-164,8	-72,7
	С5-С7-С8-С9	175,6	177,8	-178,7
Торсионные углы (в	С7–С8–С9–С10,			
линной цепи) о	C8–C9–C10–C11,	59,9	-59,9	179,8
длинной цепи),	C9–C10–C11–C12			
			1143	1142
$v_{C-C}, c$ M	1139	(5,87)	(8,64)	
(RSA, oth	(17,265)	1149	1150	
		(8,87)	(6,34)	

\* Нумерация атомов в таблице соответствует нумерации на рисунке 13.

	Конформации			
Характеристика		D	Изогнутая	Изогнутая
		<b>Б</b> ытянутая	1	2
ΔЕ, кка	п/моль	0	0,108	0,107
ΔЕ₀, кка	л/моль	0	0,145	0,157
Длина С–С	С связи, Å	1,53	1,54	1,54
Торононико илик (р	C1–C2–C3–C4,			
торсионные углы (в	C2–C3–C4–C5,	-180,0	-179,7	59,9
короткой цепи),	C3-C4-C5-C6			
	C4–C5–C6–C7	-175,5	178,9	-177,8
Tomorrowski komerci (p	С5-С6-С7-С9	168,0	72,9	164,8
торсионные углы (в	С5-С6-С7-С8	-66,0	-161,4	-70,5
центральной части),	C8-C7-C9-C10	66,0	70,5	161,5
	C6-C7-C9-C10	-168,0	-164,8	-72,8
	C7–C9–C10–C11	175,5	177,8	-178,9
	C9–C10–C11–C12,			
Торононные удин (р	C10-C11-C12-C13,		36,1	
торсионные углы (в	C11–C12–C13–C14,	180,0		179,8
длинной цепи),	C12-C13-C14-C15,			
	C13-C14-C15-C16			
			1140 (8 16)	1140
$v_{C-C}, cm^{-1}$		1136	1140 (0,10)	(11,62)
(RSA, o	тн.ед.)	(27,87)	1146	1147
		(13,24)	(10,80)	

Таблица 15. Рассчитанные характеристики трёх наиболее энергетически выгодных конформаций 7-метилпентадекана С<sub>16</sub>Н<sub>34</sub>.

\* Нумерация атомов в таблице соответствует нумерации на рисунке 13.

На рисунке 14 (А) представлены результаты квантово-химических расчётов спектров КР для изомеров алканов с общей формулой  $C_{12}H_{26}$ : *н*-додекана в *транс*-конформации и 5-метилундекана в вытянутой и двух изогнутых конформациях; на рисунке 14 (Б) — для изомеров алканов с общей формулой  $C_{16}H_{34}$ : *н*-гексадекана в *транс*-конформации и 7-метилпентадекана в вытянутой и двух изогнутых конформациях. Частоты и значения RSA, соответствующие валентным колебаниям С–С связей, приведены в таблицах 14 и 15.

Согласно квантово-химическим расчётам, в случае *транс*-конформации или вытянутой конформации в спектре КР содержится только одна интенсивная полоса, соответствующая валентным колебаниям С–С связей, а в случае изогнутых конформаций этим колебаниям отвечают две полосы. Рассчитанные частоты колебаний в этих случаях приведены в таблицах 14 и 15. Для молекул 5-метилундекана эти частоты соответствуют колебаниям в *транс*-последовательностях, содержащих 5 и 6 атомов углерода, а для молекул 7-метилпентадекана – 7 и 8 атомов углерода.

Стоит отметить, что вытянутая конформация является наиболее энергетически выгодной, а значение RSA полосы валентных колебаний С-С связей для молекул в этой конформации достаточно большое. Тем не менее, экспериментальные спектры КР исследуемых разветвлённых алканов в области 1100 – 1200 см<sup>-1</sup> лучше согласуются с рассчитанными спектрами для молекул в изогнутых конформациях, для которых значения RSA этой полосы примерно в 2 раза меньше (рисунок 14, таблицы 14 и 15). Этот парадоксальный результат можно объяснить тем, что, во-первых, рассчитанные спектры молекул 5-метилундекана и 7-метилпентадекана в изогнутых конформациях в области 1100 – 1350 см<sup>-1</sup> практически идентичны (в частности, рассчитанные частоты валентных колебаний С-С связей, таблицы 14 и 15). Во-вторых, суммарное содержание молекул в изогнутых конформациях составляет 33,8 % (для 5-метилундекана) и 41,8 % (для 7-метилпентадекана), что в 1,6 и 1,7 раза, соответственно, превышает содержание молекул в вытянутой конформации (таблица 13). Таким образом, превалирующий вклад в полосу КР, отвечающую валентным колебаниям С–С связей, дают колебания молекул в изогнутых конформациях.



Рисунок 14. Рассчитанные спектры КР изомеров алканов  $C_{12}H_{26}$  и  $C_{16}H_{34}$  в различных конформациях в области 1100 – 1360 см<sup>-1</sup>. Числа на спектрах означают величины RSA соответствующих полос, приведённые в таблицах 14 и 15.

Таким образом, установлено, что колебания молекул в трёх наиболее энергетически выгодных конформациях вносят основной вклад в полосу валентных колебаний С-С связей в спектрах КР 5-метилундекана и 7-метилпентадекана. Квантово-химические расчёты в случае обоих веществ показали, что изгиб молекулы, при котором в её цепи образуются два полностью *транс*-сегмента разной длины, полоса валентных колебаний С-С связей расщепляется на две близко расположенные компоненты, причём их суммарная интенсивность сопоставима с интенсивностью в случае вытянутой 14 и 15). С помощью анимации колебаний, конформации (таблицы соответствующих этим компонентам, было определено, что компоненты с меньшей частотой относится к такому колебанию молекул, при котором в короткой и в длинной цепи валентные колебания С-С связей происходят синфазно. В случае компонент с большей частотой эти колебания происходят в противофазе, то есть, когда короткая цепь сжимается, длинная цепь растягивается.

Установлено также, что, несмотря на тот факт, что вытянутая конформация для 5-метилундекана и 7-метилпентадекана является энергетически самой выгодной, больший вклад в полосу валентных колебаний С–С связей дают две изогнутые конформации. Это связано с тем, что суммарное содержание молекул в изогнутых конформациях превышает содержание молекул в вытянутой конформации (таблица 13). Этот вывод хорошо согласуется с наблюдающейся в экспериментальных спектрах асимметричным профилем полосы, соответствующей валентным колебаний С–С связей.

### 2.5. Основные результаты исследования алканов

В работе проведены квантово-химические расчёты структуры и спектров КР молекул *н*-гексана (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) и *н*-октадекана (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>) в полностью *транс*конформации на основе теории функционала плотности с применением 12

комбинаций различных функционалов плотности и базисов волновых функций Гауссова типа. Сравнение рассчитанных геометрических параметров (длин С–С и С–Н связей, величин углов С–С–С и С–С–Н) и спектральных характеристик (частот, интенсивностей и деполяризационных отношений полос) с экспериментальными и литературными данными показало, что наилучшее совпадение обеспечивает комбинация функционала OLYP и расширенного базиса 4Z. Таким образом, эта комбинация была выбрана для проведения расчётов для всех остальных исследуемых в работе молекул.

Для *н*-гексана и 5-метилундекана ( $C_{12}H_{26}$ ) и 7-метилпентадекана ( $C_{16}H_{34}$ ) получены количественные оценки содержания молекул в различных конформациях. Проведено отнесение полос экспериментального спектра *н*-гексана в диапазоне 700 – 1650 см<sup>-1</sup> к колебаниям его молекул в различных конформациях. Установлено, что интенсивность полосы валентных колебаний С–С связей в спектрах КР *н*-гексана пропорциональна относительному содержанию молекул в полностью *транс*-конформации, а не общему количеству *транс*-конформеров, как предполагалось в работе [31].

Для 5-метилундекана и 7-метилпентадекана впервые зарегистрирован и объяснён эффект расщепления полосы, соответствующей валентным колебаниям С–С связей. Также, было обнаружено, что в случае молекул обоих соединений вытянутая конформация является энергетически самой выгодной, но несмотря на это, больший вклад в полосу валентных колебаний С–С связей дают молекулы в двух изогнутых конформациях. Это связано с тем, что их суммарное содержание превышает содержание молекул в вытянутой конформации.

### Глава 3. Результаты исследования поливинилхлорида

В главе представлены результаты анализа экспериментальных спектров КР ПВХ, деградированного в различных условиях, и рассчитанных спектров полиенов различного строения и состоящих из различного количества (*n*) сопряжённых двойных углерод-углеродных связей. Далее в диссертации для краткости последняя величина будет называться длиной полиена

В этой главе будут использованы формулы (2) – (4) из главы 1, поэтому для удобства они продублированы здесь с сохранением нумерации:

$$\lambda_{\text{B036}} = 700 - 537,7 \cdot \exp[-0,0768 \cdot n], \tag{2}$$

$$v_{C=C} = 1461 + 151,2 \cdot \exp[-0,07808 \cdot n], \tag{3}$$

$$\nu_{C-C} = A + B/n. \tag{4}$$

### 3.1. Описание экспериментов

### 3.1.1. Описание образцов

В работе исследовались две группы образцов:

- недеградированные плёнки ПВХ,
- плёнки ПВХ, подвергнутые термо- и фотовоздействиям и содержащие вследствие этого полиеновые последовательности (-(C=C)-)n.

Недеградированные плёнки ПВХ получали растворением порошка ПВХ чистотой 99 % (389293, Sigma Aldrich, США, M<sub>w</sub> ~ 43000 Да, средняя M<sub>n</sub> ~ 22000 Да) в тетрагидрофуране (ТГФ) до получения раствора с концентрацией 20 %. Раствор заливался в чашки Петри, где ТГФ выпаривался при комнатной температуре до образования образцов. Толщина

изготовленных образцов: 0,5 – 1,0 мм. Они разрезались на куски размером примерно 3х3 см. Далее в работе под словом «плёнки» будут подразумеваться именно такие куски.

При фотодеградации плёнки ПВХ облучали УФ лампой (Vilber Lourmat 208.BL, Германия) с длиной волны света  $\lambda = 365$  нм (эта длина волны соответствует «мягкому» режиму деградации, при котором не происходят разрывы цепей ПВХ), при комнатной температуре в течение различного времени. Плотность мощности излучения на поверхности образцов составляла 30 Вт/м<sup>2</sup>.

Для получения термодеградированных образцов плёнки недеградированного ПВХ помещались в печь, предварительно нагретую до необходимой температуры, и выдерживались в течение различного времени. После этого плёнки охлаждались на воздухе при комнатной температуре. Условия деградации всех образцов ПВХ указаны в таблице 16. Процент разложения фото- и термодеградированных пленок, определённый по потере массы, составил менее 1 %.

Образец ПВХ	Условия деградации образцов					
	Недеградированный					
	Фотодеградированные (время УФ облучения):					
Плёнка, полученная из	<ul> <li>20, 40 и 60 часов</li> <li>(энергетическая экспозиция, соответственно,</li> <li>0,6, 1,2 и 1,8 кДж/м<sup>2</sup>)</li> </ul>					
ПВХ (389293, Sigma Aldrich) в ТГФ	Термодеградированные (температура и время выдержки): 65 °C – 10, 20, 30 минут					
	110 °C – 3, 6, 9 минут 120 °C – 20 минут 140 °C – 5 минут					

Таблица 16. Условия деградации образцов ПВХ.

#### 3.1.2. Методика эксперимента

Спектры КР регистрировались при пяти длинах волн возбуждающего излучения  $\lambda_{воз6}$  (488,0, 514,5, 532,0, 647,1 и 785,0 нм) для образцов ПВХ, облучённого УФ излучением, и при одной длине волны 532,0 нм для образцов термодеградированного ПВХ.

Для регистрации спектров КР при  $\lambda_{воз6} = 488,0$  и 514,5 нм использовался одинарный монохроматор Triax (TRIAX 550, Jobin Yvon, Франция) с дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм и Ar<sup>+</sup>-лазер (Innova 308, Coherent INC., США). Для регистрации спектров КР с  $\lambda_{воз6} = 647,1$  нм использовался тройной монохроматор (T64000, Jobin Yvon, Франция) с дифракционными решетками (1800 штрихов/мм) и Kr<sup>+</sup>-лазер (Innova 302, Coherent, Inc., Cанта-Клара, США). Для широкополосного детектирования рассеянного света использовались охлаждаемые жидким азотом ПЗС-матрицы (Jobin Yvon, Франция). Спектры КР регистрировались в геометрии обратного рассеяния. Мощность лазера на поверхности образца составляла 2 мВт, а лазерный луч фокусировался на образце с помощью микрообъектива с увеличением 50X и числовой апертурой 0,50 (Olympus, Япония). Спектральное разрешение при регистрации спектров при  $\lambda_{воз6} = 488,0, 514,5$  и 647,1 нм составляло 3 см<sup>-1</sup>.

Для регистрации спектров КР при  $\lambda_{B036} = 785,0$  нм использовался портативный спектрометр i-Raman Plus (BWS465-785S, B&W Tek, CША). Спектры КР, полученные при лазерном возбуждении с  $\lambda_{B036} = 532,0$  нм, были зарегистрированы с использованием спектрометра, описанного в пункте 2.1.2 главы 2 данной диссертации. Спектральное разрешение при возбуждении с длинами волн 532,0 и 785,0 нм было лучше, чем 5 см<sup>-1</sup>.

Калибровка всех экспериментальных установок по частоте выполнялась при анализе полосы КР толуола с максимумом около 1003 см<sup>-1</sup>.

В дополнение для исследуемых образцов на спектрометре СФ-256 (ООО Ломо Фотоника) были зарегистрированы спектры УФ-Вид поглощения.

#### 3.1.3. Квантово-химическое моделирование

Как и при расчёте спектров алканов, квантово-химические вычисления, включающие в себя оптимизацию геометрических параметров молекул (длин связей, валентных и торсионных углов) и расчёты спектров КР (частот, сечений рассеяния, деполяризационных отношений), были основаны на методе функционала плотности и проводились в некоммерческой программе «Природа 6» [13,14]. При расчётах использовалась комбинация функционала плотности OLYP и расширенного базиса волновых функций 4Z. Для сравнения экспериментальных и рассчитанных спектров производилась процедура уширения рассчитанных спектров, описанная в разделе 2.1.3 в главе 2 диссертации. При уширении спектров ширина отдельной спектральной полосы принималась равной 10 см<sup>-1</sup>.

Были рассчитаны спектры КР:

- 30 *транс*-изомеров полиеновых последовательностей Н(–СН=СН–)<sub>n</sub>Н, содержащих *n* = 3 – 30, 35 и 40 двойных углеродуглеродных связей;
- 18 *транс*-изомеров полиеновых последовательностей СН<sub>3</sub>(-CH=CH-)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, содержащих n = 3 – 20 двойных углеродуглеродных связей;
- все *цис*-изомеры полиенов H(–CH=CH–)<sub>n</sub>H с одной *цис*-связью, содержащие n = 9, 10, 11, 15 и 24 двойные углерод-углеродные связи;
- 17 модельных молекул деградированного атактического ПВХ.

В дополнение с использованием функционалов РВЕ, РВЕО, ВЗLYР и базиса 4Z были вычислены спектры КР *транс*-изомеров полиеновых последовательностей с *n* = 9, 12, 15 и 24.

Молекулы полиенов строились из набора СН групп и замыкались либо двойной углеродной связью с СН<sub>2</sub> группой, либо одинарной углеродной связью с СН<sub>3</sub> группой.

Промышленный, в том числе и исследуемый ПВХ является атактическим полимером. Атомы хлора в таком полимере чередуются случайным образом относительно углеродной цепи (см. рисунок 2 в разделе 1.2.1 главы 1). Ниже описан разработанный диссертантом алгоритм для моделирования молекулы атактического ПВХ.

Модельные молекулы недеградированного ПВХ представляли собой олигомеры из определённого количества мономеров винилхлорида. Они строились в виде *транс*-последовательностей –CH<sub>2</sub>–CHCl– групп. С обоих концов получившиеся последовательности замыкались атомом водорода. Для моделирования молекулы деградированного ПВХ изначально была создана структура атактического олигомера винилхлорида: *транс*-структура длиной в 20  $H(-CH_2-CHCl-)_{20}H.$ Для мономеров винилхлорида: того чтобы смоделировать случайное расположение атомов хлора относительно углеродного скелета молекулы, для каждого из них с помощью генератора случайных чисел выбиралась одна из цифр «0» или «1», которая определяла их положение. Цифра «0» означала, что при построении молекулы атом хлора располагался по левую сторону от углеродного скелета (если смотреть вдоль него), а цифра «1» - по правую сторону. Затем была проведена оптимизация геометрии построенной молекулы. Полученная атактическая молекула стала исходной для всех остальных молекул деградированного ПВХ, исследуемых в данной работе. Для получения более коротких олигомеров необходимое количество мономеров замещалось атомом водорода. Модельные молекулы деградированного ПВХ представляли собой полиеновые последовательности различной длины, замкнутые с обоих концов атактическими олигомерами винилхлорида также разной длины. Для этого из центральной части удалялось необходимое атактических олигомеров количество атомов водорода и хлора, связанных с соседними атомами углерода. Число таких пар

удалённых атомов равно длине полиена, поскольку оборванные связи после удаления атомов замыкались парами друг на друге, образуя последовательность сопряжённых C=C и C-C связей.

# 3.2. Вывод аналитической зависимости между частотой валентных колебаний C=C связей и длиной полиена

Как упоминалось в обзоре литературы, эмпирический подход к определению зависимости (3) имеет серьёзные недостатки и существует необходимость развития подходов, опирающихся В том числе на теоретическое рассмотрение. В данном диссертационном исследовании предложен довольно простой и новый для полиенов подход к выводу аналитической зависимости между частотой колебания C=C связей  $v_{C=C}$  и длиной полиена *n* с использованием законов классической механики. Предложенное рассмотрение является расширением подхода, предложенного в работе [51] для зигзагообразной цепочки атомов, содержащих один тип химической связи. В настоящей диссертации для описания колебаний С=С связей в полиеновой последовательности рассматривалось уравнение движения цепочки атомов с тремя типами связей: одинарными (С-С), двойными (С=С) углерод-углеродными связями И дополнительными виртуальными вертикальными связями, которые использовались ЛЛЯ моделирования движения атомов углерода в зигзагообразной цепи. Рисунок 15 показывает полученные в результате квантово-химических расчётов движения атомов углерода при колебаниях С=С связей в оптимизированной полностью *транс*-геометрии полиеновой цепи с n = 5 (рисунок 15 (A)) и модель цепочки атомов с дополнительными виртуальными вертикальными связями (рисунок 15 (Б)).



Рисунок 15. (А) Движения атомов углерода, смоделированные методом ТФП, для валентных колебаний C=C связей в полиеновой цепи с длиной *n* = 5. Красные шарики обозначают атомы углерода, серые шарики – атомы водорода. (Б) Теоретическая модель цепочки атомов с дополнительными виртуальными вертикальными связями.

Для цепочки, показанной на рисунке 15 (А), справедливо использовать различные коэффициенты жёсткости  $\beta_s$ ,  $\beta_D$  и  $\gamma$  для С–С, С=С и дополнительных виртуальных связей, соответственно. Кроме того, для обозначения двух наборов атомов углерода, чередующихся со связями с разным порядком, можно использовать чётные и нечётные индексы. Силы  $F_{2l}$  и  $F_{2l+1}$ , действующие на эти атомы с номерами 2l и 2l+1 соответственно, определяются следующей системой уравнений движения:

$$\begin{cases} F_{2l} = -\gamma u_{2l} + \beta_s (u_{2l+1} - u_{2l}) - \beta_D (u_{2l} - u_{2l-1}), \\ F_{2l+1} = -\gamma u_{2l+1} - \beta_s (u_{2l+1} - u_{2l}) + \beta_D (u_{2l+2} - u_{2l+1}). \end{cases}$$
(9)

Здесь *u*<sub>2*l*</sub> — смещение атома углерода с номером 2*l* из положения равновесия. Учитывая взаимодействие только между ближайшими соседними атомами [105], система (9) примет вид:

$$\begin{cases}
M\ddot{u}_{2l} = -\gamma u_{2l} + \beta_S u_{2l+1} - (\beta_S + \beta_D) u_{2l} + \beta_D u_{2l-1}, \\
M\ddot{u}_{2l+1} = -\gamma u_{2l+1} + \beta_S u_{2l} - (\beta_S + \beta_D) u_{2l+1} + \beta_D u_{2l+2},
\end{cases}$$
(10)

где M – масса атома углерода. Далее, учитывая то, что колебания атомов с номерами 2l и 2l+1 могут иметь разные амплитуды  $u_1$  и  $u_2$ , можно найти решение системы уравнений (10) в следующем виде [51]:

$$\begin{cases} u_{2l} = u_1 e^{i(2lka - \omega t)}, \\ u_{2l+1} = u_2 e^{i([2l+1]ka - \omega t)}, \end{cases}$$
(11)

где *k* — величина волнового вектора, *a* — период зигзагообразной полиеновой цепи, *ω* — угловая частота, *t* — время.

Подстановка решения в виде (11) в систему уравнений (10) приводит к уравнению (12) и, наконец, к уравнению (13), которое показывает связь между  $\omega$  и *k*:

$$det \begin{pmatrix} M\omega^2 - (\gamma + \beta_S + \beta_D) & \beta_S e^{ika} + \beta_D e^{-ika} \\ \beta_S e^{-ika} + \beta_D e^{ika} & M\omega^2 - (\gamma + \beta_S + \beta_D) \end{pmatrix} = 0,$$
(12)

$$M\omega^2 = (\gamma + \beta_S + \beta_D) \pm \sqrt{(\beta_S + \beta_D)^2 - 4\beta_S \beta_D sin^2(ka)}.$$
 (13)

Знак «минус» в уравнении (13) соответствует движению соседних атомов в противоположных направлениях (рисунке 15 (Б)), т.е. к продольной оптической моде [105]. Экспериментальные исследования материалов, содержащих полиеновые последовательности, показывают, что частота колебаний C=C связей уменьшается с увеличением длины полиеновых цепей [8,12,66,77,79]. Поэтому далее в уравнении (13) будет рассматриваться только знак «минус».

Циклические граничные условия  $u_{2l+N} = u_{2l}$ , где N — число элементарных ячеек, приводят к возможным значениям  $k = \pi/Na$  [51,92]. Для зигзагообразной цепочки N равно половине общего числа атомов в цепи, то есть в случае полиеновой последовательности совпадает с числом C=C связей  $(N \equiv n)$ . Таким образом, получается следующее соотношение между частотой колебания C=C связей  $v_{C=C}$  и числом *n* двойных связей (длиной полиеновой последовательности):

$$\nu_{C=C} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\beta_S + \beta_D}{M} \cdot \left(1 + \alpha - \sqrt{1 - \frac{4\beta_S \beta_D}{(\beta_S + \beta_D)^2} \sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)}\right)},$$
 (14)

где c – скорость света, а  $\alpha = \gamma/(\beta_s + \beta_d)$  — безразмерная величина, описывающая гибкость цепочки атомов.

На рисунке 16 показана зависимость значений  $v_{c=c}$  от длины полиена *n*, включая частоты, наблюдаемые в спектрах КР деградированного ПВХ в данном исследовании, полиенов в полностью *mpanc*-конформации с бутиловыми концевыми группами [79], линейных каротиноидов и гомологов β-каротина [77]. Розовая кривая на рисунке 16 рассчитана с использованием эмпирической формулы (3), а чёрная – с использованием аналитического соотношения (14) со следующими параметрами:  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/сек,  $M = 12 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}$  кг,  $\beta_S = 5$  H/см,  $\beta_D = 8$  H/см [106] и  $\alpha = 1,21$ . Значение  $\alpha$  было определено методом наименьших квадратов путём аппроксимации комбинации экспериментальных данных для фотодеградированного ПВХ и данных для полиенов в полностью *mpanc*-конформации с бутиловыми концевыми группами [79] зависимостью, которая описывается формулой (14). Значения  $\beta_S$  и  $\beta_D$  были получены в квантово-химических расчётах для коротких полиенов с n = 3 и 4 [106].



Рисунок 16. Зависимости экспериментально наблюдаемых значений  $v_{C=C}$  от длины полиена *n*, а также кривые, рассчитанные с использованием эмпирической формулы (3) и аналитического соотношения (14).

Как видно из рисунка 16, выведенная аналитическая формула (14) хорошо описывает связь  $v_{C=C}$  и *n* не только для полиенов в полностью *транс*-конформации с бутиловыми концевыми группами и фотодеградированного ПВХ, но и для линейных каротиноидов и гомологов  $\beta$ -каротина, а также для образцов термодеградированного ПВХ, изучаемого в настоящей работе.

В таблице 17 приведено сравнение длин полиенов, рассчитанное по эмпирической формуле (3) и аналитической формуле (14) для набора частот с шагом в 5 см<sup>-1</sup>.

Таблица 17. Частоты  $v_{C=C}$  валентных колебаний C=C связей в полиенах и соответствующие им длины полиенов (т.е. количество C=C связей), рассчитанные по формулам (3) и (14).

$\nu_{C=C}, \mathrm{cm}^{-1}$	<i>п</i> , количество С=С связей				
	Формула (3)	Формула (14)			
1490	21,1	24,7			
1495	19,1	17,1			
1500	17,4	13,9			
1505	15,8	12,0			
1510	14,4	10,7			
1515	13,2	9,7			
1520	12,1	9,0			
1525	11,0	8,4			
1530	10,0	7,9			

Из рисунка 16 и таблицы 17 видно, что обе формулы дают близкие значения n для полиенов с n = 9 - 24, то есть, как раз для тех полиенов, чья длина соответствует оптимальным условиям резонанса в видимом спектральном диапазоне. Различие в рассчитанных по формулам (3) и (14) длинах полиенов не превышает 4 С=С связей.

Стоит отметить, что параметры  $\alpha$ ,  $\beta_S$  и  $\beta_D$ , входящие в формулу (14), необходимо в дальнейшем скорректировать, чтобы формулу (14) можно было применить для анализа молекул, содержащих полиены с более широким диапазоном значений *n*. Однако в рамках данной диссертационной работы формула (14) с указанными значениями этих параметров была выведена лишь с целью проверить, насколько точные данные будет давать такой аналитический подход, при этом минимально опираясь на экспериментальные данные.

#### 3.3. Результаты исследования полиенов

В данном разделе представлены результаты квантово-химических расчётов методом ТФП спектров КР полиенов для оценки влияния на их спектры таких факторов, как длина полиеновой последовательности (выражаемая в количестве *n* сопряжённых C=C связей), положения *цис*-связи и наличия различных концевых групп.

# 3.3.1. Анализ рассчитанных спектров КР *транс*-изомеров полиенов

В качестве примера на рисунке 17 представлены уширенные рассчитанные методом ТФП спектры КР полиенов с n = 9, 11, 13, 15, 17 и 19. Рассчитанные спектры КР всех исследованных полиенов с n = 3 - 30, 35 и 40 представлены в таблице А4 в приложении. Как и ожидалось, в исследуемом диапазоне 500 – 1600 см<sup>-1</sup> в рассчитанных спектрах полиенов проявляются две интенсивные полосы, отвечающие валентным колебаниям С–С (около 1100 см<sup>-1</sup>) и С=С связей (около 1500 см<sup>-1</sup>).

Расчёты спектров показали, что интенсивность полос колебаний полиенов возрастает с увеличением длины полиеновой последовательности (таблица A4 в приложении). Также установлено, что с ростом длины полиенов обе полосы смещаются в низкочастотную область. На рисунке 18 показаны вычисленные с помощью квантово-химических расчётов частоты валентных колебаний C=C связей как функция длины полиена *n*. Для сравнения на этом же рисунке показаны зависимости (3) и (14), экспериментальные значения частот этих колебаний для деградированного ПВХ, а также литературные данные для полиенов в полностью *транс*-конформации с бутиловыми концевыми группами [79], линейных каротиноидов и гомологов  $\beta$ -каротина [77].



Рисунок 17. Уширенные рассчитанные спектры КР полиенов с различными длинами *n*.

Как показано на рисунке 18, рассчитанные частоты  $v_{C=C}$  хорошо совпадают с экспериментальными значениями частот для полиенов с n < 7. Средняя разница в этом случае составляет всего 5 см<sup>-1</sup>. С увеличением длины полиена растёт ошибка расчётов, и при n > 15 расхождения становятся значительными (более 47 см<sup>-1</sup>). В результате зависимость рассчитанных частот  $v_{C=C}$  от длины полиена заметно отклоняется от зависимостей, полученных по формулам (3) и (14).

Необходимо уточнить, что во всех квантово-химических расчётах, представленных в диссертации, частота  $v_{C=C}$  определялась по положению максимума полосы колебаний C=C связей в уширенных спектрах. Однако сравнение показало, что значения, рассчитанные непосредственно в

программе «Природа» (таблица А4 в приложении) и по уширенным спектрам КР, совпадают.



Рисунок 18. Зависимости рассчитанных и экспериментально наблюдаемых значений  $v_{C=C}$  от длины полиена *n*, а также кривые, рассчитанные с использованием эмпирической формулы (3) и аналитического соотношения (14).

Таблица 18 показывает сравнение частот  $v_{C=C}$  валентных колебаний C=C связей в полиенах разной длины *n*, наблюдаемых в экспериментальных спектрах фотодеградированного ПВХ и рассчитанных с использованием базиса 4Z и различных функционалов плотности. Видно, что моделирование с функционалом OLYP даёт наиболее близкие к эксперименту величины.

Таблица 18. Значения частоты  $v_{C=C}$  валентных колебаний C=C связей в полиенах разной длины *n*, наблюдаемые в эксперименте для фотодеградированного ПВХ и рассчитанные с использованием базиса 4Z и различных функционалов плотности.

	Частота $\nu_{C=C}$ , см <sup>-1</sup>						
n	Эксперимент	Расчёты					
		OLYP	PBE	B3LYP	PBE0		
9	1526	1512	1507	1341	1310		
12	1512	1482	1475	1317	1283		
15	1508	1460	1453	1300	1265		
24	1483	1422	1414	1273	1234		

## 3.3.2. Влияние изомерии на спектры КР полиенов

Для исследования влияния изомерии молекулы на частоту  $v_{C=C}$  валентных колебаний C=C связей были рассчитаны спектры всех возможных *цис*изомеров полиенов с n = 9, 10, 11, 15 и 24, содержащих одну *цис*-связь. На рисунке 19 в качестве примера показаны некоторые *цис*-изомеры полиена с n = 15.



Рисунок 19. Структуры *цис*-изомеров полиена с *n* = 15, содержащие одну *цис*-связь.

Рисунок 20 на следующих двух страницах показывает уширенные спектры смоделированных молекул в областях валентных колебаний С–С и С=С связей. На рисунке 21 представлены положения наиболее интенсивных полос в этом диапазоне в зависимости от типа изомера (а именно, от порядкового номера атома углерода, с которого начинается *цис*-связь).





Рисунок 20. Уширенные рассчитанные спектры КР в области валентных колебаний С–С (А) и С=С (Б) связей для всех *цис*-изомеров полиенов с n = 9, 10, 11, 15 и 24, содержащих одну *цис*-связь. Все спектры представлены без нормировки.



Рисунок 21. Рассчитанные положения пиков наиболее интенсивных полос в области валентных колебаний С–С (красные кружки) и С=С (синие кружки) связей для всех *цис*-изомеров полиенов с n = 9, 10, 11, 15 и 24, содержащих одну *цис*-связь. Крупные символы соответствуют наиболее интенсивным полосам, более мелкие символы – слабым полосам.

Для всех возможных *цис*-изомеров полиенов с n = 9, 10, 11, 15 и 24, содержащих одну *цис*-связь, обнаружено, что со смещением положения *цис*-связи в сторону центра молекулы частота  $v_{C=C}$  увеличивается относительно частоты в случае *транс*-изомера, причём максимальная величина смещения этой полосы составляет до 18 см<sup>-1</sup> для исследуемых полиенов разной длины, частота  $v_{C=C}$  также увеличивается, максимальная величина смещения этой полосы — до 8 см<sup>-1</sup>. Рассчитанные интенсивности полос, относящихся к валентным колебаниям С–С и С=С связей, при этом монотонно уменьшаются. При этом в случае колебаний С=С связей в более высокочастотной области возникает вторая компонента и увеличивается по интенсивности для полиенов с n = 9, 10, 11 и 15 (рисунок 20 (Б)), сечение рассеяния второй компоненты в 2,5 раза меньше, чем первой.

Поведение полосы, отвечающей валентным колебаниям С-С связей, неодинаково для полиенов разной длины (рисунок 20 (Б)),)) при смещении положения цис-связи в сторону центра молекулы. Например, расщепление этой полосы в уширенных рассчитанных спектрах КР наблюдается только для полиенов с n = 10, 11 и 24. Можно предположить, что при переходе от одного иис-изомера к другому происходит перераспределение интегральных интенсивностей между компонентами спектральных полос. Стоит отметить, что наиболее выраженно этот процесс происходит в случае самого короткого из проанализированных полиенов (n = 9). Это можно объяснить тем, что изменение структуры сильнее влияет на вид спектра коротких молекул, чем на спектры длинных. При этом также увеличивается потенциальная энергия исследуемых цис-изомеров относительно *транс*-изомера. Необходимо отметить, что для всех возможных *цис*-изомеров полиенов с n = 9, 10 и 11 и для большинства *цис*-изомеров полиенов с n = 15 и 24 увеличение частоты  $v_{C=C}$  относительно частоты в случае *транс*-изомера находилось в пределах 5 см<sup>-1</sup>. Сдвиги, превышающие 5 см<sup>-1</sup>, наблюдались только для 13- и 15-иисизомеров полиена с n = 15 и 17-, 19-, 21- и 23-*цис*-изомеров полиена с n = 24.

Таким образом, по результатам анализа данных, приведённых в данном разделе, было установлено, что положение *цис*-связи в полиеновой последовательности слабым образом влияет на положение полосы валентных колебаний С=С связей.

### 3.3.3. Влияние концевых групп на спектры КР полиенов

Для определения влияния на полосу, отвечающую валентным колебаниям C=C связей, наличия концевых групп в структуре полиена, были рассчитаны спектры КР полиенов длиной n = 3 - 20 в полностью *транс*-конформации с CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> группами на концах. На рисунке 22 (А) для примера показаны оптимизированные структуры таких молекул с n = 9, а на рисунке 22 (Б) – зависимости рассчитанных частот  $v_{C=C}$  от n для всех указанных длин полиенов.



Рисунок 22. (А) Оптимизированные структуры полиенов длиной n = 9 с CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> группами на концах. (Б) Зависимости рассчитанных частот  $v_{C=C}$  от длины полиена для n = 3 - 20. Зелёные точки – данные для полиенов с CH<sub>2</sub> группами на концах, голубые точки – для полиенов с CH<sub>3</sub> группами на концах.

Из рисунка 22 (Б) видно, что добавление CH<sub>3</sub> групп на концы полиена заметно влияет на частоту  $\nu_{C=C}$  только в случае самого короткого полиена с n = 3, при этом частота вырастает на 7 см<sup>-1</sup>. Для остальных полиенов это влияние незначительное, сдвиг частоты не превышает 1 см<sup>-1</sup>. Из этого можно сделать вывод, что добавление относительно лёгких концевых CH<sub>3</sub> групп не влияет на спектр КР полиена в области валентных колебаний C=C связей.

Было определено, как влияет на спектр добавление более тяжёлых концевых групп. В таблице 19 представлено сравнение рассчитанных

значений частот  $v_{C=C}$  для полиенов, содержащих наборы концевых групп в виде CH<sub>3</sub> групп и олигомеров винилхлорида различной длины.

Как видно из таблицы 19, в случае коротких полиенов с n < 9 присутствие олигомеров винилхлорида увеличивает частоту  $v_{C=C}$  не более чем на 11 см<sup>-1</sup>, а в случае более длинных полиенов – не более чем на 3 см<sup>-1</sup>. Таким образом, влияние структуры концевых групп на частоту  $v_{C=C}$  уменьшается с ростом n. Этот результат хорошо коррелирует с выводом, недавно опубликованным в статье [107], о том, что присутствие как концевых, так и боковых групп оказывает незначительное влияние на положение полосы, относящейся к валентным колебаниям C=C связей.

В связи с приведёнными выше результатами, при квантово-химическом исследовании зависимости  $v_{C=C}$  от длины полиена в случае деградированного ПВХ можно рассматривать не макромолекулу деградированного ПВХ, а полиеновую последовательности соответствующей длины.

Таблица 19. Рассчитанные значения частоты  $\nu_{C=C}$  для молекул полиенов, содержащих наборы концевых групп в виде CH<sub>3</sub> групп и олигомеров винилхлорида различной длины.

	Рассчитанная		
Лание нелисие и	Количество мономеров винилхлорида на	частота $\nu_{C=C}$ ,	
длина полиена <i>п</i>	концах ( <i>m</i> <sub>1</sub> – <i>m</i> <sub>2</sub> )*	см <sup>-1</sup>	
2	0-0	1641	
5	3-4	1630	
4	0-0	1607	
4	3-4	1602	
	0-0	1581	
	1-2	1577	
5	2-3	1576	
	3-4	1576	
	4-5	1576	
7	0-0	1541	
/	5-5	1537	
	0-0	1511	
	0-5	1512	
9	3-4	1511	
	4-5	1509	
	5-6	1509	
11	0-0	1490	
	3-4	1488	
	4-5	1488	
	5-6	1488	

\* Здесь обозначение «*m*<sub>1</sub> – *m*<sub>2</sub>» следует понимать как длины олигомеров винилхлорида, находящихся на левом и правом концах полиеновой молекулы. Обозначение «0» означает, что вместо олигомера концевой группой являлась СН<sub>3</sub> группа. Перемена местами *m*<sub>1</sub> и *m*<sub>2</sub> не приводит ни к каким изменениям в рассчитанных спектрах.

# 3.4. Анализ экспериментальных спектров КР поливинилхлорида

На рисунке 23 показаны УФ-Вид спектры поглощения недеградированной, УФ-облучённой и термодеградированной плёнок ПВХ. В области спектров 40 – 700 нм видно заметное поглощение, что указывает на присутствие в деградированном ПВХ полиеновых последовательностей с n = 9 - 30 [69]. Однако более точная идентификация полиеновых последовательностей требует привлечения дополнительных экспериментальных методов.



Рисунок 23. УФ-Вид спектры недеградированной (1), УФ-облучённой (2) и термодеградированной (3) плёнок ПВХ.

На рисунке 24 представлены экспериментальные спектры КР фотодеградированного ПВХ, зарегистрированные при различных длинах волн

возбуждения  $\lambda_{B036}$  (488,0, 514,5, 532,0, 647,1 и 785,0 нм). На рисунке 25 показано сравнение спектров КР фото-, термодеградированного и недеградированного ПВХ, зарегистрированных при  $\lambda_{B036} = 532,0$  нм. Все спектры, представленные на рисунках 24 и 25, нормированы на пиковую интенсивность полосы с максимумом около 637 см<sup>-1</sup>.



Рисунок 24. Спектры КР фотодеградированного ПВХ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 488,0, 514,5, 532,0, 647,1 и 785,0 нм. Вертикальными линиями отмечены полосы, относящиеся к валентным колебаниям полиенов.



Рисунок 25. Спектры КР фото-, термодеградированного и недеградированного ПВХ, зарегистрированные при длине волны возбуждающего излучения 532,0 нм. Вертикальными линиями отмечены полосы, относящиеся к валентным колебаниям полиенов.

В спектральную полосу с максимумом около 913 см<sup>-1</sup> вносят вклад молекулы ТГФ, оставшиеся в образцах ПВХ после изготовления плёнок. [85] Полосы с максимумами около 637, 689 и 1430 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям ПВХ (таблица 1 в разделе 1.2.2 в главе 1) [63,108]. Эти полосы наблюдались во всех исследуемых спектрах как ПВХ, а их профили и положение их максимумов не зависели ни от длины волны возбуждения, ни от способа деградации образцов. Это говорит о том, что заметных изменений в конформационном и конфигурационном составе молекул ПВХ при его деградации не наблюдалось, что подтверждается данными в работе [63].

Различия в спектрах недеградированного и деградированного ПВХ наблюдаются в областях валентных колебаний С–С и С=С связей. А именно, для длин волн возбуждения 488,0 – 647,1 нм были обнаружены резонансноусиленные спектральные полосы полиенов около 1100 (колебания С–С связей)

и 1500 см<sup>-1</sup> (колебания С=С связей), которые говорят об образовании полиенов в структуре ПВХ в процессе деградации (рисунки 24 и 25). [69,81,83-86,108] Следует заметить, что в работах [109] и [83] эти полосы не были обнаружены спектрах КР термодеградированного ПВХ при возбуждении В с  $\lambda_{возб} = 647,1$  нм. Более того, в работе [83] было высказано предположение о том, что эта длина волны возбуждения не является резонансной для наблюдения полиенов в деградированном ПВХ. Однако проведенные диссертантом эксперименты опровергли это утверждение. По-видимому, в образцах термодеградированного ПВХ, изученных в работах [109] и [83], отсутствовали достаточно длинные полиены.

Различия между спектрами КР плёнок ПВХ, деградированных в разных условиях, выражаются в изменении профиля полос валентных колебаний С–С и С=С связей, что связано с разным распределением полиенов по длинам.

Важно отметить, что в случае образца ПВХ, облучённого УФ излучением, даже сравнительно незначительное поглощение при 647,1 нм приводит к сильному росту интенсивности полос полиенов в спектре КР (см. рисунки 24 и 25). Отсутствие спектральных полос полиенов в спектрах, полученных при возбуждении в ближней инфракрасной области (785,0 нм), подтверждает, что спектральные полосы полиенов наблюдаются при только благодаря резонансному усилению при  $\lambda_{воз6}$  из видимого диапазона спектра.

В таблице 20 приведены положения максимумов ( $v_{C-C}$  и  $v_{C=C}$ ) и ширины на половине высоты спектральных полос, относящихся к колебаниям С–С и C=C связей, в спектрах КР исследованных плёнок деградированного ПВХ. Кроме того, эта таблица включает значения *n*, вычисленные по формулам (2) – (4) Положения максимумов и значения ширины определялись без проведения декомпозиции спектров. Для сравнения в таблице 21 приведены значения  $v_{C-C}$  и  $v_{C=C}$ , опубликованные другими авторами [69,81,83–86].

Таблица 20. Положения максимумов и ширины спектральных полос, относящихся к колебаниям полиенов, для фото- и термодеградированного ПВХ.

λ <sub>возб</sub> , нм	С–С колебания		С=С колебания		Длина полиена <i>п</i>			
	$\nu_{C-C}$ ,	Ширина, см <sup>-1</sup>	$\nu_{C=C},$	Ширина, см <sup>-1</sup>	Формула (2)	Формула (3)	Форм	1ула (4) 11
		CIVI	CM	CM	(2)	(3)	1	11
	-	(	Ротоде	градироват	ный ПВХ			
488,0	1130	36	1526	40	12,1	10,8	9,9	8,5
514,5	1122	34	1510	42	13,8	14,4	11,9	9,7
532,0	1119	32	1508	38	15,1	14,7	12,9	10,0
647,1	1102	29	1484	20	30,2	24,1	23,8	14,3
Термодеградированный ПВХ								
532,0	1120	38	1495	33	15,1	19,1	12,5	10,2

I: расчёт при A = 1082 см<sup>-1</sup> и B = 476 см<sup>-1</sup>; II: расчёт для A = 1062 см<sup>-1</sup> и B = 600 см<sup>-1</sup>.

Таблица 21. Положения максимумов спектральных полос колебаний С–С (~1100 см<sup>-1</sup>) и С=С (~1500 см<sup>-1</sup>) связей для деградированного ПВХ (литературные данные).

λ <sub>возб</sub> , нм	Частота, см-1							
	Работа	Работа	Работа	Работа	Работа	Работа		
	[69]	[86]	[81]	[83]	[84]	[85]		
400.0	Нет	1124,	1535,	1123,	Нет	1111,		
400,0	данных	1526	1536	1511	данных	1492		
514,5	1131,		1522,	1123,	1121,	1111,		
	1521	1516	1526	1511	1488	1491		

Из таблицы 20 видно, что в случае деградированного ПВХ есть заметное расхождение в значениях *n*, полученных по формулам (2) и (3).

В случае фотодеградированного ПВХ положения максимумов полос C=C колебаний при определённых длинах волн возбуждения хорошо согласуются с теоретическими расчётами, основанными на формулах (2) и (3). Более того, оценка длин полиенов по положению максимума C–C колебаний и формуле (4) с коэффициентами A = 1082 см<sup>-1</sup> и B = 476 см<sup>-1</sup> даёт значения *n*, близкие к значениям, вычисленным по формуле (3).

Рисунок 26 отражает корреляцию между экспериментальными данными и формулами (3) и (4) для фотодеградированного ПВХ. Наблюдаемые волновые числа для полос С–С и С=С колебаний соответствуют *n*, рассчитанным по формуле (3). На этом рисунке также показаны наблюдаемые волновые числа для коротких полиенов (n = 3 - 12) [79]. Как видно из рисунка 26, соотношение  $v_{C-C} = 1082 + 476/n$ , предложенное в более ранней работе [79] для коротких полиенов (n = 3 - 12), может быть расширено для определения *n* более длинных полиеновых последовательностей в деградированном ПВХ. Стоит отметить, что соотношение  $v_{C-C} = 1060 + 600/n$ , предложенное для полиацетилена [78], не согласуется с нашими экспериментальными данными.


Рисунок 26. Положения максимумов полос валентных колебаний С–С и С=С связей в зависимости от количества С=С связей в полиеновой цепи. Символы  $\land$  и  $\circ$  – наблюдаемые волновые числа для фотодеградированного ПВХ и коротких полиенов [79], соответственно. Кривая 1 описывает формулу (2), кривая 2 и кривая 3 были рассчитаны из формул  $v_{C-C} = 1082 + 476/n$  и  $v_{C-C} = 1060 + 600/n$  соответственно.

Данные, приведённые в таблице 21, демонстрируют, что даже при одной и той же  $\lambda_{воз6}$  максимумы полосы колебаний C=C связей наблюдаются на различных частотах. Это связано с тем, что эта полоса имеет асимметричный профиль в результате перекрытия спектральных полос отдельных полиеновых последовательностей различной длины. [12] Поэтому для точного определения вклада разных полиенов в спектр КР необходимо проводить декомпозицию полосы колебаний C=C связей.

Чтобы оценить длину полиенов, которые вносят вклад в полосу колебаний C=C связей при различных длинах волн возбуждения, была проведена декомпозиция с применением взвешенной суммы функций Гаусса и Лоренца (формула (5), раздел 2.1.2 главы 2). Рисунки 27 и 28 и таблица 22 показывают результаты декомпозиции.



Рисунок 27. Профили полос C=C колебаний при возбуждении с длиной волны 532,0 нм для фотодеградированного (УФ-облучённого) ПВХ (кривые 1 – 3) и термодеградированного ПВХ (кривые 4 – 6). Чёрные кривые 1 и 4 – экспериментальные спектры. Красные кривые 3 и 6 – компоненты спектральной декомпозиции. Зелёные кривые 2 и 5 – их суммы соответственно.



Рисунок 28. Профили полос C=C колебаний для фотодеградированного ПВХ при различных  $\lambda_{воз6}$ : 647,1, 532,0, 514,5 и 488,0 нм. Чёрные кривые (1, 4, 7, 10) – экспериментальные спектры. Красные кривые (3, 6, 9, 12) – компоненты декомпозиции, светлые зелёные кривые (2, 5, 8, 11) – их суммы соответственно. Одна из компонент (12) выделена тёмным синим цветом, поскольку она сливается с остальными.

Таблица 22. Результаты декомпозиционного анализа спектральных полос С=С колебаний и длины полиеновых последовательностей в деградированном ПВХ, оцененные для различных длин волн возбуждения.

λ <sub>возб</sub> , нм	Положение максимума, см <sup>-1</sup>	Ширина, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	<i>п</i> , формула (2)	<i>п</i> , формула (3)						
Фотодеградированный ПВХ											
	1499	25	0,72		17,7						
488,0	1513	11	0,30	12,1	13,7						
	1527	20	1,00		10,6						
5145	1492	24	0,56	12.9	20,3						
514,5	1514	28	1,00	13,0	13,4						
	1482	10	0,24		25,3						
532,0	1494	20	0,45	15,1	19,5						
	1509	26	1,00		14,7						
647,1	1486	20	1,00	30,2	24,1						
Термодеградированный ПВХ											
	1484	15	0,54		24,2						
532,0	1495	19	1,00	15,1	19,1						
	1509	18	0,99		14,7						

Было обнаружено, что для описания профилей полос C=C колебаний достаточно использовать от 1 до 3 компонент.

Положения пиков, полученные с помощью спектральной декомпозиции, близки к наблюдаемым волновым числам, показанным в таблицах 20 и 21. Интегральная интенсивность каждой компоненты пропорциональна вкладу в суммарный спектр и, следовательно, содержанию полиенов соответствующей длины, которую можно вычислить по формуле (3). Таким образом, по положению максимума экспериментальной спектральной полосы колебаний C=C связей можно оценить длину того полиена, содержание которого является наибольшим при данной  $\lambda_{возб}$ .

На основе декомпозиционного анализа, представленного в таблице 22, и формулы (3) было установлено, что в случае резонансного возбуждения спектров КР УФ-облучённого и термодеградированного ПВХ при  $\lambda_{B036}$ = 532,0 нм в спектральные полосы колебаний С=С связей вносят вклад полиеновые последовательности длиной n = 15 - 25. Также установлено, что для всех длин волн возбуждения, используемых в диссертационном исследовании (488,0, 514,5, 532,0 и 647,1 нм), вклад в эту полосу в спектрах КР деградированного ПВХ в целом вносят полиены с длинами n = 11 - 25.

В спектре термодеградированного ПВХ, зарегистрированном при  $\lambda_{B036} = 532,0$  нм, было обнаружено, что интенсивности компонент декомпозиции около 1495 (чему соответствует n = 19) и 1509 см<sup>-1</sup> (n = 15) оказались практически идентичны (рисунок 27). При этом большее резонансное усиление при  $\lambda_{B036} = 532,0$  имеет компонента, относящаяся к полиену с n = 15 (формула (2)). Следовательно, относительно высокая интенсивность компоненты с максимумом около 1495 см<sup>-1</sup> (n = 19) в спектре термодеградированного ПВХ, зарегистрированном при  $\lambda_{B036} = 532,0$  нм, может определяться тем, что содержание полиеновых последовательностей с n = 19 выше, чем с n = 15.

Большая ширина полосы колебаний C=C связей связана с большим содержанием (и, соответственно, вкладом в спектр) полиенов соседних длин. Для такого случая авторы работы [12] предположили следующее. Если обозначить как  $n_{pe3}$  длину полиена, при которой достигаются оптимальные условия резонанса, то пред- и пострезонансное усиление КР наблюдается для полиеновых последовательностей с  $n_{pe3} \pm 1$ ,  $n_{pe3} \pm 2$  и  $n_{pe3} \pm 3$  в случае их эквимолярного содержания. При этом  $n_{pe3}$  определяется формулой (3). Однако в спектры, полученные диссертантом, вносят вклад полиеновые последовательности с длиной большей, чем  $n_{pe3} + 3$ , для всех используемых

 $\lambda_{возб}$ , кроме  $\lambda_{возб} = 647,1$  нм. Фактически, можно предположить, что даже полиены с n<sub>pe3</sub> + 10 могут вносить вклад в полосу C=C колебаний при пострезонансном усилении (см. таблицу 22). Значения наблюдаемых положений максимума полосы С=С колебаний, о которых сообщают разные авторы [69,81,83-86], подтверждают это наблюдение (см. таблицу 21). Неожиданным результатом является отсутствие предрезонансных вкладов более коротких полиенов (длиной  $n_{\text{pe3}} - 2$  и менее) в профиль полосы C=C колебаний в большинстве случаев (например, при  $\lambda_{возб} = 514,5, 532,0$  и 647,0 нм). Это может происходить из-за распределения полиенов по длинам в конкретных условиях деградации, в котором содержание более длинных последовательностей значительно выше, чем суммарное содержание всех более коротких. Кроме того, по мере увеличения длины волны возбуждения вероятность того, что более короткие полиены будут вносить вклад в спектры, соответствующие электронному резонансу более длинных полиенов, теоретически значительно уменьшается.

При KP, зарегистрированного декомпозиции спектра при 1484 см<sup>-1</sup>. В работе [84] похожая полоса наблюдалась около 1488 см<sup>-1</sup> при  $\lambda_{возб} = 514,5$  нм. Поэтому можно предположить, что полоса C=C колебаний с 1484  $CM^{-1}$ В спектрах, максимумом на зарегистрированных при  $\lambda_{\text{возб}} = 532,0$  нм, проявляется за счёт пострезонансного усиления и соответствует полиенам длиной n = 25, которые более чётко можно детектировать в резонансном случае с  $\lambda_{B036} = 647,1$  нм. Таким образом, можно сделать вывод, что УФ-облучённый ПВХ в этом исследовании не содержит значительного количества полиеновых последовательностей с n > 25. Эта гипотеза хорошо объясняет симметричный профиль полосы С=С колебаний при  $\lambda_{B036} = 647,1$  нм. Другими словами, это свидетельствует о том, что полиены, связей, содержащие более 25 сопряжённых C=Cотсутствуют В экспериментальных образцах в значительном количестве.

Следует отметить, что полосы КР валентных колебаний С–С и С=С связей более интенсивны в спектрах, зарегистрированных при  $\lambda_{воз6} = 647,1$  нм, чем при других  $\lambda_{воз6}$  (рисунок 24). Это любопытное наблюдение, поскольку полиены, обнаруженные в этом случае, находятся в предрезонансном возбуждении (см. таблицу 20). Это указывает на то, что механизм деградации ПВХ для применяемой дозы УФ облучения происходит таким образом, что содержание длинных полиенов, детектируемых в предрезонансном случае при  $\lambda_{воз6} = 647,1$  нм, намного выше, чем содержание полиенов, для которых оптимальные условия резонанса наблюдаются при других используемых длинах волн возбуждения.

На стадии проведения эксперимента ожидалось, что в экспериментальных спектрах будет лишь один интенсивный пик в полосе колебаний С=С связей, соответствующий длине полиена с оптимальными условиями резонанса на данной длине волны возбуждения, а на низкочастотной и высокочастотной плечах этой полосы будут более слабые вклады, соответствующие полиенам с длинами, для которых реализуются пред- и пост-резонансные условия возбуждения. Это предполагает отчасти однородное распределение полиенов по длинам, чего можно было бы ожидать только в случае сильной деградации, приводящей к образованию большого количества полиенов. Однако экспериментальные результаты показали, что равномерное распределение по длине бывает не всегда. Предполагается, что такой несимметричные профили полос были получены из-за слабой деградации плёнок, которая привела к потере массы ПВХ менее чем на 1 % и, следовательно, благодаря резонансному возбуждению спектров КР, детектировалось малое количество полиенов (их следы). Поэтому распределение полиенов по длинам в исследованных образцах, скорее При всего, асимметричное. ЭТОМ предполагается, что, В сравнении с полиенами максимальным с относительным содержанием (т.е. с длиной n<sub>pe3</sub>), общее содержание более коротких полиенов будет больше, чем полиенов длиной, большей n<sub>pes</sub>. Это

справедливо, поскольку при УФ или термическом воздействии может не только увеличиваться длина уже сформированных полиенов, но и могут образовываться новые короткие полиены. Это объясняет относительно более широкие спектральные полосы колебаний C=C связей при более коротких  $\lambda_{воз6}$ , при которых можно детектировать более короткие полиены (см., например, спектр КР при  $\lambda_{воз6} = 488,0$  нм, рисунок 28). Однако из-за слабой деградации в исследованных образцах полиен с длиной, соответствующей максимальному содержанию, также был и самым длинным полиеном (n = 24 - 25), сформировавшемся в образцах. Поэтому приведённое выше сравнение общего относительного содержания более коротких и более длинных полиенов (по отношению к полиенам длиной около 25) неприменимо в данном исследовании.

## 3.5. Анализ процесса образования полиенов по спектрам КР деградированного ПВХ

На рисунке 29 представлены спектры КР плёнок ПВХ, деградированных в различных условиях, в диапазонах валентных колебаний С–С и С=С связей.

Из рисунка 29 видно, что при увеличении температуры нагрева образцов и увеличении времени УФ облучения интегральная интенсивность обеих Количество спектральных полос растёт. образованных полиеновых последовательностей пропорционально этим интенсивностям, следовательно, можно сделать вывод о том, что при таком изменении условий деградации в плёнках ПВХ происходит формирование всё большего количества полиенов. При этом обнаружено, что в случае увеличения времени фотодеградации и термодеградации при 65 °C положение максимума полосы, отвечающей валентным колебаниям С=С связей, изменяется незначительно, а также не наблюдается рост низко- и высокочастотных компонент этой полосы. Таким образом, можно предположить, что в этом случае формирование новых полиенов в образцах происходит без изменения в распределении их по длинам.

Однако в случае термодеградации при температуре 110 °C, близкой к температуре плавления ПВХ, происходит сдвиг максимума полосы валентных колебаний C=C связей и увеличение интенсивности её низкочастотной компоненты (рисунок 29 (Б)). Это указывает на то, что при таком воздействии изменяется распределение полиенов по длинам, а именно увеличивается содержание более длинных полиенов.



Рисунок 29. Спектры КР плёнок ПВХ, деградированных под воздействием УФ облучения (А) и повышенной температуры (Б), в диапазонах С–С и С=С мод. Спектры зарегистрированы при  $\lambda_{воз6} = 532,0$  нм. Стрелками показаны максимумы соответствующих полос и значения *n*, вычисленные по формуле (3). Все спектры нормированы на пиковую интенсивность полосы около 1440 см<sup>-1</sup>.

Помимо основных результатов, в диссертационном исследовании были получены оценки скоростей образования полиенов по спектрам КР термодеградированного ПВХ. Известно, что отношение интегральных интенсивностей I<sub>C=C</sub>/I<sub>ПВХ</sub> полос валентных колебаний C=C связей (около 1500 см<sup>-1</sup>) и ПВХ (около 1430 см<sup>-1</sup>) пропорционально содержанию полиенов [82]. Путём декомпозиции были рассчитаны интегральные интенсивности этих полос во всех спектрах КР деградированного ПВХ. В случае термодеградации при 65 °C в течение 10 минут отношение  $I_{C=C}/I_{\Pi BX}$  равно 2,3, а в течение 30 минут – 2,8 (т.е.  $\Delta(I_{C=C}/I_{\Pi BX}) = 0,5$ ). Таким образом, увеличение времени термодеградации привело к увеличению содержания полиенов на 20 %. В то же время в спектрах этих двух образцов не наблюдалось существенных изменений профиля и положения пика полосы валентных колебаний С=С связей (рисунок 29 (А)). В случае деструкции ПВХ 110 °C отношение  $I_{C=C}/I_{\Pi BX}$  увеличивается с 6,2 6.9 при до  $(\Delta (I_{C=C}/I_{\Pi BX}) = 0,7)$  и, следовательно, содержание полиенов увеличивается на 10 %. Скорости образования полиенов оценивалась как изменение отношения интенсивностей  $\Delta(I_{C=C}/I_{\Pi BX})$  в единицу времени воздействия. Эта скорость оказалась равной 0,025 мин<sup>-1</sup> для деградации при 65 °C и 0,116 мин<sup>-1</sup> для деградации при 110 °C. Следовательно, скорость образования полиенов в исследованных образцах, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом температуры деградации.

# 3.6. Основные результаты исследования деградированного поливинилхлорида

Установлено, что с ростом длины полиена спектральные полосы, соответствующие валентным колебаниям С-С и С=С связей, смещаются в низкочастотную область, и их интенсивность возрастает. Для всех возможных *цис*-изомеров полиенов с n = 9, 10, 11, 15 и 24, содержащих одну *цис*-связь, обнаружено, что со смещением положения цис-связи в сторону центра молекулы частота  $v_{C-C}$  увеличивается, причём величина смещения этой полосы составляет до 18 см<sup>-1</sup> полиенов разной длины, частота  $\nu_{C=C}$  также увеличивается, но величина смещения этой полосы менее значительная – до 8 см<sup>-1</sup> для полиенов разной длины. Интенсивности рассчитанных полос, относящихся к валентным колебаниям С-С и С=С связей, монотонно уменьшаются. Со смещением положения цис-связи в сторону центра молекулы в случае колебаний С=С связей в более высокочастотной области также возникает вторая компонента и её интенсивность увеличивается для полиенов с n = 9, 10, 11 и 15. Также установлено, что присутствие олигомеров винилхлорида в качестве концевых групп молекул полиена изменяет частоту  $v_{C=C}$  в случае коротких полиенов с n < 9 не более чем на 11 см<sup>-1</sup>, а их влияние на  $\nu_{C=C}$  в случае более длинных полиенов незначительно.

Показано, что функциональная зависимость, связывающая длину *n* полиенов, образованных в ПВХ при деградации, и частоту  $v_{C-C}$  полосы КР, соответствующей валентным колебаниям одинарных С–С связей,  $v_{C-C} = 1082 + 476/n$ , предложенная в работе [79] для коротких полиенов (n = 3 - 12)) может быть использована для определения длины *n* более длинных полиеновых последовательностей в деградированном ПВХ.

Показано, что профиль спектральной полосы валентных колебаний C=C связей, которая характеризует образование полиенов в фото- и термодеградированном ПВХ, и положение максимумов полос полиенов

определённой длины позволяет устанавливать распределение полиенов по длинам. На основе декомпозиционного анализа и вычислений с использованием формулы (3) были установлены диапазоны длин полиенов, колебания которых вносят вклад в спектры КР фото- и термодеградированного ПВХ в случаях резонансного возбуждения спектров при различных λ<sub>возб</sub>:

- *n* = 11 18 при:  $\lambda_{возб}$  = 488,0 нм;
- *n* = 13 20 при: λ<sub>возб</sub> = 514,5 нм;
- *n* = 15 25 при: λ<sub>возб</sub> = 532,0 нм;
- $n = 24 \pi \mu \lambda_{B036} = 647,1$  нм.

#### Заключение

В диссертационной работе решён ряд задач по развитию методов спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света по анализу структуры промышленно важных соединений: алканов и поливинилхлорида (ПВХ). На основании исследований была получена новая важная информация, касающаяся структуры этих соединений.

- Впервые при анализе спектров КР деградированного ПВХ проведено экспериментальное исследование профиля полосы, отвечающей валентным колебаниям С=С связей, определены длины полиеновых последовательностей, колебания которых дают вклад в эту полосу.
- 2. Впервые на основании анализа экспериментальных спектров КР деградированного ПВХ предложена функциональная зависимость  $v_{C-C} = 1082 + 476/n$ , связывающая длину полиенов n, образовавшихся в ПВХ при деградации, и положение максимума  $v_{C-C}$  полосы КР, соответствующей валентным колебаниям С–С связей.
- 3. Анализ частоты валентных колебаний С–С связей в полиенах показал, что частота валентных колебаний С–С связей определяется количеством сопряжённых С=С связей и положением *цис*-связи в полиеновых последовательностях. Наличие *цис*-связи в полиеновых последовательностях приводит к сдвигу полос, относящихся к валентным колебаниям С–С связей, в высокочастотную область в спектрах комбинационного рассеяния света относительно положения этих полос в случае *транс*-изомеров молекул полиенов.
- 4. Анализ частоты валентных колебаний C=C связей в полиенах показал, что частота валентных колебаний C=C связей в полиеновых последовательностях определяется, в первую очередь, количеством

сопряжённых С=С связей. Для полиеновых последовательностей, содержащих 9 и более сопряжённых С=С связей, влияние на частоту валентных колебаний С=С связей наличия в качестве концевых групп атактических последовательностей мономеров винилхлорида (-[-CH<sub>2</sub>-CHCl-]<sub>m</sub>H), а также наличия *цис*-связи в полиеновых последовательностях значительно меньше, чем влияние количества сопряжённых С=С связей. Таким образом, при определении количества сопряжённых С=С связей с помощью частоты этого колебания в спектрах КР деградированного атактического ПВХ рассмотрением *транс*-изомера можно ограничиться полиена подходящей длины. Это значительно упрощает анализ спектров КР деградированного ПВХ с точки зрения определения содержания и распределения полиенов по длинам.

- 5. Для разветвлённых алканов 5-метилундекана и 7-метилпентадекана зарегистрирован и впервые объяснён эффект расщепления полосы, соответствующей валентным колебаниям С–С связей. Квантовохимические расчёты показали, что в спектрах КР это расщепление наблюдается для молекул, имеющих в своей структуре алкильные цепи разной длины в *транс*-конформации.
- 6. Установлено, что при комнатной температуре в жидких 5-метилундекане и 7-метилпентадекане наиболее энергетически выгодными являются конформация полностью вытянутой цепи и две конформации, для которых характерно наличие в структуре молекулы двух цепей разной длины в *транс*-конформации. Длина участков молекул в *транс*-конформации может быть определена при анализе дублета полос КР, соответствующих валентным колебаниям С-С связей.

Достоверность результатов подтверждается теоретическими расчётами и многочисленными экспериментами.

#### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Сагитовой Е.А. за обучение экспериментальным техникам исследования, помощь в анализе результатов и написании статей и диссертации; Николаевой Г.Ю., Новикову В.С., Любимовскому С.О. и остальным коллегам из лаборатории ГКР отдела ВКИВ ИОФ РАН за помощь в подготовке статей, обсуждении результатов и многочисленные советы на протяжении всей работы; Устынюк Л.Ю. за консультирование в вопросах квантово-химических расчётов; Donfack P., Materny A. за их профессиональный вклад в подготовке статей с точки зрения логики и грамотности английского языка; Богачу А.В. за полезные советы при подготовке докладов; Менделееву Д.И. за подготовку поливинилхлорида и консультации; Виноградову образцов A.A. за предоставленные образцы алканов.

#### Список литературы

- Kosińska A., Jagielski J., Wilczopolska M., Bieliński D.M., Okraska M., Jóźwik I., Kurpaska, Nowakowska-Langier K. Study of the electrical properties of ion irradiated polymer materials. // Surf. Coatings Technol. – 2020. – V. 388, N. January. – P. 125562. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125562.
- Ludwig V., Da Costa Ludwig Z.M., Rodrigues M.M., Anjos V., Costa C.B., Sant'Anna das Dores D.R., da Silva V.R., Soares F. Analysis by Raman and infrared spectroscopy combined with theoretical studies on the identification of plasticizer in PVC films. // Vib. Spectrosc. – 2018. – V. 98, N. July. – P. 134– 138. DOI: 10.1016/j.vibspec.2018.08.004.
- Saleh S.M., Alminderej F.M., Ali R., Abdallah O.I. Optical sensor film for metribuzin pesticide detection. // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2020. – V. 229. – P. 117971. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117971.
- Al Salloum H., Saunier J., Tfayli A., Yagoubi N. Studying DEHP migration in plasticized PVC used for blood bags by coupling Raman confocal microscopy to UV spectroscopy. // Mater. Sci. Eng. C. – 2016. – V. 61. – P. 56–62. DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.008.
- Yousif E., Hasan A. Photostabilization of poly(vinyl chloride) Still on the run. // J. Taibah Univ. Sci. – 2015. – V. 9, N. 4. – P. 421–448. DOI: 10.1016/j.jtusci.2014.09.007.
- Kondrin M. V., Zibrov I.P., Lyapin S.G., Grigoriev Y. V., Khmelnitskiy R.A., Ekimov E.A. A New Pressure-induced Mechanism of Polyvinyl Chloride Pyrolysis with Formation of Nanodiamonds. // ChemNanoMat. – 2021. – V. 7, N. 1. – P. 17–26. DOI: 10.1002/cnma.202000504.
- Dong J., Fredericks P.M., George G.A. Studies of the structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride)—poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) blends by using Raman and FTIR emission spectroscopy. // Polym. Degrad. Stab. 1997.
   V. 58. P. 159–169. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00040-2.

- Hillemans J.P.H.M., Colemonts C.M.C.J., Meier R.J., Kip B.J. An in situ Raman spectroscopic study of the degradation of PVC. // Polym. Degrad. Stab. – 1993. – V. 42, N. 3. – P. 323–333. DOI: 10.1016/0141-3910(93)90228-B.
- Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. A study of the CCl stretching region of the Raman spectrum of PVC. // Polymer. – 1978. – V. 19, N. 7. – P. 773–784. DOI: 10.1016/0032-3861(78)90004-6.
- Moore W.H., Krimm S. The Vibrational Spectrum of Crystalline. 1974. V. 306. – P. 491–506.
- Gerrard D.L., Maddams W.F. Resonance Raman Spectrum of Degraded Poly (vinyl chloride). 3. Background Studies. // Macromolecules. – 1981. – V. 14, N. 5. – P. 1356–1362. DOI: 10.1021/ma50006a041.
- Bradley J.W., Dix L.R., Gardiner D.J., Dixon N.M., Gerrard D.L. The origin of bandshapes and intensities of polyene resonance Raman bands from degraded polyurethane foam-backed poly(vinyl chloride) sheet at different excitation wavelengths. // Polymer. – 1996. – V. 37, N. 2. – P. 205–211. DOI: 10.1016/0032-3861(96)81089-5.
- Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 281, N. 1–3. – P. 151–156. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)01206-2.
- Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. // Russ. Chem. Bull. – 2005. – V. 54, N. 3. – P. 820– 826. DOI: 10.1007/s11172-005-0329-x.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, N. 18. – P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- Adamo C., Barone V. Physically motivated density functionals with improved performances: The modified Perdew–Burke–Ernzerhof model. // J. Chem. Phys. – 2002. – V. 116, N. 14. – P. 5933–5940. DOI: 10.1063/1.1458927.

- Hertwig R.H., Koch W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 268, N. 5–6. – P. 345–351. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8.
- Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110, N. 13. – P. 6158–6170. DOI: 10.1063/1.478522.
- Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы, твёрдые тела. М.: Бином, – 2014. 522 с.
- 20. Арбузников А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции. // Журнал структурной химии. 2007.
   V. 48, N. S7. Р. 5–38.
- Kuznetsov S.M., Novikov V.S., Sagitova E.A., Ustynyuk L.Y., Glikin A.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P. Raman spectra of n-pentane, n-hexane, and n-octadecane: Experimental and density functional theory (DFT) study. // Laser Phys. – 2019. – V. 29, N. 8. – P. 085701. DOI: 10.1088/1555-6611/ab2908.
- Tsuzuki S., Honda K., Uchimaru T., Mikami M. Magnitude of Interaction between n -Alkane Chains and Its Anisotropy: High-Level ab Initio Calculations of n -Butane, n -Petane, and n -Hexane Dimers. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108, N. 46. – P. 10311–10316. DOI: 10.1021/jp048403z.
- Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I. V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P. V. Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: Zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks. // Appl. Catal. A Gen. 2018. V. 549. P. 40–50. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.09.016.
- 24. Nifant'ev I., Ivchenko P. Fair Look at Coordination Oligomerization of Higher α-Olefins. // Polymers. 2020. V. 12, N. 5. P. 1082. DOI: 10.3390/polym12051082.

- Brown K.G., Bicknell-Brown E., Ladjadj M. Raman-active bands sensitive to motion and conformation at the chain termini and backbones of alkanes and lipids. // J. Phys. Chem. – 1987. – V. 91, N. 12. – P. 3436–3442. DOI: 10.1021/j100296a066.
- 26. Dmitriev A.A., Surovtsev N. V. Temperature-Dependent Hydrocarbon Chain Disorder in Phosphatidylcholine Bilayers Studied by Raman Spectroscopy. // J. Phys. Chem. B. – 2015. – V. 119, N. 51. – P. 15613–15622. DOI: 10.1021/acs.jpcb.5b07502.
- 27. Šebek J., Pele L., Potma E.O., Benny Gerber R. Raman spectra of long chain hydrocarbons: anharmonic calculations, experiment and implications for imaging of biomembranes. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13, N. 28. P. 12724. DOI: 10.1039/c1cp20618d.
- Cho Y., Kobayashi M., Tadokoro H. Raman band profiles and mobility of polymethylene chains. // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84, N. 8. – P. 4636–4642.
   DOI: 10.1063/1.449989.
- Shemouratov Y. V., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Pashinin P.P., Kovalchuk A.A., Klyamkina A.N., Nedorezova P.M., Demidenok K. V., Lebedev Y.A., Antipov E.M. Raman study of ethylene-propylene copolymers and polyethylene-polypropylene reactor blends. // Laser Phys. – 2008. – V. 18, N. 5. – P. 554–567. DOI: 10.1134/S1054660X08050046.
- Sagitova E.A., Donfack P., Nikolaeva G.Y., Prokhorov K.A., Zavgorodnev Y. V., Pashinin P.P., Ushakova T.M., Novokshonova L.A., Starchak E.E., Guseva M.A., Gerasin V.A., von der Kammer B., Materny A. Regularity modes in Raman spectra of polyolefins: Part II. Polyethylene and ethylene copolymers.
   // Vib. Spectrosc. 2016. V. 84. P. 139–145. DOI: 10.1016/j.vibspec.2016.03.013.
- Brambilla L., Zerbi G. Local Order in Liquid n -Alkanes: Evidence from Raman Spectroscopic Study. // Macromolecules. – 2005. – V. 38, N. 8. – P. 3327–3333. DOI: 10.1021/ma047390k.

- Snyder R.G. Chain conformation from the direct calculation of the Raman spectra of the liquid n-alkanes C 12 –C 20. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88, N. 13. P. 1823–1833. DOI: 10.1039/FT9928801823.
- Kim Y., Strauss H.L., Snyder R.G. Conformational disorder in the binary mixture pentacontane/hexatetracontane: a vibrational spectroscopic study. // J. Phys. Chem. – 1989. – V. 93, N. 1. – P. 485–490. DOI: 10.1021/j100338a093.
- Abbate S., Zerbi G., Wunder S.L. Fermi resonances and vibrational spectra of crystalline and amorphous polyethylene chains. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86, N. 16. P. 3140–3149. DOI: 10.1021/j100213a017.
- Snyder R.G., Strauss H.L., Elliger C.A. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains. // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86, N. 26. – P. 5145–5150. DOI: 10.1021/j100223a018.
- Sebek J., Pele L., Potma E.O., Benny Gerber R. Raman spectra of long chain hydrocarbons: anharmonic calculations, experiment and implications for imaging of biomembranes. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13, N. 28. – P. 12724–12733. DOI: 10.1039/c1cp20618d.
- 37. Sagitova E.A., Donfack P., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Gerasin V.A., Merekalova N.D., Materny A., Antipov E.M., Pashinin P.P. Raman Spectroscopic Characterization of the Interlayer Structure of Na + -Montmorillonite Clay Modified by Ditetradecyl Dimethyl Ammonium Bromide. // J. Phys. Chem. B. – 2009. – V. 113, N. 21. – P. 7482–7490. DOI: 10.1021/jp810050h.
- 38. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968. 536 с.
- Snyder R.G. Vibrational Study of the Chain Conformation of the Liquid n -Paraffins and Molten Polyethylene. // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47, N. 4. – P. 1316–1360. DOI: 10.1063/1.1712087.
- 40. Harada I., Takeuchi H., Sakakibara M., Matsuura H., Shimanouchi T. Vibration Spectra and Rotational Isomerism of Chain Molecules. II. Butane, Pentane, Hexane, Pentane- d 12, and Hexane- d 14. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1977. – V. 50, N. 1. – P. 102–110. DOI: 10.1246/bcsj.50.102.

- Shimanouchi T., Matsuura H., Ogawa Y., Harada I. Tables of molecular vibrational frequencies. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1978. V. 7, N. 4. P. 1323–1444. DOI: 10.1063/1.555587.
- Cates D.A., Strauss H.L., Snyder R.G. Vibrational Modes of Liquid n-Alkanes: Simulated Isotropic Raman Spectra and Band Progressions for C5H12-C20H42 and C16D34. // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98, N. 16. – P. 4482–4488. DOI: 10.1021/j100067a041.
- Strobl G.R., Hagedorn W. Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16, N. 7. P. 1181–1193. DOI: 10.1002/pol.1978.180160704.
- 44. Keresztury G., Földes E. On the Raman spectroscopic determination of phase distribution in polyethylene. // Polym. Test. 1990. V. 9, N. 5. P. 329–339. DOI: 10.1016/0142-9418(90)90004-W.
- 45. Zavgorodnev Y. V., Prokhorov K.A., Novokshonova L.A., Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G., Nikolaeva G.Y., Sagitova E.A., Pashinin P.P., Guseva M.A., Donfack P., Kammer B., Materny A. Raman structural study of random copolymers of ethylene with 1-hexene. // Laser Phys. – 2012. – V. 22, N. 4. – P. 730–737. DOI: 10.1134/S1054660X12040305.
- Gorelik V.S., Zlobina L.I., Sharts O.N. Raman scattering in hydrocarbon and fluorocarbon zigzag structures. // Proceedings of SPIE. – 2000. – V. 4203. – P. 163–174. DOI: 10.1117/12.411751.
- 47. Kint S., Scherer J.R., Snyder R.G. Raman spectra of liquid n-alkanes. III. Energy difference between trans and gauche n-butane. // J. Chem. Phys. 1980.
   V. 73, N. 6. P. 2599–2602. DOI: 10.1063/1.440471.
- Pink D.A., Green T.J., Chapman D. Raman scattering in bilayers of saturated phosphatidylcholines. Experiment and theory. // Biochemistry. – 1980. – V. 19, N. 2. – P. 349–356. DOI: 10.1021/bi00543a016.
- 49. Tarazona A., Koglin E., Coussens B.B., Meier R.J. Conformational dependence of Raman frequencies and intensities in alkanes and polyethylene. // Vib.

Spectrosc. – 1997. – V. 14, N. 2. – P. 159–170. DOI: 10.1016/S0924-2031(97)00013-1.

- Sagitova E.A., Donfack P., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Gerasin V.A., Merekalova N.D., Materny A., Antipov E.M., Pashinin P.P. Symmetric C–C Stretching Mode Splitting versus CH 2 -Chain Conformation Order in Sodium Montmorillonite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide. // J. Phys. Chem. B. – 2012. – V. 116, N. 1. – P. 221–231. DOI: 10.1021/jp208036c.
- Gorelik V.S., Verjaskin S.S., Sverbil P.P., Chervyakov A. V., Zlobina L.I., Sharts O.N. Determination of the length of zigzag chain molecules from Raman spectra. // Raman Spectroscopy and Light Scattering Technologies in Materials Science. – 2001. – V. 4469, N. October 2001. – P. 25–35. DOI: 10.1117/12.447380.
- Rabolt J.F., Twieg R., Snyder C. The influence of double bonds on the Raman active longitudinal acoustical model (LAM) in trans-alkenes. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76, N. 4. P. 1646–1653. DOI: 10.1063/1.443201.
- Sagitova E.A., Nikolaeva G.Y., Prokhorov K.A., Pashinin P.P., Ivchenko P. V, Vinogradov A.A., Nifant'ev I.E. Raman spectroscopic identification of the chemical and conformational compositions of novel hydrogenated 1-hexene oligomers. // Laser Phys. – 2019. – V. 29, N. 1. – P. 015701. DOI: 10.1088/1555-6611/aaea7c.
- Lewandowski H., Meier R.J. On the longitudinal acoustic mode in branched and unsaturated polyethylenes. // Macromol. Indian J. – 2010. – V. 6. – P. 60– 64.
- Soutzidou M., Masters A.J., Viras K., Booth C. The LAM-1 band in the lowfrequency Raman spectra of even and odd monosubstituted n-alkanes. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – V. 1, N. 3. – P. 415–419. DOI: 10.1039/a808092e.
- 56. da Costa A.M.A., Geraldes C.F.G.C., Teixeira-Dias J.J.C. A Raman spectroscopic study of molecular interaction in long-chain primary amines

systems. // J. Raman Spectrosc. – 1982. – V. 13, N. 1. – P. 56–62. DOI: 10.1002/jrs.1250130111.

- 57. Snyder R.G., Kim Y. Conformation and low-frequency isotropic Raman spectra of the liquid n-alkanes C4-C9. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95, N. 2. P. 602–610. DOI: 10.1021/j100155a022.
- Snyder R.G. The structure of chain molecules in the liquid state: Low-frequency Raman spectra of n -alkanes and perfluoro- n -alkanes. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76, N. 8. P. 3921-3927. DOI: 10.1063/1.443508.
- 59. Pietralla M., Hotz R., Engst T., Siems R. Chain direction elastic modulus of PE crystal and interlamellar force constant ofn-alkane crystals from RAMAN measurements. // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 1997. V. 35, N. 1. P. 47–57. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19970115)35:1<47::AID-POLB3>3.0.CO;2-S.
- Ikedou K., Yamamoto H., Nagashima H., Nemoto N., Tashiro K. Crystal Structures of n -Alkanes with Branches of Different Size in the Middle. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109, N. 21. – P. 10668–10675. DOI: 10.1021/jp044119w.
- Yamamoto H., Nemoto N., Tashiro K. Crystal Structure of 20-Methyl-Nonatriacontane ((C 19 H 39 ) 2 CHCH 3 ) and Its Compatibility with Nonatriacontane (C 39 H 80 ). // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108, N. 18. – P. 5827–5835. DOI: 10.1021/jp035629d.
- Yamamoto H., Tashiro K., Nemoto N., Motoyama Y., Takahashi Y. Systematic Study of Aggregation Structure and Thermal Behavior of a Series of Unique H-Shape Alkane Molecules. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – V. 115, N. 31. – P. 9537–9546. DOI: 10.1021/jp200782f.
- Prokhorov K.A., Aleksandrova D.A., Sagitova E.A., Nikolaeva G.Y., Vlasova T. V, Pashinin P.P., Jones C.A., Shilton S.J. Raman Spectroscopy Evaluation of Polyvinylchloride Structure. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 691. P. 012001. DOI: 10.1088/1742-6596/691/1/012001.

- Krimm S., Liang C.Y. Infrared spectra of high polymers. IV. Polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, and copolymers. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22, N. 100. P. 95–112. DOI: 10.1002/pol.1956.1202210012.
- Kaynak A., Bartley J.P., George G.A. FT-Raman spectroscopic study of the formation of polyenes during thermal degradation of poly(vinyl chloride) and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) blends. // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. 2001. V. 38 A, N. 10. P. 1033–1048. DOI: 10.1081/MA-100105964.
- Baruya A., Gerrard D.L., Maddams W.F. Resonance Raman Spectrum of Degraded Poly(viny1 chloride). 4. Determination of Conjugated Polyene Sequence Lengths. // Macromolecules. – 1983. – V. 16. – P. 578–580. DOI: 10.1021/ma00238a018.
- 67. Bacaloglu R., Fisch M. Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride).
  I. Kinetics of the thermal degradation of poly (vinyl chloride). // Polym.
  Degrad. Stab. 1994. V. 45. P. 301-313. DOI: 10.1016/0141-3910(94)90200-3.
- Veronelli M., Mauro M., Bresadola S. Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples. // Polym. Degrad. Stab. – 1999. – V. 66, N. 3. – P. 349–357. DOI: 10.1016/S0141-3910(99)00086-5.
- 69. Gilbert M., Ho K.C., Hitt D.J., Vrsaljko D. Assessment of PVC stabilisation using hydrotalcites Raman spectroscopy and other techniques. // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98, N. 8. P. 1537–1547. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.005.
- Kositchaiyong A., Rosarpitak V., Hamada H., Sombatsompop N. Anti-fungal performance and mechanical-morphological properties of PVC and wood/PVC composites under UV-weathering aging and soil-burial exposure. // Int. Biodeterior. Biodegrad. – 2014. – V. 91. – P. 128–137. DOI: 10.1016/j.ibiod.2014.01.022.
- 71. Xiao X., Zeng Z., Xiao S. Behavior and products of mechano-chemical dechlorination of polyvinyl chloride and poly (vinylidene chloride). // J.

Hazard. Mater. – 2008. – V. 151, N. 1. – P. 118–124. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.067.

- Prokhorov K.A., Aleksandrova D.A., Sagitova E.A., Nikolaeva G.Y., Vlasova T. V., Pashinin P.P., Jones C.A., Shilton S.J. Raman Spectroscopy Evaluation of Polyvinylchloride Structure. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 691, N. 1. P. 012001. DOI: 10.1088/1742-6596/691/1/012001.
- Rubčić A., Zerbi G. Dynamics of Poly(vinyl chloride). I. Infinite Perfect Model. // Macromolecules. – 1974. – V. 7, N. 6. – P. 754–759. DOI: 10.1021/ma60042a011.
- 74. Rubčić A., Zerbi G. Dynamics of Poly(vinyl chloride). II. Model with Conformational and Configurational Disorder. // Macromolecules. – 1974. – V.
  7, N. 6. – P. 759–767. DOI: 10.1021/ma60042a012.
- Robinson M.E.R., Bower D.I., Maddams W.F. Molecular Orientation in Poly(Vinyl Chloride) Studied By Raman Spectroscopy and Birefringence Measurements. // J Polym Sci Polym Phys Ed. – 1978. – V. 16, N. 12. – P. 2115–2138. DOI: 10.1002/pol.1978.180161203.
- 76. Adar F. Carotenoids-their resonance raman spectra and how they can be helpful in characterizing a number of biological systems. // Spectrosc. 2017. V. 32, N. 6. P. 12–20.
- 77. Finkelshtein E.I., Shamsiev R.S. Spectral and structural properties of carotenoids DFT and thermochemical calculations. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1197. P. 583–593. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.07.067.
- Brivio G.P., Mulazzi E. Theoretical analysis of absorption and resonant Raman scattering spectra of trans-(CH)x. // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 30, N. 2. – P. 876–882. DOI: 10.1103/PhysRevB.30.876.
- Schaffer H.E., Chance R.R., Silbey R.J., Knoll K., Schrock R.R. Conjugation length dependence of Raman scattering in a series of linear polyenes: Implications for polyacetylene. // J. Chem. Phys. – 1991. – V. 94, N. 6. – P. 4161–4170. DOI: 10.1063/1.460649.

- Meier R.J., Kip B.J. A quantum chemical study of the degradation and the maximum polyene length in PVC. // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 38, N. 1. P. 69–84. DOI: 10.1016/0141-3910(92)90024-Y.
- Kip B.J., Meier R.J., van Aaken M., Williams K.P.J., Gerrard D.L. Considerations for Raman Spectroscopic Determination of Polyene Length Distribution in Degraded Poly(vinyl chloride). // Macromolecules. – 1992. – V. 25, N. 17. – P. 4290–4296. DOI: 10.1021/ma00043a008.
- Kuznetsov S.M., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Nikolaeva G.Y., Mendeleev D.I., Donfack P., Materny A. Raman spectroscopic detection of polyene-length distribution for high-sensitivity monitoring of photo- and thermal degradation of polyvinylchloride. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2021. V. 252. P. 119494. DOI: 10.1016/j.saa.2021.119494.
- Gerrard D.L., Maddams W.F. The Resonance Raman Spectrum of Thermally Degraded Poly(vinyl chloride). // Macromolecules. – 1975. – V. 8, N. 1. – P. 54–58. DOI: 10.1021/ma60043a012.
- Kumagai H., Tashiro T., Kobayashi T. Formation of conjugated carbon bonds on poly (vinyl chloride) films by microwave-discharge oxygen-plasma treatments. // J. Appl. Polym. Sci. – 2005. – V. 96, N. 2. – P. 589–594. DOI: 10.1002/app.21487.
- Ellahi S., Hester R.E., Williams K.P.J. Waveguide resonance Raman spectroscopy of degraded PVC. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. – 1995. – V. 51, N. 4. – P. 549–553. DOI: 10.1016/0584-8539(94)01261-E.
- 86. Allan J.R., Baillie G.M., Gerrard D.L., Birnie J. Resonance Raman spectroscopy in the determination of the polyene sequence length and the amount of dehydrochlorination of a poly(vinyl chloride) sample containing nickel(II) maleate. // Anal. Chim. Acta. – 1990. – V. 240, N. 1. – P. 97–99. DOI: 10.1016/s0003-2670(00)82698-7.
- 87. Qu L.T., Sun S.Q., Liu C., Chen F.E., Hong X.Y., Shi G.Q. Environmental stability of the polyene prepared by dehydrochlorination of poly(vinyl

chloride). // Chinese J. Polym. Sci. English Ed. – 2003. – V. 21, N. 1. – P. 71– 75.

- Liebman S.A., Foltz C.R., Reuwer J.F., Obremski R.J. Laser Raman Studies of Polyvinyl chloride). // Macromolecules. – 1971. – V. 4, N. 1. – P. 134–138. DOI: 10.1021/ma60019a029.
- Bowden M., Donaldson P., Gardiner D.J., Birnie J., Gerrard D.L. Monitoring polyvinyl chloride degradation using Raman microline focus spectrometry. // Anal. Chem. – 1991. – V. 63, N. 24. – P. 2915–2918. DOI: 10.1021/ac00024a021.
- Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. Raman scattering and electronic spectra of poly(acetylene). // Polymer Journal. – 1973. – V. 4, N. 4. – P. 460–462. DOI: 10.1295/polymj.4.460.
- Rimai L., Heyde M.E., Gill D. Vibrational spectra of some carotenoids and related linear polyenes. Raman spectroscopic study. // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95, N. 14. – P. 4493–4501. DOI: 10.1021/ja00795a005.
- 92. Tric C. Planar vibrations of carbon skeleton of polyenes. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51, N. 11. P. 4778–4786. DOI: 10.1063/1.1671866.
- Hayashida T. Crystal Structure of Triclinic Form of n -Octadecane. // J. Phys.
   Soc. Japan. 1962. V. 17, N. 2. P. 306–315. DOI: 10.1143/JPSJ.17.306.
- 94. Nyburg S.C., Lüth H. n-Octadecane: a correction and refinement of the structure given by Hayashida. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1972. V. 28, N. 10. P. 2992–2995. DOI: 10.1107/S0567740872007332.
- 95. Kavesh S., Schultz J.M. Lamellar and interlamellar structure in meltcrystallized polyethylene. I. Degree of crystallinity, atomic positions, particle size, and lattice disorder of the first and second kinds. // J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys. – 1970. – V. 8, N. 2. – P. 243–276. DOI: 10.1002/pol.1970.160080205.

- 96. Bunn C.W. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the CH2 group. // Trans. Faraday Soc. – 1939. – V. 35. – P. 482–491. DOI: 10.1039/TF9393500482.
- 97. Avitabile G., Napolitano R., Pirozzi B., Rouse K.D., Thomas M.W., Willis B.T.M. Low temperature crystal structure of polyethylene: Results from a neutron diffraction study and from potential energy calculations. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1975. V. 13, N. 6. P. 351–355. DOI: 10.1002/pol.1975.130130607.
- 98. Stamm M. Influence of the conformation of polyethylene on wide-angle neutron scattering patterns. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. – 1982. – V. 20, N. 2. – P. 235–244. DOI: 10.1002/pol.1982.180200206.
- Dorset D.L., Roth W.J., Gilmore C.J. Electron crystallography of zeolites the MWW family as a test of direct 3D structure determination. // Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. – 2005. – V. 61, N. 5. – P. 516–527. DOI: 10.1107/S0108767305024670.
- 100. Ma X., Wang F. Gamma-ray spectra of hexane (C6H14) in positron–electron annihilation process. // Radiat. Phys. Chem. – 2013. – V. 89. – P. 14–19. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.03.029.
- 101. Schäfer L., Siam K., Ewbank J.D., Osawa E. A simple procedure for quantitative predictions of the C-C framework bond distances and angles in nhydrocarbons. // J. Mol. Struct. – 1986. – V. 139, N. 1–2. – P. 125–144. DOI: 10.1016/0166-1280(86)80113-0.
- 102. Palmo K., Mirkin N.G., Pietila L.O., Krimm S. Spectroscopically determined force fields for macromolecules. 1. n-Alkane chains. // Macromolecules. 1993. V. 26, N. 25. P. 6831–6840. DOI: 10.1021/ma00077a020.
- 103. Bonham R.A., Bartell L.S., Kohl D.A. The Molecular Structures of n-Pentane, n-Hexane and n-Heptane 1. // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81, N. 18. – P. 4765–4769. DOI: 10.1021/ja01527a002.

- 104. Mirkin N.G., Krimm S. Ab initio studies of the conformation dependence of the spectra of stable conformers of n-pentane and n-hexane. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97, N. 51. P. 13887–13895. DOI: 10.1021/j100153a071.
- 105. Pavlov P.V., Khokhlov A.F. Fizika tverdogo tela (in Russian). Izd. 3-e. // Moskva.: Vysh. shkola, – 2000. 494 p.
- 106. Yoshida H., Tasumi M. Infrared and Raman spectra of trans , trans-1,3,5,7octatetraene and normal-coordinate analysis based on ab initio molecular orbital calculations. // J. Chem. Phys. – 1988. – V. 89, N. 5. – P. 2803–2809. DOI: 10.1063/1.454982.
- 107. Novikov V.S., Kuzmin V.V., Darvin M.E., Lademann J., Sagitova E.A., Prokhorov K.A., Ustynyuk L.Y., Nikolaeva G.Y. Relations between the Raman spectra and molecular structure of selected carotenoids: DFT study of αcarotene, β-carotene, γ-carotene and lycopene. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2021. – P. 120755. DOI: 10.1016/J.SAA.2021.120755.
- 108. Voyiatzis G.A., Andrikopoulos K.S., Papatheodorou G.N., Kamitsos E.I., Chryssikos G.D., Kapoutsis J.A., Anastasiadis S.H., Fytas G. Polarized resonance Raman and FTIR reflectance spectroscopic investigation of the molecular orientation in industrial poly(vinyl chloride) specimens. // Macromolecules. – 2000. – V. 33, N. 15. – P. 5613–5623. DOI: 10.1021/ma991772m.
- 109. Martinez G., Mijangos C., Millan J.-L., Gerrard D., Maddams W. Polyene sequence distribution in modified poly(vinyl chloride) after thermal degradation. // Die Makromol. Chemie. – 1984. – V. 185, N. 7. – P. 1277–1284. DOI: 10.1002/macp.1984.021850701.

### Приложение А

#### (Справочное)

Таблица A1. Рассчитанные значения частот, RSA и деполяризационных отношений для молекулы C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, полученные при использовании различных комбинаций базисов и функционалов.

PBE						mPBE					
	3Z		4Z			3Z			4Z		
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
418	0,00	0,537	422	0,00	0,002	417	0,00	0,112	422	0,00	0,041
447	0,00	0,024	451	0,00	0,000	446	0,00	0,028	451	0,00	0,329
471	0,29	0,152	476	0,29	0,143	471	0,32	0,153	476	0,32	0,146
498	0,21	0,177	503	0,23	0,124	498	0,21	0,178	503	0,22	0,133
505	0,00	0,520	510	0,00	0,000	505	0,00	0,621	510	0,00	0,183
708	0,00	0,661	711	0,00	0,746	708	0,00	0,433	711	0,00	0,404
708	0,02	0,750	712	0,01	0,736	709	0,01	0,750	712	0,01	0,750
709	0,02	0,750	712	0,06	0,750	709	0,02	0,750	712	0,00	0,585
709	0,00	0,750	712	0,00	0,727	709	0,00	0,749	712	0,05	0,750
712	0,00	0,536	715	0,00	0,070	712	0,00	0,203	715	0,00	0,018
719	0,04	0,750	722	0,05	0,750	719	0,04	0,750	722	0,05	0,750
731	0,00	0,664	734	0,00	0,208	731	0,00	0,276	735	0,00	0,004
749	0,07	0,750	752	0,08	0,750	750	0,07	0,750	753	0,08	0,750
774	0,00	0,398	776	0,00	0,422	775	0,00	0,158	777	0,00	0,000
803	0,13	0,750	806	0,13	0,750	805	0,13	0,750	807	0,13	0,750
837	0,00	0,750	839	0,00	0,720	839	0,00	0,447	841	0,00	0,001
874	0,20	0,750	875	0,20	0,750	875	0,19	0,750	877	0,20	0,750
877	5,49	0,335	881	11,14	0,301	876	2,05	0,331	879	4,37	0,297
878	5,52	0,335	881	0,03	0,294	876	9,17	0,331	879	6,98	0,297
911	0,00	0,212	912	0,00	0,686	912	0,00	0,433	913	0,00	0,000
948	0,21	0,750	948	0,21	0,750	949	0,21	0,750	950	0,21	0,750
965	0,22	0,214	970	0,28	0,151	960	0,22	0,218	965	0,27	0,157
968	0,00	0,401	972	0,00	0,009	964	0,00	0,098	969	0,00	0,225
982	0,00	0,454	982	0,00	0,233	977	0,00	0,242	983	0,00	0,739
982	0,00	0,478	988	0,00	0,057	983	0,00	0,068	984	0,00	0,017

995	0,91	0,520	999	0,63	0,659	992	1,10	0,470	997	0,75	0,612
1002	1,04	0,286	1008	1,22	0,213	998	0,99	0,307	1004	1,20	0,217
1012	0,11	0,750	1011	0,11	0,750	1013	0,11	0,750	1013	0,11	0,750
1020	0,00	0,427	1027	0,00	0,283	1016	0,00	0,457	1023	0,00	0,176
1031	0,00	0,118	1033	0,00	0,012	1028	0,00	0,198	1032	0,00	0,718
1034	0,00	0,341	1034	0,00	0,161	1031	2,18	0,337	1035	0,00	0,008
1035	2,08	0,334	1042	2,03	0,309	1036	0,00	0,173	1038	2,09	0,307
1046	0,00	0,495	1053	0,00	0,261	1042	0,00	0,510	1049	0,00	0,711
1050	16,54	0,703	1057	8,98	0,658	1046	19,29	0,711	1054	11,25	0,676
1050	8,26	0,731	1058	10,04	0,746	1047	6,56	0,713	1054	8,68	0,739
1052	0,00	0,737	1059	0,00	0,725	1048	0,00	0,741	1056	0,00	0,724
1053	1,21	0,675	1060	0,81	0,664	1049	1,25	0,675	1057	1,04	0,662
1054	0,00	0,705	1061	0,00	0,713	1050	0,00	0,666	1057	0,00	0,740
1071	5,55	0,383	1075	4,71	0,474	1069	6,19	0,369	1074	5,21	0,459
1105	0,00	0,740	1109	0,00	0,195	1104	0,00	0,641	1108	0,00	0,155
1121	35,29	0,250	1126	41,02	0,321	1119	36,89	0,242	1123	41,86	0,318
1158	6,47	0,750	1164	9,74	0,750	1158	5,95	0,750	1165	9,66	0,750
1167	0,00	0,748	1172	0,00	0,573	1167	0,00	0,662	1173	0,00	0,011
1172	0,00	0,435	1177	0,00	0,327	1174	0,00	0,537	1179	0,00	0,349
1182	0,01	0,750	1187	0,05	0,750	1183	0,01	0,749	1188	0,04	0,750
1193	0,04	0,231	1198	0,07	0,750	1195	0,04	0,245	1200	0,07	0,746
1201	0,00	0,316	1205	0,00	0,437	1202	0,00	0,053	1207	0,00	0,005
1213	0,00	0,572	1218	0,00	0,003	1215	0,00	0,062	1220	0,00	0,179
1221	0,08	0,750	1225	0,01	0,750	1222	0,09	0,750	1227	0,01	0,750
1232	0,03	0,634	1238	0,10	0,729	1234	0,03	0,652	1240	0,10	0,713
1240	0,00	0,552	1244	0,00	0,750	1241	0,00	0,163	1246	0,00	0,009
1252	0,00	0,262	1258	0,00	0,000	1254	0,00	0,280	1260	0,00	0,663
1257	0,51	0,750	1261	0,22	0,750	1259	0,58	0,750	1263	0,25	0,750
1271	0,04	0,680	1275	0,00	0,357	1273	0,04	0,716	1277	0,00	0,003
1272	0,00	0,710	1277	0,15	0,614	1273	0,00	0,648	1280	0,14	0,658
1279	68,11	0,750	1280	43,23	0,750	1281	68,98	0,750	1282	43,29	0,750
1282	0,00	0,741	1283	0,00	0,635	1284	0,00	0,748	1286	0,00	0,063
1282	0,53	0,750	1285	1,14	0,750	1284	0,36	0,750	1288	1,08	0,750
1286	5,80	0,750	1288	2,99	0,750	1288	5,60	0,750	1291	2,97	0,750
1289	0,00	0,736	1291	0,00	0,739	1291	0,00	0,387	1294	0,00	0,002
1289	0,00	0,330	1294	0,00	0,412	1291	0,00	0,097	1297	0,00	0,053
1292	0,00	0,679	1296	1,01	0,750	1294	0,00	0,607	1298	0,97	0,750
1294	1,59	0,750	1296	0,00	0,006	1296	1,37	0,750	1299	0,00	0,717
1296	0,05	0,750	1298	0,01	0,750	1298	0,06	0,750	1301	0,01	0,750
1296	0,00	0,361	1299	0,00	0,390	1299	0,00	0,589	1301	0,00	0,012
1307	0,07	0,595	1314	0,20	0,595	1309	0,07	0,658	1316	0,21	0,598
1322	0,00	0,620	1329	0,00	0,002	1324	0,00	0,521	1331	0,00	0,721
1335	0,07	0,750	1341	0,35	0,571	1336	0,07	0,733	1343	0,46	0,564
1343	0,00	0,732	1347	2,61	0,746	1343	0,32	0,661	1347	2,89	0,747

1343	0,25	0,626	1348	0,00	0,192	1343	0,00	0,662	1348	0,00	0,308
1345	0,00	0,637	1350	0,00	0,014	1345	0,00	0,288	1351	0,00	0,417
1346	0,14	0,293	1351	0,07	0,345	1346	0,13	0,257	1351	0,08	0,345
1349	0,00	0,582	1354	0,00	0,463	1349	0,00	0,705	1354	0,00	0,374
1349	0,00	0,509	1354	0,01	0,164	1349	0,00	0,713	1355	0,02	0,189
1356	0,50	0,488	1360	0,39	0,474	1358	0,51	0,500	1361	0,36	0,462
1356	0,00	0,455	1360	0,00	0,589	1358	0,00	0,483	1361	0,01	0,493
		OL	YP					BI	YP		
	3Z			4Z			3Z			4Z	
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
421	0,00	0,727	427	0,00	0,311	417	0,00	0,744	420	0,00	0,226
454	0,00	0,495	459	0,00	0,338	449	0,00	0,573	452	0,00	0,746
477	0,43	0,166	484	0,43	0,139	473	0,47	0,159	477	0,45	0,149
504	0,16	0,196	511	0,18	0,131	500	0,19	0,196	504	0,21	0,147
512	0,00	0,567	519	0,00	0,009	508	0,00	0,169	512	0,00	0,420
720	0,01	0,750	718	0,00	0,629	713	0,02	0,750	716	0,02	0,750
720	0,00	0,594	718	0,00	0,750	713	0,00	0,747	716	0,00	0,750
722	0,01	0,750	719	0,00	0,711	713	0,00	0,632	717	0,00	0,730
722	0,00	0,750	719	0,03	0,750	714	0,02	0,750	718	0,05	0,750
723	0,00	0,194	722	0,00	0,469	718	0,00	0,098	722	0,00	0,351
728	0,03	0,750	730	0,03	0,750	726	0,04	0,750	729	0,06	0,750
741	0,00	0,665	743	0,00	0,573	739	0,00	0,133	742	0,00	0,214
760	0,06	0,750	762	0,06	0,750	758	0,07	0,750	761	0,08	0,750
786	0,00	0,681	788	0,00	0,734	783	0,00	0,072	786	0,00	0,128
818	0,13	0,750	819	0,13	0,750	814	0,13	0,750	817	0,13	0,750
853	0,00	0,676	854	0,00	0,503	848	0,00	0,726	851	0,00	0,101
881	0,07	0,327	886	0,01	0,304	866	0,02	0,319	870	0,00	0,307
881	11,26	0,327	886	10,67	0,297	867	11,69	0,321	870	12,39	0,284
890	0,20	0,750	891	0,22	0,750	885	0,21	0,750	887	0,19	0,750
927	0,00	0,367	928	0,00	0,525	922	0,00	0,663	924	0,00	0,016
958	0,17	0,259	965	0,24	0,750	933	0,16	0,323	939	0,19	0,211
964	0,22	0,750	967	0,22	0,151	941	0,00	0,209	947	0,00	0,431
964	0,00	0,748	972	0,00	0,153	951	0,00	0,168	957	0,00	0,508
976	0,00	0,443	985	0,00	0,088	959	0,22	0,750	961	0,20	0,750
994	1,69	0,329	1000	0,00	0,552	968	1,63	0,267	976	1,83	0,256
998	0,67	0,633	1002	1,07	0,507	979	1,31	0,657	983	0,93	0,719
998	0,00	0,676	1007	0,94	0,214	988	0,00	0,600	995	0,00	0,747
1016	0,00	0,549	1028	0,00	0,269	994	0,00	0,710	996	0,00	0,659
1029	0,12	0,750	1031	0,13	0,750	1004	2,45	0,325	1012	2,54	0,319

1033	0,00	0,314	1040	0,00	0,730	1012	0,00	0,611	1019	0,00	0,465
1033	2,00	0,315	1044	2,01	0,289	1018	0,00	0,334	1025	0,10	0,750
1045	0,00	0,373	1054	0,00	0,653	1019	29,86	0,746	1026	0,00	0,724
1048	23,57	0,746	1056	0,00	0,514	1020	2,50	0,368	1028	26,71	0,739
1050	2,09	0,371	1060	20,00	0,738	1021	0,00	0,712	1028	1,21	0,183
1050	0,00	0,466	1061	1,00	0,151	1022	2,83	0,650	1030	0,00	0,583
1052	2,14	0,649	1062	0,00	0,514	1024	0,12	0,750	1031	2,02	0,650
1052	0,00	0,734	1063	1,46	0,640	1027	0,00	0,698	1033	0,00	0,700
1053	0,00	0,597	1064	0,00	0,724	1047	0,00	0,519	1047	0,00	0,387
1076	8,63	0,345	1082	5,97	0,448	1063	11,25	0,329	1067	9,58	0,395
1110	0,00	0,738	1117	0,00	0,644	1100	0,00	0,633	1104	0,00	0,612
1123	40,67	0,209	1130	40,65	0,316	1110	36,28	0,239	1114	43,68	0,295
1165	3,61	0,750	1176	9,77	0,750	1170	5,40	0,750	1178	8,09	0,750
1175	0,00	0,704	1185	0,00	0,727	1178	0,00	0,748	1185	0,00	0,082
1188	0,00	0,749	1197	0,00	0,692	1192	0,00	0,241	1198	0,00	0,216
1193	0,01	0,750	1202	0,05	0,750	1194	0,01	0,750	1200	0,02	0,750
1209	0,03	0,232	1218	0,08	0,742	1212	0,03	0,252	1218	0,06	0,750
1214	0,00	0,468	1223	0,00	0,725	1214	0,00	0,478	1219	0,00	0,116
1231	0,00	0,234	1240	0,00	0,739	1233	0,00	0,110	1239	0,02	0,750
1236	0,10	0,750	1244	0,01	0,750	1234	0,10	0,750	1239	0,00	0,734
1252	0,03	0,471	1260	0,12	0,705	1253	0,00	0,604	1257	0,00	0,044
1258	0,00	0,748	1264	0,00	0,706	1253	0,03	0,604	1260	0,10	0,691
1273	0,00	0,721	1281	0,00	0,540	1270	0,63	0,750	1274	0,31	0,750
1277	0,84	0,750	1282	0,34	0,750	1273	0,00	0,386	1280	0,00	0,541
1293	0,00	0,750	1297	0,00	0,610	1284	0,00	0,691	1288	0,00	0,746
1293	0,04	0,730	1300	0,18	0,652	1291	0,04	0,723	1295	45,48	0,750
1298	71,31	0,750	1303	43,94	0,750	1293	68,98	0,750	1298	0,00	0,704
1302	0,00	0,743	1307	0,00	0,748	1295	0,34	0,750	1298	0,18	0,750
1304	2,19	0,750	1308	0,46	0,750	1296	0,00	0,747	1299	0,14	0,647
1308	3,48	0,750	1312	2,91	0,750	1300	6,16	0,750	1302	3,31	0,750
1311	0,00	0,738	1315	0,00	0,721	1302	0,00	0,690	1305	0,00	0,426
1313	0,00	0,628	1319	0,00	0,644	1305	0,00	0,698	1308	0,00	0,713
1316	0,00	0,745	1319	0,00	0,308	1306	1,21	0,750	1309	0,66	0,750
1317	1,24	0,750	1320	0,64	0,750	1308	0,00	0,534	1312	0,04	0,750
1321	0,02	0,750	1324	0,05	0,750	1309	0,13	0,750	1312	0,00	0,275
1321	0,00	0,746	1324	0,00	0,260	1309	0,00	0,743	1316	0,00	0,207
1330	0,05	0,733	1337	0,25	0,576	1323	0,06	0,704	1332	0,24	0,597
1345	0,00	0,750	1351	0,00	0,750	1336	0,00	0,247	1345	0,00	0,620
1356	0,20	0,485	1363	0,70	0,542	1343	0,78	0,712	1349	4,27	0,741
1357	0,07	0,750	1366	2,89	0,746	1345	0,05	0,556	1352	0,00	0,348
1359	0,00	0,666	1367	0,00	0,747	1346	0,00	0,423	1353	0,18	0,200
1362	0,12	0,224	1370	0,12	0,303	1349	0,08	0,160	1357	0,04	0,583
1363	0,00	0,530	1371	0,00	0,414	1351	0,00	0,151	1358	0,00	0,111
1366	0,00	0,458	1373	0,00	0,586	1353	0,00	0,291	1361	0,00	0,180
1366	0,03	0,194	1374	0,03	0,252	1354	0,03	0,227	1361	0,04	0,240
1379	0,78	0,728	1378	0,44	0,465	1372	0,18	0,397	1377	0,07	0,417

Таблица А2. Рассчитанные значения частот, RSA и деполяризационных отношений для молекулы C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, полученные при использовании различных комбинаций базисов и функционалов.

PBE							mPBE					
	3Z		4Z				3Z			4Z		
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	
449	0,00	0,124	454	0,00	0,705	449	0,00	0,135	455	0,00	0,430	
708	0,00	0,749	712	0,00	0,168	709	0,00	0,626	712	0,00	0,332	
721	0,11	0,750	725	0,13	0,750	721	0,11	0,750	725	0,13	0,750	
779	0,00	0,295	782	0,00	0,742	780	0,00	0,544	783	0,00	0,214	
873	0,00	0,305	877	0,00	0,748	871	0,00	0,310	875	0,00	0,750	
877	0,53	0,750	878	0,52	0,750	878	0,53	0,750	880	0,53	0,750	
883	9,03	0,366	885	8,86	0,329	882	9,30	0,362	885	9,07	0,326	
982	0,00	0,725	982	0,00	0,598	983	0,00	0,318	984	0,00	0,082	
1000	3,01	0,261	1006	3,27	0,215	995	3,07	0,263	1002	3,33	0,216	
1031	0,00	0,070	1035	0,00	0,131	1028	0,00	0,101	1034	0,00	0,533	
1052	9,91	0,615	1060	7,97	0,596	1049	10,20	0,614	1057	8,26	0,594	
1051	0,00	0,602	1057	0,00	0,596	1049	0,01	0,617	1055	0,00	0,598	
1128	4,97	0,250	1132	7,59	0,294	1126	5,17	0,237	1131	7,70	0,290	
1162	1,53	0,750	1168	2,76	0,750	1162	1,40	0,750	1169	2,73	0,750	
1210	0,00	0,104	1214	0,00	0,335	1211	0,00	0,372	1215	0,00	0,738	
1225	0,00	0,280	1231	0,00	0,433	1227	0,00	0,486	1233	0,00	0,742	
1265	2,33	0,750	1268	1,10	0,750	1266	2,56	0,750	1270	1,19	0,750	
1286	18,52	0,750	1288	11,13	0,750	1288	18,36	0,750	1291	11,01	0,750	
1289	0,15	0,570	1295	0,43	0,616	1291	0,15	0,610	1298	0,45	0,616	
1292	0,00	0,743	1294	0,00	0,607	1293	0,00	0,744	1296	0,00	0,678	
1335	0,00	0,581	1341	0,00	0,703	1336	0,00	0,591	1342	0,00	0,708	
1345	0,22	0,221	1349	0,39	0,550	1345	0,22	0,201	1349	0,47	0,546	
1355	0,00	0,708	1358	0,00	0,570	1357	0,00	0,729	1359	0,00	0,646	
1358	0,45	0,514	1362	0,41	0,374	1360	0,46	0,526	1363	0,38	0,376	
		OL	YP			BLYP						
	3Z			4Z			3Z			4Z		
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	
---------------------------	-----------------------------	--------------------------------	---------------------------	-----------------------------	--------------------------------	---------------------------	-----------------------------	--------------------------------	---------------------------	-----------------------------	--------------------------------	
457	0,00	0,554	463	0,00	0,096	453	0,00	0,170	456	0,00	0,369	
721	0,00	0,737	719	0,00	0,750	713	0,00	0,716	717	0,00	0,217	
731	0,09	0,750	734	0,07	0,750	728	0,10	0,750	732	0,14	0,750	
792	0,00	0,203	795	0,00	0,746	789	0,00	0,613	792	0,00	0,558	
873	0,00	0,312	879	0,00	0,749	855	0,00	0,154	860	0,00	0,294	
893	0,56	0,750	894	0,60	0,749	881	10,44	0,359	883	10,58	0,318	
891	9,72	0,360	895	8,72	0,332	888	0,57	0,750	890	0,51	0,750	
997	0,00	0,406	1000	0,00	0,125	994	0,00	0,739	994	0,00	0,045	
995	2,96	0,266	1006	3,23	0,210	967	3,37	0,278	974	3,71	0,240	
1034	0,00	0,593	1043	0,00	0,291	1008	0,00	0,520	1015	0,00	0,592	
1052	10,55	0,598	1063	8,38	0,581	1022	12,23	0,619	1030	10,59	0,609	
1056	0,00	0,655	1064	0,34	0,585	1044	0,00	0,158	1047	0,00	0,748	
1132	5,82	0,183	1139	7,81	0,286	1123	5,25	0,234	1127	8,01	0,268	
1170	0,81	0,750	1181	2,78	0,750	1174	1,25	0,750	1181	2,29	0,750	
1224	0,00	0,707	1232	0,00	0,750	1223	0,00	0,655	1227	0,00	0,700	
1243	0,00	0,734	1252	0,00	0,683	1245	0,00	0,299	1252	0,00	0,750	
1284	3,46	0,750	1288	1,46	0,750	1277	2,71	0,750	1280	1,37	0,750	
1307	17,83	0,750	1312	10,66	0,750	1300	18,33	0,750	1302	11,24	0,750	
1310	0,10	0,745	1317	0,05	0,619	1307	0,13	0,658	1315	0,45	0,608	
1314	0,00	0,750	1317	0,48	0,619	1304	0,00	0,745	1306	0,00	0,600	
1355	0,00	0,587	1361	0,00	0,725	1345	0,00	0,703	1352	0,00	0,646	
1360	0,28	0,191	1368	0,54	0,457	1347	0,22	0,187	1353	0,68	0,509	
1377	0,00	0,580	1375	0,00	0,335	1371	0,00	0,249	1376	0,00	0,289	
1381	0,79	0,735	1380	0,49	0,380	1373	0,37	0,422	1379	0,20	0,320	

Таблица АЗ. Рассчитанные значения частот, RSA и деполяризационных отношений для всех стабильных конформаций молекулы C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, полученные при использовании функционала OLYP и базиса 4Z.

	TTT		$TTG^+$			TG <sup>-</sup> T			TG <sup>-</sup> G <sup>-</sup>		
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
76	0,00	0,676	70	0,27	0,748	75	0,16	0,746	60	0,57	0,693
98	0,00	0,477	90	0,27	0,697	76	0,08	0,750	79	0,28	0,734
133	0,00	0,128	136	0,18	0,520	112	0,23	0,642	145	0,18	0,722
146	0,04	0,750	161	0,13	0,648	236	0,03	0,145	226	0,26	0,033
239	0,02	0,750	242	0,03	0,546	240	0,00	0,738	235	0,09	0,124
249	0,00	0,489	248	0,05	0,310	260	0,05	0,733	250	0,21	0,085
296	2,29	0,235	308	1,92	0,071	281	0,01	0,750	301	0,94	0,070
362	5,32	0,131	394	2,61	0,138	319	3,92	0,097	395	0,59	0,272
463	0,00	0,096	451	1,35	0,270	516	0,40	0,750	485	1,71	0,158
719	0,00	0,750	719	0,10	0,547	718	0,18	0,750	710	0,28	0,680
734	0,07	0,750	748	0,55	0,454	736	0,67	0,332	748	1,35	0,185
795	0,00	0,746	784	1,08	0,271	814	10,31	0,189	798	6,34	0,105
879	0,00	0,749	861	4,57	0,174	817	0,62	0,750	820	5,32	0,236
894	0,60	0,749	887	6,77	0,281	892	2,02	0,262	883	2,07	0,290
895	8,72	0,332	900	0,46	0,361	897	0,70	0,750	902	1,60	0,204
1000	0,00	0,125	973	1,17	0,488	998	2,30	0,398	971	1,28	0,577
1006	3,23	0,210	1004	0,77	0,175	1013	0,17	0,750	1015	2,62	0,157
1043	0,00	0,291	1040	4,51	0,166	1035	0,60	0,750	1032	0,71	0,530
1063	8,38	0,581	1057	2,54	0,743	1038	4,74	0,151	1037	5,36	0,433
1064	0,34	0,585	1081	3,84	0,715	1081	7,65	0,638	1094	2,94	0,597
1139	7,81	0,286	1135	2,05	0,513	1138	2,15	0,750	1140	1,59	0,516
1181	2,78	0,750	1168	3,25	0,531	1166	3,29	0,486	1144	2,00	0,725
1232	0,00	0,750	1227	0,58	0,529	1232	0,33	0,750	1229	1,40	0,527
1252	0,00	0,683	1254	0,87	0,438	1261	0,81	0,152	1249	0,69	0,539
1288	1,46	0,750	1290	0,72	0,749	1295	0,37	0,750	1291	0,78	0,599
1312	10,66	0,750	1303	1,28	0,564	1297	2,45	0,744	1303	1,51	0,728
1317	0,48	0,619	1314	9,28	0,746	1315	2,69	0,750	1317	10,16	0,720
1317	0,05	0,619	1347	0,54	0,449	1324	8,19	0,750	1347	0,80	0,578
1361	0,00	0,725	1349	1,14	0,591	1363	2,59	0,110	1357	0,11	0,590
1368	0,54	0,457	1368	0,39	0,559	1369	0,10	0,750	1368	1,06	0,252
1375	0,00	0,335	1376	0,05	0,588	1376	0,26	0,489	1377	0,57	0,418

| 1380  | 0,49   
   | 0,380   | 1380   | 0,08   
   | 0,599   | 1379   | 0,18   
  | 0,750   | 1378   
  | 0,10   
  | 0,749   |
---
---|--
--|---
--
---|---
---
---
---|
| 1450  | 0,00   
   | 0,720   | 1448   | 10,99  
   | 0,701   | 1450   | 11,30  
  | 0,750   | 1449   
  | 11,88  
  | 0,743   |
| 1451  | 19,47  
   | 0,638   | 1453   | 9,33   
   | 0,652   | 1451   | 10,01  
  | 0,638   | 1455   
  | 4,65   
  | 0,721   |
| 1457  | 12,47  
   | 0,711   | 1455   | 10,05  
   | 0,749   | 1460   | 7,40   
  | 0,750   | 1458   
  | 12,43  
  | 0,749   |
| 1465  | 0,00   
   | 0,748   | 1465   | 3,61   
   | 0,749   | 1461   | 0,66   
  | 0,515   | 1461   
  | 1,89   
  | 0,681   |
| 1466  | 0,02   
   | 0,750   | 1466   | 4,35   
   | 0,750   | 1466   | 2,31   
  | 0,750   | 1466   
  | 4,74   
  | 0,749   |
| 1466  | 8,92   
   | 0,750   | 1468   | 1,14   
   | 0,750   | 1466   | 6,14   
  | 0,750   | 1469   
  | 1,89   
  | 0,733   |
| 1474  | 2,31   
   | 0,712   | 1474   | 1,39   
   | 0,673   | 1474   | 0,69   
  | 0,746   | 1474   
  | 0,82   
  | 0,678   |
| 1480  | 0,00   
   | 0,713   | 1478   | 0,47   
   | 0,617   | 1477   | 0,91   
  | 0,750   | 1478   
  | 1,58   
  | 0,733   |
| 2955  | 180,11   
   | 0,039   | 2956   | 96,93  
   | 0,126   | 2955   | 23,97  
  | 0,750   | 2958   
  | 38,74  
  | 0,574   |
| 2957  | 0,29   
   | 0,040   | 2960   | 52,20  
   | 0,070   | 2960   | 221,04   
  | 0,085   | 2967   
  | 111,19   
  | 0,227   |
| 2966  | 223,26   
   | 0,057   | 2966   | 215,11   
   | 0,107   | 2970   | 2,90   
  | 0,666   | 2972   
  | 64,91  
  | 0,102   |
| 2972  | 0,02   
   | 0,007   | 2970   | 90,27  
   | 0,099   | 2971   | 177,28   
  | 0,104   | 2977   
  | 18,41  
  | 0,643   |
| 2978  | 221,00   
   | 0,750   | 2978   | 176,76   
   | 0,016   | 2977   | 1,12   
  | 0,298   | 2979   
  | 164,28   
  | 0,022   |
| 2978  | 94,60  
   | 0,004   | 2981   | 187,51   
   | 0,061   | 2978   | 403,29   
  | 0,003   | 2982   
  | 535,82   
  | 0,006   |
| 2978  | 370,55   
   | 0,003   | 2988   | 218,59   
   | 0,353   | 2990   | 242,32   
  | 0,314   | 2993   
  | 146,11   
  | 0,742   |
| 2986  | 0,00   
   | 0,024   | 2995   | 36,81  
   | 0,056   | 2991   | 65,52  
  | 0,750   | 2999   
  | 78,82  
  | 0,505   |
| 3002  | 70,76  
   | 0,750   | 3001   | 118,89   
   | 0,526   | 3015   | 4,21   
  | 0,750   | 3013   
  | 39,59  
  | 0,709   |
| 3017  | 0,00   
   | 0,324   | 3021   | 11,99  
   | 0,602   | 3017   | 47,68  
  | 0,680   | 3018   
  | 21,94  
  | 0,698   |
| 3048  | 67,90  
   | 0,750   | 3048   | 82,12  
   | 0,635   | 3048   | 11,32  
  | 0,747   | 3048   
  | 48,87  
  | 0,669   |
| 3049  | 0,02   
   | 0,744   | 3048   | 25,47  
   | 0,654   | 3049   | 78,95  
  | 0,708   | 3049   
  | 84,64  
  | 0,732   |
| 3051  | 166,50   
   | 0,609   | 3050   | 93,13  
   | 0,605   | 3050   | 125,86   
  | 0,750   | 3050   
  | 52,57  
  | 0,461   |
| 3051  | 30,00  
   | 0.610   | 3060   | 39.36  
   | 0.727   | 3051   | 28.35  
  | 0.198   | 3058   
  | 37.76  
  | 0 724   |
| G-TG-   |  
   |   |  | ,  
   | •,•=•   | 0001   | =0,00  
  | 0,170   | 0000   
  | 01,10  
  | 0,721   |
|   | G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup>   
   | .,  |  | $G^{-}TG^{+}$  
   | 0,727   | 0001   | $G^{-}G^{-}G^{-}$  
  | 0,170   | 0000   
  | $TG^{-}G^{+}$  
  | 0,721   |
| Частота, см <sup>-1</sup>   | RSA, Å <sup>4/a.e.m.</sup>   
   | Деполяризационное<br>отношение  | Hacrora, cm <sup>-1</sup>  | RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.  
   | Деполяризационное<br>отношение  | Hacrora, cm <sup>-1</sup>  | RSA, Å <sup>4/</sup> a.e.m.  
  | Деполяризационное<br>отношение  | Hacrora, cm <sup>-1</sup>  
  | RSA, $Å^{4/a.e.M.}$  
  | Деполяризационное<br>отношение  |
| Q Hacrora, cm <sup>-1</sup>   | G <sup>-</sup> <i>TG</i> -<br>RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.  
   | Деполяризационное<br>отношение<br>0.249   | 4 Hacrora, cm <sup>-1</sup>  | G <sup>-</sup> <i>TG</i> <sup>+</sup><br>RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.   
   | отношение<br>0'613  | Q HacToTa, cm <sup>-1</sup>  | С,6<br>G, G, G, G, G, W  
  | остношение остношение   | 4acToTa, cm <sup>-1</sup>  
  | <i>TG<sup>-</sup>G<sup>+</sup></i><br>W.SA, Å <sup>4</sup> /a.e.M.   
  | отношение 0,62  |
4acToTa, cM <sup>-1</sup>	G <sup>-</sup> <i>TG</i> <sup>-</sup> .w. <sup>9</sup> / <sub>4</sub> /a.e. w. 0,37	отношение 0.446	101 4acrora, cm <sup>-1</sup>	G <sup>-</sup> <i>TG</i> <sup>+</sup> RSA, Å <sup>4/</sup> a.e.m.	отношение 0.613 0.736	28 05 Hacrora, cm <sup>-1</sup>	G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> W.9, <sup>4</sup> / <sup>4</sup> / <sup>4</sup> / <sup>9</sup> . <sup>6</sup> . <sup>7</sup> / <sub>9</sub> . <sup>6</sup> / <sub>9</sub> .	отношение 0,690 0,750	4acrora, cm <sup>-1</sup>	<i>TG</i> <sup>-</sup> <i>G</i> <sup>+</sup> .w.e.w. 0,14 0,17	отношение 0.683 0.720
Частота, см <sup>-1</sup> 137	G <sup>-</sup> <i>TG</i> <sup>-</sup> W. W. G. W. G. W. W. G.	отношение 0.426 0.476 0.476	Hacrora, cm <sup>-1</sup>	G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup> W.9-RZY, Å <sup>4</sup> /a.e.M. 0,00 0,43	отношение 0,613 0,736 0,596	4acToTa, cM <sup>-1</sup>	G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> W. 9. W. 9.	отношение 0,690 0,713	Hacrora, cm <sup>-1</sup> 32 32 32 32 32 32 32 32 32 32 32 32 32	<i>TG</i> <sup>-</sup> <i>G</i> <sup>+</sup> <i>W</i> <sup>-</sup> <i>G</i> <sup>+</sup> <i>G</i> <sup>+</sup> <i></i>	отношение 0.683 0.720
Hacrora, cm <sup>-1</sup> 132 182	G <sup>-</sup> <i>TG</i> <sup>-</sup>  <sup>W</sup> <sup>4/</sup> , <sup>W</sup> <sup>4/</sup> , <sup>W</sup> <sup>4/</sup> , <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> , <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> , <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup> <sup>4/</sup> <sup>W</sup>	однопление 0,749 0,750 0,750	Hacrora, cm <sup>-1</sup> 134 134	G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup> W.W. <sup>2</sup> , <sup>4</sup> / <sub>4</sub> , <sup>4</sup> / <sub>6</sub> , <sup>4</sup>	однопление 0,613 0,596 0,667	Hacrora, cm <sup>-1</sup> 1991 1992 1992 1992 1992 1992 1992 19	G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> W <sup>-</sup> , <sup>W</sup>	однионное 0,690 0,713 0,026	Hacrora, cm <sup>-1</sup> 32 82 150 120 120 120 120	<i>TG</i> <sup>-</sup> <i>G</i> <sup>+</sup> .w. <sup>9</sup> , <sup>1</sup> <sup>4</sup> / <sub>9</sub> , <sup>2</sup> , <sup>2</sup> / <sub>9</sub> , <sup>2</sup> , <sup>2</sup> / <sub>9</sub> , <sup>2</sup>	о,721 о,721 о,721 о,683 о,720 0,679 0,285
Hactora, cm <sup>-1</sup> 137 187 226	G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup></sup>										
   | отношение<br>0.420<br>Остнопиение<br>0.420<br>0.420<br>0.420<br>0.420<br>0.420<br>0.420<br>0.420<br>0.420<br>0.420  | Hacrora, cm <sup>-1</sup><br>134<br>184<br>520   | G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>+</sup><br>W <sup>+</sup><br>V <sup>4</sup><br>W <sup>-</sup><br>V <sup>4</sup><br>V <sup>4</sup><br>V <sup>4</sup><br>O,00<br>0,43<br>0,00<br>0,35   
   | отношение<br>0,613<br>0,596<br>0,667<br>0,074   | dacrora, cm <sup>-1</sup><br>4acrora, cm <sup>-1</sup><br>50<br>50<br>82<br>104<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50  | G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup>   
  | о,190   | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>32<br>32<br>32<br>4acrora, cm <sup>-1</sup><br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32<br>32   
  | TG <sup>-</sup> G <sup>+</sup> W.o.e   
  | о,721<br>оционное<br>однописние<br>0,683<br>0,720<br>0,679<br>0,679<br>0,285<br>0,730   |
| Hacrora, cm <sup>-1</sup><br>137<br>187<br>226<br>293   | G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup><br>.w.;e,k,<br>&Y,<br>W.;e,k,<br>&Y,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,<br>W.;e,k,W,;e,k,W,   
   | однопление<br>0,749<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,048<br>0,750  | Hacrora, cm <sup>-1</sup><br>42<br>134<br>134<br>184<br>250<br>282   | G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup><br>.w.:, <sup>2</sup> , <sup>4</sup> / <sup>4</sup> / <sup>9</sup> , <sup>6</sup> , <sup>4</sup> / <sup>4</sup> / <sup>9</sup> , <sup>6</sup> , <sup>7</sup> / <sup>4</sup> / <sup>4</sup> / <sup>9</sup> , <sup>6</sup> / <sup>1</sup>   
  | однопление<br>0,613<br>0,736<br>0,667<br>0,667<br>0,074<br>0,114  | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>104<br>205<br>104<br>205<br>222<br>271  | G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup><br>V <sup>+</sup>  
   | однопление<br>0,190<br>однопалионное<br>0,690<br>0,750<br>0,713<br>0,026<br>0,750<br>0,750<br>0,089   | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>4actora, cm <sup>-1</sup><br>32<br>120<br>236<br>249   
   | <i>TG</i> <sup>-</sup> <i>G</i> <sup>+</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>3</sup> <sup>10</sup> , <sup>4</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>3</sup> <sup>10</sup> , <sup>4</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>10</sup> , <sup>4</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>10</sup> , <sup>4</sup><br>0,14<br>0,17<br>0,34<br>0,05<br>0,05<br>0,03  
   | о,721<br>о,721<br>о,721<br>о,720<br>о,683<br>0,720<br>0,679<br>0,730<br>0,627   |
| Hactora, cm <sup>-1</sup><br>4acrora, cm <sup>-1</sup><br>50<br>107<br>137<br>187<br>226<br>293<br>300  | G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W  
   | отношение<br>0'140<br>0'14ризационное<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'140<br>0'1 | Hacrora, cm <sup>-1</sup><br>42<br>105<br>134<br>184<br>585<br>588   | G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup><br>W <sup>-</sup> <sup></sup>   
   | о,,, 21<br>о,,, 21<br>о, | dactora, cm <sup>-1</sup><br>4actora, cm <sup>-1</sup><br>50<br>82<br>104<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50<br>50  | 0,48<br>0,12<br>0,15  
   | о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о   | Aactora, cm <sup>-1</sup><br>130<br>130<br>130<br>249<br>313  
   | TG <sup>-</sup> G <sup>+</sup> W: 0: E/F   V, 10   W: 0: E/F   V, Y   SZ   0,14   0,17   0,34   0,05   0,03   2,15  | о,721<br>онное<br>одинолизиционное<br>о,683<br>0,720<br>0,679<br>0,679<br>0,627<br>0,627<br>0,049   
   |
| Hactora, cm <sup>-1</sup><br>137<br>137<br>187<br>226<br>293<br>300<br>375  | G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>2</sup> V <sup>+</sup>   
  | одношение<br>0,749<br>0,750<br>0,750<br>0,048<br>0,750<br>0,039<br>0,750  | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>422<br>105<br>134<br>184<br>226<br>288<br>288<br>396  | G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>+</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>+</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>+</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>+</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup> <sup>-</sup>   
  | однопение<br>0,613<br>0,736<br>0,667<br>0,667<br>0,074<br>0,114<br>0,131<br>0,203   | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>402<br>101<br>102<br>102<br>102<br>102<br>102<br>102<br>102<br>102<br>1   | G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup></sup>  
   | однопение<br>0,190<br>0,190<br>0,190<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0   | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>4actora, cm <sup>-1</sup><br>313<br>369  
   | TG <sup>-</sup> G <sup>+</sup> W     0,14     0,14     0,17     0,34     0,05     0,03     2,15     0,55  
   | о,721<br>о,721<br>о,721<br>о,720<br>о,683<br>0,720<br>0,679<br>0,627<br>0,627<br>0,049<br>0,736   |
| Hactora, cm <sup>-1</sup><br>Macrora, cm <sup>-1</sup><br>107<br>107<br>137<br>187<br>226<br>293<br>300<br>375<br>487   | G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup><br>V  
   | одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно<br>одно  | 45<br>102<br>134<br>184<br>226<br>285<br>288<br>396<br>477   | G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup><br>W <sup>-</sup> <sup></sup>   
   | о, 121<br>о, 121<br>о, 121<br>о, 121<br>о, 121<br>о, 121<br>о, 114<br>о, 131<br>о, 203<br>о, 227  | L-M-1<br>Macrora, CM <sup>-1</sup><br>104<br>209<br>222<br>271<br>345<br>407<br>483  | G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup>   
   | о,130<br>о,130<br>о,130<br>о,130<br>о,00<br>о,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0,00<br>0 | <sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup><br><sup>1</sup>  
   | Wights   Wights     Wights   Wights     V   Y     V   
   | о,721<br>онно<br>о,683<br>0,720<br>0,683<br>0,720<br>0,679<br>0,679<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,649<br>0,736<br>0,736   |
| Hactora, cm <sup>-1</sup><br>4actora, cm <sup>-1</sup><br>137<br>137<br>187<br>226<br>293<br>300<br>375<br>487<br>722   | G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>o</sup> ve <sub>/</sub> <sup>+</sup> V <sup>+</sup><br>V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup> V <sup>-</sup><br>V <sup>-</sup> V <sup>-</sup>  
   | однопление<br>0,749<br>0,749<br>0,750<br>0,750<br>0,048<br>0,750<br>0,039<br>0,750<br>0,039<br>0,750<br>0,255   | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>Hactora, cm <sup>-1</sup><br>134<br>184<br>285<br>288<br>396<br>4777<br>723   | G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup><br>W <sup>-</sup> <sup>3</sup> , <sup>1</sup> <sup>6</sup> , <sup>1</sup> <sup>7</sup> <sup>6</sup> , <sup>1</sup> <sup>7</sup>   
   | одни одниение<br>0,613<br>0,736<br>0,667<br>0,074<br>0,114<br>0,131<br>0,203<br>0,227<br>0,402  | 101  | G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup><br>W <sup>-</sup> <sup></sup>   
  | о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,120<br>о,026<br>о,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0,750<br>0   | Hactora, cm <sup>-1</sup><br>Aactora, cm <sup>-1</sup><br>120<br>236<br>249<br>313<br>369<br>470<br>726  
  | TG <sup>-</sup> G <sup>+</sup> W::::::::::::::::::::::::::::::::::::   
  | о,721<br>о,721<br>о,721<br>о,720<br>о,683<br>0,720<br>0,679<br>0,679<br>0,679<br>0,679<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,627<br>0,633<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0,736<br>0 |
Hactora, cm <sup>-1</sup> Macrora, cm <sup>-1</sup> 107 107 137 187 226 293 300 375 487 722 766	G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> W <sup>-</sup> W <sup></sup>	олнопиение 0,749 0,749 0,750 0,750 0,750 0,048 0,750 0,039 0,750 0,255 0,643	Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora Hactor	G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup> .w. <sup>3</sup> . <sup>2</sup> , <sup>4</sup> <sup>4</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>4</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>5</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>6</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>7</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>7</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>7</sup> , <sup>4</sup> <sup>7</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>7</sup> , <sup>4</sup> , <sup>4</sup> <sup>7</sup> , <sup>4</sup> , <sup>7</sup>	о,114 0,203 0,227 0,402 0,210	Hacrora, cm <sup>-1</sup> Macrora, cm <sup>-1</sup> Macrora, cm <sup>-1</sup> Hacrora Macror	G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> W <sup>-</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup>	о,120 о	Hactora, cm <sup>-1</sup> Additional and cm <sup>-1</sup> Additi	TG-G+   W.o.e   V.Y.C	о,721 онно о,683 0,720 0,683 0,720 0,679 0,285 0,730 0,627 0,627 0,627 0,627 0,627 0,627 0,627 0,683 0,736 0,
Hactora, cm <sup>-1</sup> 4actora, cm <sup>-1</sup> 137 137 137 137 137 137 137 137 137 137	G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> V <sup>+</sup>	однопник 0,749 0,749 0,750 0,750 0,048 0,750 0,039 0,750 0,039 0,750 0,039 0,750 0,255 0,643 0,145	Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora Hactor	G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup> W <sup>-</sup> <sup>3</sup> <sup>10</sup>	одни онное 0,613 0,613 0,736 0,667 0,667 0,074 0,114 0,131 0,203 0,227 0,402 0,210 0,097	Lange Constraints of the second secon	G·G·G·G·     W·o·ref     W·o·ref     VK	одно одно одно одно одно одно одно одно одно одно одно оде од оде оде оде оде оде оде	Image: additional control in the second system     Image: additional control in th	$\begin{array}{c} TG^{+}G^{+}\\ \hline \\ W^{+} \odot e_{V} \\ \Psi^{+} $	о,721 о,721 о,721 о,721 о,683 о,720 0,683 0,720 0,679 0,683 0,730 0,627 0,049 0,736 0,736 0,189 0,083 0,106 0,083 0,106 0,082
Hactora, cw. 1, w. cw. 1,	G <sup>-</sup> TG <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> <sup>-</sup> W <sup>-</sup> W <sup>-</sup> W <sup>-</sup> W <sup>-</sup>	олно олео олео	Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora, cm <sup>-1</sup> Hactora Hactor	G <sup>-</sup> TG <sup>+</sup> W <sup>-</sup> <sup>2</sup> <sup>2</sup> <sup>2</sup> <sup>2</sup> <sup>4</sup> <sup>4</sup> <sup>4</sup> <sup>2</sup> <sup>4</sup>	о,114 0,203 0,227 0,402 0,130	Aactora, cm <sup>-1</sup> Macrora, cm <sup>-1</sup>	G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> G <sup>-</sup> W <sup>-</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup> V <sup>+</sup>	о,120 о	Image: additional system   Image: additited   Image: addited <td><math display="block">\begin{array}{c} \overrightarrow{TG^{+}G^{+}} \\ \overrightarrow{W} = \overrightarrow{S} \\ \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} </math> \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V}</td> <td>о,721 о,721 о,721 о,720 о,683 0,720 0,679 0,285 0,730 0,627 0,049 0,736 0,736 0,083 0,106 0,083 0,106 0,082 0,619</td>	$\begin{array}{c} \overrightarrow{TG^{+}G^{+}} \\ \overrightarrow{W} = \overrightarrow{S} \\ \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} $ \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V} \overrightarrow{V}	о,721 о,721 о,721 о,720 о,683 0,720 0,679 0,285 0,730 0,627 0,049 0,736 0,736 0,083 0,106 0,083 0,106 0,082 0,619

910	0,14	0,750	904	1,33	0,300	896	6,05	0,144	903	1,28	0,375
951	3,31	0,666	952	3,92	0,743	950	3,56	0,750	976	1,93	0,191
1009	2,88	0,026	1007	0,00	0,706	1017	0,06	0,750	1014	0,13	0,688
1037	0,04	0,750	1037	0,00	0,494	1028	0,43	0,742	1039	3,25	0,676
1056	2,27	0,750	1060	0,00	0,651	1040	1,40	0,750	1043	3,82	0,546
1087	4,60	0,668	1083	5,78	0,604	1093	4,21	0,418	1095	3,42	0,481
1134	1,52	0,710	1127	1,97	0,519	1134	0,96	0,322	1125	2,84	0,278
1154	1,81	0,750	1164	3,03	0,520	1143	1,18	0,750	1161	2,57	0,505
1224	1,40	0,369	1220	0,00	0,744	1219	1,96	0,750	1227	0,70	0,725
1255	0,11	0,750	1258	0,00	0,554	1243	0,49	0,750	1263	0,54	0,661
1296	3,61	0,542	1284	2,92	0,720	1281	0,84	0,750	1284	0,67	0,744
1303	4,98	0,750	1311	8,76	0,646	1314	9,80	0,640	1312	4,63	0,750
1322	1,48	0,750	1323	0,00	0,748	1336	0,15	0,750	1316	4,02	0,748
1349	2,37	0,750	1347	3,38	0,546	1341	2,45	0,746	1347	0,16	0,569
1351	0,99	0,424	1348	0,07	0,554	1363	0,64	0,481	1351	1,83	0,659
1367	1,77	0,129	1368	1,71	0,201	1364	0,32	0,750	1369	0,47	0,034
1376	0,12	0,750	1378	0,00	0,446	1378	0,21	0,379	1377	0,25	0,064
1381	0,11	0,457	1380	0,38	0,302	1379	0,09	0,750	1382	0,43	0,749
1449	15,24	0,725	1448	13,94	0,730	1448	17,19	0,750	1446	12,44	0,729
1455	12,17	0,750	1453	0,00	0,730	1453	2,25	0,750	1453	4,69	0,739
1456	5,08	0,731	1455	17,45	0,743	1459	8,07	0,738	1458	6,08	0,748
1463	2,26	0,750	1462	0,00	0,748	1462	4,56	0,723	1459	3,58	0,690
1469	1,70	0,747	1468	5,05	0,748	1466	4,41	0,749	1465	4,44	0,749
1470	0,54	0,750	1469	0,06	0,748	1470	0,64	0,750	1471	5,58	0,748
1474	2,31	0,685	1473	2,73	0,687	1475	1,89	0,750	1472	0,71	0,581
1475	0,28	0,750	1474	0,00	0,686	1477	2,15	0,611	1477	0,84	0,652
2959	28,24	0,749	2957	137,31	0,199	2963	45,13	0,750	2954	71,11	0,127
2965	53,50	0,750	2963	0,01	0,130	2972	57,63	0,722	2961	107,41	0,163
2970	330,57	0,029	2966	312,09	0,106	2974	21,73	0,750	2967	131,89	0,122
2970	0,85	0,507	2969	0,04	0,115	2979	44,54	0,358	2974	97,89	0,147
2981	13,60	0,646	2981	164,94	0,035	2981	0,38	0,072	2977	182,53	0,004
2982	440,27	0,011	2981	176,77	0,035	2983	730,13	0,018	2984	211,61	0,036
2994	129,03	0,750	3000	124,07	0,721	3003	210,09	0,292	2988	147,67	0,291
2999	198,12	0,322	3002	0,01	0,608	3005	34,46	0,750	3003	97,35	0,368
3003	13,33	0,750	3005	294,98	0,196	3013	78,68	0,707	3005	153,62	0,343
3022	20,63	0,454	3026	0,00	0,463	3020	2,73	0,750	3021	48,87	0,615
3048	13,92	0,726	3048	154,04	0,590	3048	123,57	0,750	3047	86,53	0,665
3048	124,79	0,576	3048	1,26	0,586	3049	22,00	0,110	3049	41,20	0,723
3059	68,48	0,719	3059	78,26	0,740	3058	15,85	0,749	3051	52,72	0,566
3060	15,05	0,750	3060	0,11	0,737	3058	54,86	0,735	3073	30,58	0,680
G-G-G+				G-G+G	-						

Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
26	0,27	0,700	62	0,21	0,750
81	0,31	0,649	101	0,16	0,468
159	0,19	0,749	118	0,24	0,672
213	0,26	0,234	211	0,18	0,227
226	0,16	0,662	215	0,26	0,750
264	0,76	0,092	287	0,87	0,050
341	0,89	0,250	328	0,30	0,750
391	0,15	0,482	377	1,67	0,180
461	0,40	0,658	439	0,29	0,750
715	6,70	0,061	705	7,97	0,052
740	1,09	0,059	754	0,18	0,750
784	4,35	0,038	779	4,53	0,044
818	2,14	0,714	824	0,96	0,750
876	1,77	0,643	872	2,10	0,750
902	2,09	0,062	912	0,57	0,285
953	3,48	0,599	958	4,21	0,467
1016	2,80	0,051	1018	0,54	0,750
1034	1,43	0,295	1040	2,25	0,128
1050	2,73	0,719	1054	2,99	0,750
1107	1,66	0,705	1113	1,04	0,750
1119	1,46	0,561	1114	1,25	0,584
1147	1,19	0,725	1146	3,21	0,229
1219	1,36	0,396	1219	0,01	0,750
1251	0,77	0,722	1269	1,08	0,703
1291	2,75	0,716	1281	3,19	0,746
1306	6,09	0,730	1298	2,63	0,750
1336	0,89	0,744	1340	0,09	0,750
1350	1,12	0,735	1348	0,62	0,746
1359	0,39	0,706	1351	1,80	0,748
1363	0,63	0,731	1359	0,14	0,750
1378	0,35	0,470	1379	0,27	0,750
1380	0,20	0,668	1379	0,41	0,338
1447	9,85	0,749	1449	7,70	0,750
1453	2,26	0,728	1454	7,32	0,735
1456	3,95	0,750	1457	9,98	0,747
1458	11,61	0,749	1462	1,71	0,750
1467	4,32	0,711	1468	1,63	0,750
1472	2,53	0,672	1471	6,83	0,743

1475	1,79	0,696	1471	0,44	0,749
1477	2,79	0,730	1480	1,74	0,536
2956	59,08	0,228	2959	7,20	0,741
2964	58,80	0,268	2963	145,75	0,135
2972	97,62	0,351	2973	144,74	0,169
2978	70,49	0,183	2973	40,38	0,345
2983	90,07	0,020	2984	15,33	0,719
2985	509,33	0,014	2986	468,03	0,011
2992	101,99	0,528	2999	80,42	0,162
3002	209,67	0,325	3005	80,26	0,750
3012	29,86	0,705	3009	276,41	0,349
3020	53,56	0,723	3009	1,88	0,750
3046	69,92	0,626	3047	84,90	0,633
3049	58,19	0,564	3048	47,88	0,750
3061	36,34	0,743	3070	52,24	0,750
3073	27,15	0,668	3075	9,52	0,612

Таблица А4. Рассчитанные значения частот, RSA и деполяризационных отношений для молекул полиенов с *n* = 3 – 30, 35, 40 в полностью *транс*-конформации.

n=3				n=4		n=5			
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4/</sup> a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4/</sup> a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	
98	0,00	0,226	61	0,00	0,302	41	0,00	0,030	
146	0,00	0,173	86	0,00	0,468	57	0,00	0,102	
226	0,01	0,750	154	0,34	0,750	106	1,45	0,750	
250	0,00	0,731	176	0,00	0,279	139	0,00	0,054	
346	16,79	0,341	221	11,59	0,412	149	9,97	0,499	
434	12,79	0,147	261	0,00	0,746	198	0,00	0,051	
531	0,00	0,442	333	28,04	0,210	251	0,17	0,748	
601	0,01	0,738	343	0,22	0,733	271	0,07	0,383	
691	0,00	0,095	385	0,01	0,449	272	38,58	0,226	
868	1,45	0,750	531	20,18	0,350	298	0,08	0,683	
886	0,00	0,481	558	0,00	0,716	384	0,00	0,061	
891	23,06	0,750	626	0,00	0,745	408	26,54	0,365	
927	17,10	0,461	662	0,39	0,744	479	0,00	0,336	
932	0,01	0,664	844	0,00	0,300	539	0,02	0,053	
960	0,00	0,749	876	3,24	0,749	587	38,99	0,301	
993	1,81	0,750	884	0,00	0,750	636	0,29	0,740	
1026	0,01	0,661	888	38,11	0,750	650	0,00	0,561	
1136	0,02	0,454	914	2,75	0,749	830	0,39	0,747	
1190	436,55	0,365	934	0,02	0,042	863	0,00	0,193	
1251	0,00	0,750	951	51,20	0,407	878	11,04	0,750	
1279	193,18	0,257	959	0,00	0,749	881	0,01	0,747	
1296	0,00	0,689	1005	1,44	0,746	888	54,90	0,750	
1299	0,73	0,134	1025	0,00	0,749	903	0,00	0,598	
1402	196,36	0,318	1135	0,02	0,480	938	2,51	0,750	
1433	0,00	0,072	1154	193,33	0,314	942	0,03	0,300	
1592	36,74	0,101	1184	2238,89	0,345	944	98,81	0,384	
1634	2350,39	0,293	1228	0,01	0,486	978	0,01	0,745	
1639	0,08	0,416	1274	306,26	0,274	1011	1,28	0,744	
3080	0,03	0,663	1283	152,26	0,280	1025	0,01	0,740	

3082	159,91	0,356	1284	0,02	0,258	1131	501,46	0,329
3089	17,43	0,694	1301	0,00	0,082	1141	0,11	0,334
3096	0,38	0,216	1308	173,70	0,269	1174	0,07	0,747
3097	354,61	0,121	1409	0,05	0,359	1177	8353,75	0,344
3098	0,03	0,476	1430	345,70	0,338	1215	0,01	0,738
3186	67,73	0,625	1576	0,60	0,573	1253	29,87	0,303
3186	186,62	0,610	1607	9683,36	0,312	1276	1069,44	0,292
			1623	82,49	0,157	1278	0,09	0,481
			1641	0,39	0,377	1289	206,44	0,291
			3080	3,75	0,187	1292	0,01	0,151
			3080	0,04	0,747	1302	22,18	0,273
			3082	282,21	0,337	1324	0,04	0,086
			3086	0,13	0,278	1413	819,41	0,326
			3093	28,40	0,663	1429	0,11	0,265
			3097	35,65	0,125	1563	3,14	0,058
			3097	338,58	0,111	1582	27847,61	0,327
			3099	0,40	0,326	1608	0,72	0,268
			3186	91,43	0,616	1632	0,29	0,505
			3186	257,35	0,615	1634	906,47	0,256
						3079	0,11	0,023
						3080	12,55	0,485
						3081	0,16	0,007
						3082	301,02	0,336
						3085	77,15	0,342
						3090	0,23	0,248
						3095	65,22	0,614
						3097	36,52	0,134
						3098	331,76	0,113
						3100	0,91	0,048
						3187	8,50	0,586
						3187	476,48	0,563
	<i>n=6</i>			<i>n</i> =7			<i>n</i> =8	
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻ <sup>1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
29	0.00	0.053	22	0.00	0.232	17	0.00	0.698
40	0.00	0.072	29	0.00	0.141	23	0.00	0.126
77	2.82	0.750	58	4.23	0.750	45	5.67	0.750
106	10.52	0.505	80	11.03	0.538	62	11.85	0.555
100	10,52	0,000	00	11,05	0,000	02	11,05	0,000

115	0,00	0,585	97	0,00	0,709	81	0,00	0,300
150	0,00	0,374	117	0,00	0,591	97	0,00	0,744
198	0,00	0,131	151	0,00	0,342	118	0,00	0,497
201	0,04	0,750	163	0,22	0,695	133	0,84	0,750
229	45,81	0,251	198	55,40	0,255	174	66,66	0,273
249	0,06	0,748	208	0,04	0,715	179	0,04	0,705
277	0,00	0,331	229	0,00	0,177	188	14,21	0,473
308	23,00	0,404	238	20,85	0,410	190	0,00	0,080
337	0,00	0,637	291	0,33	0,733	248	0,30	0,750
403	0,23	0,750	296	0,00	0,172	259	0,00	0,596
407	0,00	0,738	331	0,00	0,376	267	0,00	0,221
443	0,02	0,156	365	0,13	0,700	301	0,00	0,595
509	85,36	0,326	379	0,00	0,711	331	0,07	0,723
576	22,65	0,267	412	0,00	0,037	336	0,00	0,711
590	0,01	0,438	428	88,27	0,338	352	73,55	0,353
639	0,00	0,148	511	0,00	0,406	383	0,00	0,330
644	0,60	0,750	519	88,11	0,290	417	0,17	0,750
822	0,00	0,698	588	32,51	0,339	437	0,00	0,388
851	0,64	0,750	599	0,00	0,590	468	175,11	0,305
870	0,00	0,504	640	0,73	0,748	515	35,17	0,371
877	24,10	0,750	642	0,00	0,450	556	0,00	0,215
882	0,00	0,391	818	0,25	0,743	591	0,00	0,723
888	60,78	0,750	842	0,00	0,216	606	63,43	0,316
895	10,41	0,750	861	1,01	0,748	641	0,01	0,709
923	0,00	0,387	873	0,01	0,361	641	0,97	0,746
942	196,80	0,380	878	35,71	0,750	817	0,00	0,632
945	0,11	0,195	882	0,01	0,373	836	0,38	0,750
957	2,52	0,750	888	89,69	0,750	853	0,00	0,603
990	0,00	0,373	889	0,00	0,725	867	3,39	0,750
1014	1,10	0,749	913	3,81	0,750	875	0,00	0,388
1024	0,02	0,370	941	0,00	0,178	878	43,82	0,750
1130	1379,97	0,329	943	0,58	0,291	883	0,00	0,077
1142	0,02	0,099	943	367,92	0,364	885	0,33	0,738
1147	0,16	0,312	971	2,58	0,749	888	118,83	0,750
1171	24467,59	0,338	998	0,01	0,642	905	0,00	0,542
1188	107,35	0,361	1017	0,88	0,740	929	3,28	0,749
1206	0,01	0,083	1024	0,03	0,671	943	0,07	0,750
1237	27,73	0,289	1133	0,15	0,614	944	609,40	0,361
1269	0,08	0,177	1134	3953,26	0,334	955	0,00	0,711
1274	2138,13	0,297	1147	0,04	0,729	982	2,80	0,749
1280	0,03	0,650	1159	14436,06	0,336	1003	0,01	0,472
1282	498,33	0,295	1166	45781,60	0,341	1018	0,66	0,748
1292	0,02	0,585	1198	0,01	0,725	1024	0,03	0,033
1296	7,57	0,250	1200	0,01	0,746	1132	0,02	0,133

1302	0,01	0,699	1227	26,02	0,307	1137	13354,86	0,335
1338	390,34	0,308	1253	0,02	0,676	1142	9119,94	0,332
1416	0,58	0,192	1272	3522,73	0,307	1149	0,05	0,743
1427	1254,05	0,337	1275	0,15	0,204	1159	120589,04	0,337
1552	0,36	0,467	1276	1017,83	0,308	1173	0,08	0,707
1561	67690,60	0,328	1285	0,02	0,666	1194	0,08	0,116
1595	26,98	0,096	1287	155,21	0,315	1205	1,63	0,491
1619	0,09	0,176	1295	223,38	0,310	1219	5,75	0,287
1624	0,13	0,319	1298	0,02	0,292	1242	0,02	0,038
1635	2757,41	0,306	1305	400,54	0,307	1265	272,90	0,305
3079	5,93	0,135	1350	0,09	0,103	1270	5650,37	0,310
3079	0,52	0,098	1417	2393,39	0,333	1273	0,00	0,285
3080	13,79	0,495	1426	0,04	0,745	1279	2532,41	0,311
3081	0,06	0,381	1542	127033,41	0,334	1280	0,00	0,385
3083	480,53	0,321	1543	15096,61	0,330	1287	489,97	0,307
3084	0,27	0,452	1584	0,42	0,327	1292	0,00	0,572
3088	17,00	0,718	1604	0,06	0,572	1296	0,01	0,373
3093	0,12	0,165	1614	133,54	0,220	1299	146,82	0,303
3097	107,29	0,730	1630	7090,85	0,311	1313	0,07	0,517
3097	21,40	0,124	1631	10,48	0,326	1360	782,90	0,319
3098	354,74	0,115	3079	0,04	0,206	1419	0,15	0,212
3100	0,16	0,199	3079	1,68	0,145	1426	3448,12	0,335
3187	6,89	0,519	3080	0,10	0,471	1526	273228,75	0,333
3187	602,91	0,571	3080	30,99	0,289	1536	0,04	0,506
			3081	0,10	0,706	1575	36,82	0,168
			3082	307,90	0,340	1590	0,07	0,724
			3083	258,23	0,350	1604	0,19	0,191
			3087	0,12	0,654	1621	6456,74	0,329
			3091	25,99	0,637	1625	9176,86	0,313
			3095	0,36	0,738	1631	0,14	0,649
			3098	7,12	0,169	3079	0,09	0,333
			3098	375,17	0,119	3079	3,65	0,195
			3098	170,16	0,738	3079	2,22	0,273
			3100	0,09	0,745	3080	0,05	0,548
			3187	35,07	0,542	3081	33,87	0,242
			3187	743,96	0,540	3081	0,03	0,512
						3082	0,01	0,423
						3083	662,04	0,344
						3086	21,87	0,495
						3089	0,02	0,726
						3093	37,13	0,731
						3096	0,03	0,438
						3098	2,76	0,287
						3098	390,94	0,114

						3098	255,64	0,748
						3100	0,25	0,083
						3187	51,85	0,559
						3187	877,82	0,550
	<i>n</i> =9			n=10			n=11	
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻¹	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻¹	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
14	0,00	0,309	11	0,00	0,046	9	0,00	0,077
18	0,02	0,006	15	0,00	0,218	12	0,00	0,171
36	7,12	0,750	29	8,55	0,750	24	10,04	0,750
49	12,40	0,612	40	13,72	0,591	34	14,99	0,595
67	0,00	0,053	55	0,00	0,084	45	0,00	0,014
84	0,00	0,034	75	0,00	0,068	65	0,00	0,027
95	0,07	0,003	77	0,01	0,185	66	0,00	0,011
109	1,72	0,750	89	2,68	0,750	75	3,72	0,750
151	53,22	0,374	125	35,71	0,389	105	33,15	0,400
156	0,09	0,690	131	0,00	0,012	110	0,00	0,126
157	31,18	0,233	138	0,24	0,750	123	0,49	0,711
158	0,00	0,170	141	55,60	0,269	128	62,09	0,275
211	0,06	0,738	179	0,03	0,734	152	0,22	0,737
218	0,12	0,001	181	0,01	0,050	153	0,00	0,067
228	0,00	0,482	202	0,00	0,031	179	0,00	0,097
265	0,00	0,648	231	0,01	0,020	202	0,00	0,147
291	66,62	0,360	244	60,57	0,368	207	60,03	0,372
293	0,17	0,710	258	0,27	0,746	229	0,20	0,727
301	0,09	0,004	273	0,00	0,639	250	0,00	0,134
312	0,18	0,736	283	0,22	0,750	256	0,12	0,749
353	0,00	0,477	307	0,00	0,093	267	0,00	0,454
368	0,00	0,468	312	0,01	0,087	273	0,00	0,479
394	0,21	0,746	329	0,00	0,156	304	0,00	0,002
419	0,00	0,746	370	0,17	0,750	313	0,29	0,730
424	258,62	0,319	376	240,42	0,331	326	167,54	0,338
451	8,86	0,433	399	65,50	0,286	346	0,09	0,404
499	0,04	0,007	402	0,01	0,003	365	175,12	0,301
540	0,10	0,013	419	0,12	0,749	381	0,01	0,001
562	168,62	0,315	445	0,02	0,060	389	0,01	0,019
603	36,07	0,236	498	0,01	0,220	406	0,23	0,744
606	0,02	0,081	503	198,01	0,338	418	0,00	0,004

640	1,20	0,749	561	0,00	0,201	451	209,93	0,339
641	0,00	0,042	570	166,20	0,310	461	0,00	0,504
815	0,18	0,750	605	31,97	0,333	505	0,00	0,429
830	0,00	0,006	610	0,01	0,635	535	360,28	0,316
847	0,45	0,749	640	1,44	0,750	563	15,92	0,373
860	0,00	0,644	640	0,01	0,554	583	0,00	0,566
871	9,54	0,750	814	0,00	0,195	607	0,00	0,347
875	0,01	0,155	827	0,34	0,750	613	80,73	0,329
879	54,77	0,750	842	0,00	0,017	640	1,71	0,748
880	0,00	0,147	854	0,54	0,748	640	0,00	0,047
884	0,00	0,486	865	0,00	0,241	813	0,18	0,741
887	138,46	0,750	872	23,85	0,750	824	0,00	0,002
899	8,51	0,750	876	0,02	0,530	837	0,30	0,742
919	0,00	0,100	876	4,05	0,750	849	0,00	0,144
942	3,17	0,748	880	41,54	0,750	860	1,06	0,749
943	983,95	0,349	884	0,01	0,064	868	0,00	0,131
943	0,50	0,691	886	186,97	0,750	873	0,00	0,142
967	0,00	0,559	893	0,00	0,193	874	37,62	0,750
989	2,84	0,750	912	5,19	0,749	877	0,01	0,089
1006	0,01	0,619	932	0,00	0,281	880	36,54	0,750
1019	0,52	0,750	943	1486,59	0,348	884	0,00	0,075
1023	0,12	0,140	943	0,13	0,397	886	199,91	0,750
1134	3,63	0,581	954	2,92	0,745	889	38,20	0,750
1134	21253,12	0,330	976	0,00	0,182	905	0,00	0,063
1139	57907,49	0,333	994	3,00	0,749	923	4,07	0,746
1149	0,35	0,598	1009	0,02	0,707	943	0,02	0,143
1153	212444,62	0,334	1020	0,41	0,750	943	246,76	0,348
1154	0,85	0,349	1023	0,01	0,611	943	1929,14	0,348
1184	132,16	0,347	1132	89272,59	0,334	963	3,31	0,750
1189	0,15	0,107	1137	0,50	0,477	982	0,01	0,352
1211	0,01	0,036	1139	243745,22	0,335	998	3,15	0,748
1212	17,00	0,468	1142	2,34	0,422	1011	0,01	0,103
1233	0,15	0,022	1149	214004,44	0,335	1020	0,32	0,750
1254	174,87	0,256	1151	19,47	0,321	1023	0,01	0,173
1269	7349,36	0,320	1165	2617,13	0,344	1131	592329,81	0,334
1271	0,05	0,047	1184	0,08	0,560	1137	0,65	0,367
1273	0,47	0,016	1193	0,08	0,720	1137	271282,24	0,334
1275	5940,33	0,326	1207	301,10	0,349	1140	0,03	0,713
1282	796,85	0,288	1216	0,22	0,302	1147	82423,00	0,335
1284	2,51	0,007	1226	0,01	0,619	1152	8,06	0,346
1289	0,20	0,027	1245	164,96	0,328	1152	38181,72	0,336
1293	76,34	0,347	1263	0,14	0,216	1175	0,03	0,710
1297	0,27	0,579	1267	9870,17	0,316	1181	0,04	0,291
1300	0,13	0,039	1269	0,02	0,355	1200	20,94	0,252

1322	923,56	0,315	1273	10782,39	0,317	1203	910,92	0,352
1367	0,09	0,015	1277	1096,14	0,312	1219	0,00	0,206
1420	5858,42	0,329	1278	0,48	0,371	1221	0,01	0,524
1425	0,19	0,334	1284	0,03	0,737	1239	162,51	0,321
1512	486019,52	0,332	1289	7,16	0,386	1254	0,01	0,493
1529	179,86	0,315	1291	834,99	0,314	1267	15651,23	0,319
1566	0,07	0,444	1293	0,12	0,118	1268	0,02	0,748
1577	0,08	0,746	1297	0,11	0,073	1271	2078,96	0,314
1595	277,46	0,278	1303	896,46	0,310	1272	13622,58	0,319
1612	24133,77	0,329	1331	0,14	0,721	1275	0,00	0,413
1616	0,27	0,420	1373	1448,36	0,332	1281	0,01	0,267
1629	4849,73	0,317	1420	0,31	0,041	1282	3012,45	0,321
1629	1560,07	0,314	1425	7958,33	0,333	1286	1122,20	0,321
3078	14,51	0,019	1501	812809,83	0,332	1291	0,00	0,325
3078	2,38	0,001	1524	0,13	0,430	1294	6,96	0,307
3079	15,42	0,000	1559	44,28	0,229	1294	0,01	0,325
3079	76,68	0,022	1564	0,12	0,472	1298	345,40	0,318
3080	3,55	0,008	1587	0,12	0,724	1309	0,03	0,127
3081	43,26	0,191	1603	44940,49	0,328	1339	1624,08	0,316
3082	59,95	0,000	1608	64,79	0,463	1380	0,03	0,020
3082	130,09	0,147	1620	0,07	0,619	1421	12044,30	0,335
3083	863,94	0,278	1626	0,40	0,100	1425	0,01	0,231
3085	1,09	0,024	1629	10751,69	0,314	1491	1293731,04	0,333
3088	24,71	0,415	3078	0,19	0,037	1520	1022,01	0,324
3091	21,48	0,002	3078	0,35	0,327	1552	0,08	0,623
3094	52,98	0,728	3079	7,68	0,118	1553	0,06	0,750
3097	16,42	0,011	3079	0,09	0,101	1580	123,36	0,234
3098	2,29	0,378	3080	8,46	0,429	1593	73272,68	0,330
3098	324,78	0,139	3080	0,21	0,207	1602	0,12	0,337
3099	388,87	0,669	3081	61,62	0,194	1616	0,07	0,213
3100	34,28	0,002	3081	0,17	0,064	1617	2,59	0,615
3187	210,90	0,587	3082	0,74	0,206	1627	18,17	0,293
3187	891,45	0,543	3083	868,69	0,359	1628	18648,81	0,320
			3084	38,02	0,333	3078	1,62	0,208
			3087	0,12	0,069	3078	0,01	0,678
			3090	25,95	0,644	3079	2,02	0,151
			3093	0,03	0,706	3079	0,10	0,014
			3095	77,07	0,649	3079	0,00	0,744
			3097	1,91	0,056	3080	20,60	0,277
			3098	5,92	0,148	3080	0,16	0,015
			3098	353,24	0,131	3081	75,49	0,142
			3099	491,02	0,749	3082	27,15	0,667
			3100	0,50	0,593	3082	0,11	0,163
			3187	158,49	0,483	3083	1005,38	0,358

			2197	1170.32	0.522	2081	0.01	0.064
			5167	1170,52	0,333	3086	23.53	0,004
						3080	23,33	0,373
						3009	37.29	0,037
						3094	0.30	0,005
						3096	94.27	0,030
						3098	12 72	0,005
						3098	303.69	0,174
						3098	48.41	0,120
						3099	652.76	0.747
						3100	0.18	0.227
						3187	385.94	0.524
						3187	1162.87	0.520
	n=12			n=13		0107	n=14	0,020
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻¹	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
7	0,00	0,010	5	0,00	0,368	5	0,00	0,333
10	0,00	0,152	8	0,01	0,006	8	0,00	0,063
20	11,69	0,750	17	13,28	0,750	15	15,04	0,750
28	16,26	0,606	24	17,59	0,612	21	18,98	0,620
38	0,00	0,063	33	0,00	0,391	29	0,01	0,002
54	0,00	0,520	47	0,03	0,002	40	0,00	0,168
60	0,00	0,008	53	0,02	0,729	47	6,48	0,750
63	4,59	0,750	54	5,55	0,750	49	0,03	0,557
89	31,80	0,415	76	31,21	0,428	66	32,91	0,428
94	0,00	0,660	81	0,00	0,744	70	0,01	0,001
114	1,03	0,750	104	2,09	0,749	94	3,23	0,750
118	65,28	0,278	109	65,18	0,282	97	0,01	0,263
130	0,00	0,111	112	0,05	0,004	101	63,63	0,283
132	0,40	0,750	116	0,24	0,745	104	0,01	0,749
160	0,00	0,666	142	0,00	0,039	125	0,01	0,008
177	62,13	0,370	153	61,65	0,372	133	61,46	0,380
180	0,00	0,062	163	0,00	0,554	150	0,03	0,000
203	0,05	0,715	179	0,03	0,744	159	0,21	0,750
226	0,01	0,195	198	0,32	0,000	174	0,00	0,229
233	0,04	0,741	213	0,02	0,737	194	0,01	0,005
233	0,00	0,037	214	0,00	0,271	197	0,03	0,722
244	0,00	0,002	218	0,00	0,382	199	0,00	0,660

282	0,00	0,043	247	128,04	0,350	218	120,40	0,361
283	139,46	0,345	256	0,53	0,750	231	0,29	0,750
283	0,56	0,749	261	0,00	0,180	242	0,00	0,383
318	0,00	0,002	291	0,00	0,014	264	0,00	0,270
325	0,03	0,734	299	0,01	0,017	266	0,04	0,000
337	239,10	0,304	304	0,03	0,745	283	0,12	0,748
340	0,00	0,188	313	291,22	0,310	292	357,44	0,311
361	0,00	0,150	322	0,20	0,750	299	0,44	0,750
390	0,24	0,745	342	0,00	0,747	314	106,61	0,358
398	173,97	0,344	353	145,14	0,349	320	0,00	0,002
410	0,00	0,132	372	0,17	0,748	328	0,07	0,000
418	0,09	0,749	397	0,00	0,288	355	0,09	0,749
429	0,00	0,096	397	0,09	0,002	360	0,01	0,023
458	0,00	0,678	412	0,01	0,006	381	0,00	0,279
494	506,17	0,328	412	0,20	0,746	382	0,00	0,007
520	39,22	0,285	418	0,00	0,071	402	0,25	0,750
545	0,00	0,747	454	502,42	0,330	410	394,15	0,332
577	0,03	0,017	487	197,75	0,305	414	0,01	0,000
585	236,25	0,327	498	0,00	0,012	417	0,07	0,745
612	41,16	0,311	545	283,14	0,334	457	432,21	0,319
613	0,00	0,715	548	0,04	0,088	458	0,00	0,529
640	1,93	0,749	584	0,40	0,004	500	291,82	0,341
640	0,07	0,744	591	243,15	0,322	520	0,01	0,140
814	0,00	0,014	613	30,90	0,348	546	0,01	0,156
822	0,33	0,749	615	0,42	0,003	565	541,51	0,329
834	0,00	0,005	640	2,00	0,750	586	1,87	0,547
845	0,31	0,749	640	0,28	0,750	597	0,00	0,231
855	0,01	0,004	815	0,18	0,742	614	0,00	0,429
864	3,29	0,750	821	0,00	0,004	617	98,90	0,328
870	0,00	0,113	831	0,29	0,740	640	2,24	0,746
872	6,57	0,750	841	0,00	0,031	640	0,40	0,599
875	42,83	0,750	851	0,44	0,744	815	0,25	0,000
877	0,01	0,053	860	0,00	0,024	819	0,31	0,747
881	48,17	0,750	867	7,78	0,750	829	0,01	0,007
884	0,00	0,466	871	0,00	0,394	838	0,26	0,744
886	0,00	0,097	872	0,00	0,180	847	0,02	0,001
886	265,88	0,750	875	58,00	0,750	856	0,86	0,750
900	8,19	0,750	878	0,00	0,647	863	0,01	0,025
916	0,00	0,066	881	24,51	0,750	869	12,07	0,750
934	3,88	0,750	883	32,23	0,750	870	2,18	0,750
943	1700,78	0,347	885	0,00	0,738	873	0,01	0,109
944	1408,23	0,345	886	314,16	0,750	876	67,16	0,750
953	0,02	0,030	896	0,00	0,076	878	0,05	0,543
971	3,42	0,750	910	5,66	0,749	880	0,10	0,736

988	0,01	0,068	927	0,01	0,143	883	78,22	0,750
1002	3,17	0,748	944	4084,24	0,344	885	0,05	0,590
1013	0,01	0,396	944	221,49	0,347	886	329,28	0,750
1020	0,26	0,747	944	3,83	0,749	892	20,79	0,750
1023	0,02	0,054	961	0,01	0,511	905	0,00	0,127
1125	1487036,01	0,334	978	3,56	0,750	920	4,91	0,750
1135	1,00	0,348	992	0,01	0,318	936	0,02	0,034
1137	85226,97	0,334	1005	3,15	0,750	944	1092,66	0,341
1142	0,00	0,295	1015	0,02	0,562	944	4853,61	0,340
1142	504,64	0,323	1021	0,26	0,721	952	3,78	0,750
1149	92224,66	0,335	1023	0,05	0,084	968	0,01	0,186
1151	0,50	0,494	1119	2579054,79	0,333	983	3,84	0,749
1160	0,28	0,680	1135	1,94	0,058	996	0,01	0,108
1176	0,17	0,266	1138	32387,01	0,335	1007	3,26	0,750
1184	37,41	0,383	1139	11344,31	0,335	1016	0,09	0,012
1198	3667,40	0,346	1143	2,80	0,006	1021	0,24	0,743
1205	0,06	0,102	1149	3,68	0,597	1022	0,02	0,745
1216	0,01	0,273	1149	84920,27	0,335	1112	4146220,74	0,333
1222	0,09	0,170	1152	0,58	0,213	1136	878,50	0,338
1232	223,79	0,327	1169	430,46	0,339	1136	16499,79	0,334
1247	0,07	0,011	1171	0,50	0,018	1141	9361,85	0,331
1262	357,15	0,316	1191	0,14	0,008	1143	2,82	0,409
1266	17583,34	0,320	1194	10144,47	0,342	1144	9,56	0,320
1267	0,03	0,194	1210	4,29	0,504	1150	74909,52	0,335
1270	22321,68	0,321	1211	0,04	0,116	1151	8669,85	0,336
1273	0,03	0,258	1225	0,17	0,002	1158	4688,80	0,339
1275	0,09	0,709	1227	366,79	0,330	1168	0,04	0,665
1277	8897,30	0,321	1241	1,19	0,001	1177	5,33	0,379
1282	868,97	0,321	1254	326,71	0,313	1191	22003,54	0,339
1286	0,05	0,096	1265	16802,86	0,319	1197	437,56	0,339
1287	0,03	0,032	1266	1,41	0,010	1208	7,50	0,303
1291	375,23	0,322	1268	2,10	0,041	1214	1,58	0,451
1292	0,08	0,002	1269	35103,59	0,322	1222	573,84	0,338
1296	10,01	0,294	1271	4,70	0,000	1227	0,05	0,012
1300	0,02	0,174	1275	15688,33	0,322	1236	0,03	0,352
1315	1666,38	0,321	1278	749,90	0,316	1248	381,23	0,329
1346	0,06	0,459	1280	0,06	0,015	1261	2,82	0,301
1384	2567,88	0,334	1283	1,18	0,001	1264	17695,00	0,321
1421	0,07	0,747	1287	826,31	0,323	1265	2,53	0,276
1425	16940,34	0,334	1290	435,26	0,333	1268	51745,33	0,324
1482	1982872,97	0,333	1291	0,29	0,001	1270	147,49	0,318
1516	0,02	0,745	1292	579,16	0,326	1272	13085,15	0,322
1542	0,17	0,208	1297	0,34	0,003	1273	10386,03	0,326
1547	12,81	0,179	1302	1524,65	0,327	1277	0,54	0,361

1573	0,06	0,071	1321	0,38	0,021	1280	2,66	0,281
1583	120118,62	0,332	1352	2377,80	0,322	1283	4952,40	0,323
1595	2,11	0,159	1387	0,25	0,004	1284	9,06	0,353
1609	0,07	0,340	1422	25434,64	0,334	1287	2,53	0,295
1611	0,01	0,745	1425	0,28	0,003	1291	543,78	0,324
1620	4638,04	0,334	1473	2938643,96	0,332	1292	623,15	0,334
1626	25987,68	0,322	1512	72,52	0,291	1294	0,77	0,349
1628	0,44	0,049	1532	0,12	0,612	1298	331,87	0,313
3078	1,32	0,137	1541	0,01	0,217	1306	6,12	0,367
3078	0,07	0,065	1567	196,55	0,263	1328	2379,89	0,336
3079	3,33	0,001	1574	188568,04	0,333	1358	13,15	0,336
3079	4,47	0,153	1588	0,10	0,072	1390	5335,24	0,327
3079	2,45	0,191	1602	0,41	0,003	1422	0,12	0,659
3079	2,51	0,002	1605	254,74	0,290	1424	33609,31	0,333
3080	31,84	0,250	1617	0,66	0,684	1466	4219977,85	0,333
3081	0,14	0,060	1617	23600,81	0,329	1509	3,41	0,263
3081	106,34	0,227	1627	24992,12	0,323	1524	10,95	0,343
3081	1,32	0,527	1627	85,23	0,367	1537	3,61	0,199
3082	5,28	0,001	3078	1,51	0,001	1562	68,54	0,345
3083	1024,80	0,406	3078	0,16	0,285	1566	288060,55	0,334
3083	72,38	0,308	3078	5,22	0,095	1583	56,34	0,258
3086	0,05	0,119	3079	15,97	0,001	1594	0,05	0,132
3088	24,93	0,473	3079	1,05	0,006	1600	1,93	0,296
3090	0,03	0,100	3079	3,02	0,745	1612	31959,51	0,329
3092	50,07	0,652	3080	85,19	0,000	1613	11779,01	0,326
3095	0,84	0,065	3080	49,41	0,217	1619	0,01	0,391
3096	140,89	0,618	3081	0,51	0,003	1626	1,18	0,403
3098	13,93	0,180	3081	22,36	0,143	1627	29675,89	0,322
3098	357,10	0,128	3081	132,50	0,366	3078	0,89	0,124
3098	2,19	0,048	3082	15,96	0,001	3078	0,03	0,006
3099	822,44	0,740	3083	1179,58	0,411	3078	0,04	0,132
3100	0,85	0,019	3083	0,89	0,001	3078	2,17	0,112
3187	376,03	0,514	3085	26,54	0,292	3079	2,78	0,123
3187	1428,57	0,506	3087	2,49	0,003	3079	4,34	0,154
			3089	31,22	0,536	3079	5,18	0,652
			3091	0,16	0,013	3080	0,02	0,682
			3093	66,10	0,608	3080	63,01	0,232
			3095	0,17	0,088	3081	0,02	0,256
			3097	172,12	0,590	3081	0,10	0,130
			3098	4,76	0,749	3081	192,71	0,340
			3098	369,28	0,140	3082	0,23	0,593
			3098	39,23	0,001	3082	1024,79	0,470
			3100	1040,57	0,730	3083	290,75	0,310
			3100	42,66	0,000	3085	0,10	0,008

			3187	1387,66	0,496	3086	28,79	0,298
			3187	679,41	0,508	3088	0,00	0,397
						3090	38,20	0,652
						3092	0,08	0,706
						3094	86,07	0,637
						3096	0,06	0,639
						3097	222,67	0,457
						3098	15,33	0,277
						3098	295,37	0,201
						3099	0,31	0,419
						3100	1296,84	0,722
						3100	0,17	0,009
						3187	2248,49	0,496
						3187	93,27	0,501
	n=15			n=16			n=17	r
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
4	0,00	0,743	4	0,01	0,750	3	0,00	0,750
7	0,00	0,334	6	0,00	0,750	5	0,00	0,572
13	16,62	0,750	11	18,76	0,750	10	20,58	0,750
18	20,52	0,622	16	21,94	0,634	14	23,26	0,641
25	0,00	0,395	22	0,00	0,729	20	0,00	0,682
35	0,00	0,390	31	0,00	0,741	27	0,00	0,365
41	7,63	0,750	36	8,91	0,750	32	10,04	0,750
44	0,01	0,663	41	0,00	0,746	38	0,00	0,729
58	33,85	0,431	51	33,56	0,445	45	34,48	0,451
61	0,00	0,378	54	0,00	0,585	48	0,00	0,634
84	3,97	0,750	74	4,87	0,750	66	5,61	0,750
85	0,00	0,359	75	0,00	0,471	67	0,00	0,452
95	60,51	0,284	89	76,86	0,291	84	78,17	0,293
96	0,25	0,748	90	0,98	0,750	85	1,61	0,750
111	0,01	0,026	98	0,00	0,748	88	0,00	0,750
117	61,60	0,378	104	62,31	0,385	93	62,36	0,388
140	0,01	0,020	125	0,97	0,750	112	1,42	0,750
141	0,56	0,747	131	0,00	0,291	121	0,01	0,331
153	0,00	0,536	136	0,00	0,341	123	0,00	0,467
173	0,00	0,034	155	0,00	0,256	140	0,00	0,304
182	0,03	0,734	170	0,08	0,750	153	120,01	0,359

187	0,00	0,739	171	119,47	0,358	158	0,25	0,750
193	118,54	0,362	175	0,00	0,339	165	0,00	0,357
208	0,08	0,736	188	0,01	0,750	172	0,01	0,749
224	0,05	0,002	207	0,00	0,745	188	0,00	0,326
235	0,00	0,065	210	0,00	0,342	191	0,00	0,143
244	0,03	0,001	224	0,00	0,738	207	0,00	0,072
262	0,31	0,749	241	0,40	0,750	222	0,27	0,750
273	477,94	0,322	249	333,13	0,337	225	246,36	0,344
278	0,38	0,749	260	200,08	0,306	243	0,05	0,750
281	13,13	0,475	260	0,19	0,749	245	312,31	0,312
297	0,00	0,025	274	0,00	0,405	252	0,00	0,279
310	0,06	0,000	292	0,00	0,405	263	0,01	0,341
324	0,00	0,056	294	0,00	0,694	278	0,00	0,638
326	0,19	0,750	303	0,55	0,750	281	0,80	0,750
339	0,03	0,750	324	0,03	0,750	303	286,95	0,343
358	0,00	0,086	329	0,00	0,162	308	0,00	0,724
366	0,04	0,001	335	304,07	0,342	309	0,03	0,750
370	331,09	0,338	338	0,00	0,341	319	0,00	0,338
388	0,22	0,747	351	0,00	0,417	331	0,15	0,750
405	0,00	0,000	375	0,19	0,750	336	0,00	0,652
415	0,16	0,750	378	0,01	0,336	344	0,00	0,325
416	0,00	0,093	394	0,00	0,221	361	0,12	0,750
417	0,02	0,000	408	889,70	0,324	381	926,08	0,331
432	629,04	0,319	408	0,24	0,749	382	0,00	0,342
463	254,61	0,346	416	0,00	0,727	393	121,55	0,304
489	0,00	0,113	416	0,05	0,750	399	0,27	0,750
508	0,00	0,524	424	75,27	0,363	410	0,00	0,585
534	709,71	0,332	459	0,00	0,427	415	0,00	0,750
557	104,97	0,314	480	0,01	0,334	416	0,15	0,750
569	0,00	0,055	495	752,38	0,333	424	0,00	0,312
594	0,00	0,707	532	429,96	0,320	455	0,01	0,335
598	286,16	0,335	535	0,00	0,731	463	745,37	0,335
616	51,94	0,300	568	363,02	0,335	497	0,00	0,370
617	0,01	0,267	573	0,00	0,348	509	784,57	0,324
640	2,59	0,750	597	0,00	0,336	535	288,70	0,339
640	0,31	0,750	602	320,42	0,325	551	0,01	0,329
815	0,16	0,750	616	27,87	0,339	569	0,01	0,331
819	0,00	0,000	618	0,00	0,332	582	767,03	0,328
827	0,24	0,748	640	3,06	0,750	598	0,38	0,221
836	0,04	0,000	640	0,33	0,750	605	0,01	0,335
844	0,35	0,748	816	0,00	0,742	617	0,00	0,314
852	0,00	0,728	818	0,30	0,750	619	120,52	0,329
859	1,82	0,750	826	0,00	0,469	640	3,24	0,750
866	0,05	0,005	834	0,28	0,750	640	0,52	0,750

868	0,00	0,020	842	0,00	0,731	816	0,20	0,750
871	25,09	0,750	849	0,57	0,750	818	0,00	0,749
874	0,02	0,137	856	0,00	0,750	825	0,25	0,750
876	38,06	0,750	862	3,45	0,750	832	0,00	0,742
878	27,81	0,750	867	1,03	0,750	840	0,32	0,750
880	0,00	0,657	868	0,00	0,750	847	0,00	0,720
883	99,21	0,750	872	40,53	0,750	853	0,88	0,750
885	0,08	0,004	874	0,03	0,750	859	0,00	0,741
886	390,08	0,750	876	0,04	0,750	865	6,03	0,750
888	0,01	0,056	877	76,64	0,750	866	0,00	0,750
901	8,40	0,749	881	0,00	0,749	870	0,00	0,750
915	0,06	0,014	883	94,44	0,750	873	47,08	0,750
929	4,61	0,747	885	0,08	0,750	874	10,29	0,750
944	1961,95	0,339	886	1,79	0,750	876	0,02	0,750
944	6001,22	0,340	887	427,72	0,750	878	79,19	0,750
944	0,02	0,038	897	0,00	0,701	881	0,00	0,750
959	3,79	0,742	910	6,49	0,750	883	1,31	0,750
974	0,04	0,036	923	0,00	0,701	884	118,71	0,750
987	4,04	0,743	937	4,40	0,750	885	0,06	0,750
999	0,04	0,009	944	111,70	0,339	886	449,41	0,750
1009	3,28	0,748	944	10266,40	0,339	894	16,59	0,750
1016	0,05	0,043	951	0,00	0,484	906	0,00	0,474
1021	0,33	0,686	966	4,02	0,750	918	5,67	0,750
1022	0,02	0,191	979	0,00	0,512	931	0,00	0,635
1105	6378365,47	0,333	991	4,28	0,750	944	834,12	0,338
1136	11204,14	0,332	1002	0,00	0,673	944	12645,12	0,338
1136	106,96	0,329	1010	3,36	0,750	944	4,30	0,750
1140	0,17	0,509	1017	0,00	0,334	958	0,00	0,660
1142	5550,74	0,335	1021	0,48	0,750	971	4,27	0,750
1145	0,02	0,413	1022	0,00	0,504	983	0,00	0,360
1149	15452,45	0,332	1098	8956423,88	0,333	994	4,40	0,750
1151	0,06	0,434	1136	34,36	0,335	1004	0,00	0,457
1152	91541,16	0,335	1136	4798,22	0,336	1012	3,39	0,750
1163	0,27	0,361	1140	0,20	0,349	1018	0,00	0,353
1166	0,02	0,482	1143	2890,62	0,333	1021	0,69	0,750
1183	1616,94	0,348	1144	19,55	0,371	1022	0,00	0,736
1187	40493,35	0,337	1145	1,20	0,345	1090	12831721,46	0,333
1202	0,03	0,262	1150	1523,13	0,334	1135	0,93	0,336
1204	0,09	0,302	1151	132891,18	0,334	1137	1882,01	0,337
1217	38,09	0,373	1156	38,86	0,334	1140	213,98	0,333
1218	621,05	0,335	1161	0,39	0,388	1141	973,32	0,332
1229	0,00	0,654	1172	15,33	0,304	1143	15,00	0,334
1231	0,02	0,299	1184	86219,91	0,335	1145	366,75	0,336
1243	429,27	0,327	1190	0,10	0,337	1148	392,63	0,334

1255	0,02	0,022	1201	1,62	0,333	1151	144696,38	0,334
1264	17837,91	0,321	1206	30,86	0,350	1151	25059,64	0,334
1264	0,02	0,249	1215	238,27	0,320	1159	24,31	0,335
1266	204,12	0,315	1220	0,51	0,333	1162	580,31	0,340
1267	67289,65	0,325	1227	0,58	0,333	1178	43,90	0,335
1269	0,32	0,463	1230	0,37	0,299	1180	145410,58	0,335
1272	38034,10	0,325	1238	681,40	0,330	1195	288,24	0,342
1274	0,03	0,723	1249	0,49	0,339	1197	27,80	0,335
1276	0,00	0,676	1260	303,85	0,327	1210	1,92	0,331
1279	8119,31	0,321	1263	15970,33	0,323	1211	40,66	0,300
1281	426,63	0,314	1263	75,45	0,322	1222	12,10	0,320
1285	0,03	0,474	1266	70691,77	0,325	1223	0,06	0,339
1287	1119,67	0,327	1268	18,21	0,328	1232	0,00	0,523
1288	2,18	0,330	1270	6,77	0,324	1234	947,43	0,330
1291	1437,18	0,325	1270	66611,36	0,326	1244	4,68	0,337
1291	0,02	0,259	1273	21,18	0,328	1255	455,21	0,328
1296	3,41	0,667	1276	15077,49	0,325	1263	4748,76	0,323
1299	0,02	0,108	1278	86,65	0,341	1263	7330,58	0,323
1310	2030,63	0,336	1281	0,03	0,342	1264	409,30	0,325
1334	0,04	0,725	1283	5,10	0,332	1265	82247,09	0,326
1363	3817,50	0,327	1285	2443,09	0,325	1266	88,48	0,327
1393	0,00	0,598	1287	0,03	0,323	1269	87429,34	0,327
1422	52576,53	0,332	1290	208,20	0,323	1271	3,61	0,326
1424	2,79	0,312	1291	142,49	0,328	1273	9361,38	0,325
1460	5926289,90	0,333	1292	2839,09	0,327	1275	21833,39	0,327
1506	19,61	0,409	1297	0,92	0,327	1278	17,65	0,332
1516	0,31	0,565	1301	1503,96	0,320	1279	3,52	0,330
1533	0,07	0,312	1316	0,13	0,338	1282	4565,42	0,325
1557	35905,75	0,328	1340	3086,97	0,327	1285	2024,75	0,327
1557	386849,36	0,334	1367	8,56	0,333	1285	5,19	0,325
1577	0,14	0,326	1395	9162,76	0,331	1287	993,24	0,326
1587	0,26	0,437	1422	18,15	0,333	1291	643,14	0,326
1594	570,95	0,298	1424	71504,09	0,333	1291	2858,09	0,327
1607	68086,32	0,330	1454	7672505,66	0,333	1294	9,74	0,329
1608	0,07	0,101	1504	0,91	0,333	1298	724,01	0,319
1617	258,79	0,340	1508	2,47	0,370	1304	1,97	0,336
1618	0,00	0,400	1529	15,31	0,443	1321	2521,03	0,326
1627	41,20	0,352	1550	638204,40	0,333	1344	15,40	0,333
1627	39639,76	0,324	1552	13,87	0,333	1371	5222,52	0,330
3078	0,02	0,019	1572	10,77	0,144	1397	28,05	0,333
3078	1,98	0,021	1580	1,08	0,341	1422	112503,74	0,333
3078	0,20	0,019	1589	2,74	0,331	1424	2,84	0,334
3078	3,87	0,129	1601	113942,21	0,331	1448	10208419,46	0,333
3079	5,09	0,095	1603	404,34	0,375	1501	4,78	0,328

3079	0.04	0.069	1613	0.09	0.328	1501	73.82	0.355
3079	0,38	0,138	1614	0,84	0,333	1525	8,99	0,333
3080	13,30	0,461	1619	4886,09	0,338	1542	885540,74	0,333
3080	0,01	0,648	1626	55131,04	0,326	1548	1262,20	0,348
3080	82,51	0,201	1627	15,25	0,326	1567	0,02	0,351
3081	2,23	0,744	3078	0,02	0,218	1573	4,98	0,336
3081	0,05	0,712	3078	0,19	0,247	1584	533,02	0,299
3081	285,20	0,389	3078	3,38	0,096	1595	167555,12	0,332
3082	0,06	0,713	3078	0,01	0,423	1598	33,50	0,333
3082	1427,17	0,435	3078	0,00	0,163	1609	968,25	0,306
3082	1,75	0,313	3079	2,51	0,666	1610	3,04	0,317
3084	34,24	0,228	3079	6,07	0,101	1617	232,70	0,332
3086	0,04	0,204	3079	0,01	0,639	1618	22207,88	0,333
3088	31,18	0,423	3080	28,16	0,306	1626	55924,09	0,327
3090	0,02	0,119	3080	0,04	0,265	1627	7358,53	0,327
3091	49,98	0,670	3081	113,77	0,246	3078	0,47	0,173
3093	0,22	0,150	3081	1,53	0,184	3078	0,11	0,222
3095	114,07	0,609	3081	0,06	0,123	3078	0,03	0,543
3096	0,10	0,683	3081	343,49	0,380	3078	0,65	0,172
3098	250,70	0,182	3082	0,50	0,195	3078	6,67	0,116
3098	51,23	0,481	3082	230,82	0,669	3079	0,04	0,237
3098	252,02	0,468	3082	1338,62	0,427	3079	0,25	0,419
3099	0,24	0,259	3084	0,07	0,267	3079	3,01	0,710
3100	1591,10	0,711	3085	24,86	0,312	3079	0,06	0,230
3100	4,08	0,643	3087	0,04	0,398	3080	49,14	0,273
3187	2271,85	0,498	3089	40,13	0,463	3080	0,01	0,496
3187	339,42	0,499	3091	0,01	0,746	3081	75,97	0,216
			3092	74,51	0,549	3081	55,16	0,314
			3094	0,06	0,309	3081	0,56	0,643
			3095	139,08	0,581	3082	503,27	0,409
			3097	0,41	0,170	3082	0,14	0,435
			3098	63,83	0,132	3082	1,21	0,748
			3098	220,36	0,128	3082	1620,02	0,480
			3098	288,83	0,746	3084	50,36	0,229
			3099	0,07	0,668	3085	0,02	0,381
			3100	1926,53	0,716	3087	32,20	0,346
			3100	0,03	0,377	3088	0,02	0,364
			3187	736,28	0,488	3090	52,70	0,480
			3187	2295,29	0,488	3091	0,00	0,748
						3093	94,29	0,549
						3094	0,05	0,318
						3096	164,22	0,564
						3097	0,72	0,282
						3098	4,35	0,168

						3098	269,05	0,167
						3098	318,04	0,707
						3099	0,91	0,740
						3100	2301,45	0,710
						3100	17,61	0,707
						3187	554,97	0,482
						3187	2844,47	0,483
	n=18			n=19			n=20	
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Hacrora, cm <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻ <sup>1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
3	0,00	0,745	3	0,01	0,750	2	0,01	0,749
4	0,00	0,463	4	0,00	0,348	3	0,01	0,371
9	22,63	0,750	8	24,41	0,750	7	26,36	0,750
12	24,51	0,648	11	26,12	0,650	10	27,86	0,653
18	0,00	0,577	16	0,00	0,739	14	0,00	0,731
24	0,00	0,350	22	0,00	0,338	20	0,00	0,346
29	11,10	0,750	26	12,19	0,750	24	13,27	0,750
37	0,00	0,718	35	0,00	0,733	33	37,90	0,465
40	35,59	0,456	36	36,85	0,461	33	0,01	0,531
43	0,00	0,731	39	0,00	0,681	35	0,00	0,604
59	6,41	0,750	53	7,23	0,750	48	8,11	0,750
60	0,00	0,324	54	0,00	0,371	49	0,00	0,531
79	0,00	0,750	71	0,00	0,467	64	0,00	0,357
79	81,34	0,295	75	118,49	0,350	68	75,63	0,385
80	2,37	0,750	75	24,77	0,282	71	70,30	0,295
83	60,24	0,394	76	3,41	0,750	73	4,74	0,750
101	1,84	0,750	91	2,15	0,750	83	2,23	0,750
109	0,02	0,333	98	0,00	0,333	89	0,00	0,342
116	0,00	0,690	109	0,00	0,521	100	0,00	0,544
127	0,00	0,493	117	0,00	0,480	109	0,00	0,334
138	119,18	0,361	125	119,55	0,362	113	121,63	0,363
146	0,57	0,750	134	0,99	0,750	123	1,45	0,750
156	0,00	0,321	148	0,01	0,327	139	0,01	0,332
159	0,01	0,748	150	0,06	0,750	141	0,00	0,419
169	0,00	0,378	154	0,01	0,335	142	0,17	0,750
175	0,00	0,063	160	0,00	0,699	146	0,00	0,637
194	0,00	0,028	184	0,00	0,494	168	211,44	0,349
203	224,05	0,346	184	217,02	0,348	171	0,04	0,750

203	0,10	0,738	186	0,01	0,748	174	0,00	0,340
229	0,02	0,750	214	0,00	0,604	197	0,00	0,429
232	369,48	0,315	217	0,02	0,750	198	0,00	0,400
232	0,00	0,311	217	0,00	0,363	205	0,03	0,750
239	0,00	0,523	220	412,67	0,316	209	454,63	0,318
260	0,80	0,750	241	0,59	0,750	224	0,33	0,750
263	0,00	0,103	249	0,00	0,246	230	246,49	0,348
276	273,56	0,345	251	262,70	0,346	236	0,00	0,335
287	0,00	0,305	268	0,00	0,739	251	0,00	0,345
294	0,02	0,750	279	0,10	0,750	262	0,01	0,339
303	0,00	0,321	285	0,00	0,329	264	0,35	0,750
312	0,50	0,750	291	0,00	0,340	276	0,01	0,339
314	0,00	0,043	293	0,75	0,750	277	0,61	0,750
323	0,00	0,122	308	0,00	0,375	291	0,00	0,443
334	0,00	0,452	316	0,00	0,340	297	488,80	0,340
347	0,06	0,750	322	534,54	0,338	301	0,00	0,297
351	642,38	0,336	333	0,11	0,750	315	0,39	0,750
369	0,00	0,153	336	0,04	0,750	324	0,07	0,750
372	486,84	0,318	354	684,85	0,321	331	0,00	0,241
388	0,25	0,750	357	0,00	0,352	336	0,00	0,335
390	0,01	0,327	359	0,00	0,328	338	848,12	0,323
402	0,00	0,659	376	0,20	0,750	345	0,00	0,343
412	0,20	0,750	392	0,00	0,334	365	0,14	0,750
414	0,07	0,750	396	528,32	0,339	366	450,93	0,341
416	0,00	0,675	405	0,27	0,750	382	0,00	0,371
428	601,68	0,337	413	0,00	0,298	394	0,00	0,351
433	0,01	0,341	413	0,01	0,333	396	0,29	0,750
466	0,00	0,401	414	0,00	0,372	404	0,00	0,349
485	1386,59	0,328	416	0,13	0,750	407	0,00	0,571
501	56,39	0,363	433	0,00	0,337	413	0,01	0,750
525	0,01	0,357	461	1689,32	0,330	414	0,24	0,750
542	0,00	0,304	475	39,52	0,295	416	0,00	0,360
557	997,78	0,331	493	0,00	0,347	433	1299,25	0,333
578	204,66	0,320	520	0,00	0,365	453	615,42	0,322
583	0,01	0,372	527	947,65	0,333	466	0,00	0,362
603	0,09	0,342	557	0,02	0,329	495	968,36	0,335
604	341,01	0,332	558	702,83	0,325	500	0,01	0,317
619	0,17	0,321	583	401,62	0,335	527	0,00	0,270
619	63,20	0,324	587	0,00	0,332	539	1330,42	0,328
640	3,53	0,750	604	0,00	0,329	557	218,47	0,341
640	0,63	0,750	608	403,02	0,328	569	0,00	0,319
817	0,00	0,750	618	23,66	0,339	584	0,01	0,338
818	0,36	0,750	620	0,00	0,341	592	956,98	0,330
824	0,00	0,663	640	3,82	0,750	606	6,06	0,297

831	0,29	0.750	640	0,77	0,750	609	0,01	0,339
838	0,00	0,736	817	0,27	0,750	619	0,00	0,352
844	0,39	0,750	818	0,00	0,613	620	137,48	0,331
851	0,00	0,750	824	0,26	0,750	640	4,12	0,750
857	1,35	0,750	830	0,00	0,543	640	0,90	0,750
862	0,00	0,747	836	0,31	0,750	817	0,00	0,708
865	0,81	0,750	842	0,00	0,749	818	0,40	0,750
867	10,15	0,750	848	0,50	0,750	824	0,00	0,397
871	0,00	0,736	854	0,00	0,750	829	0,31	0,750
873	0,01	0,750	860	2,17	0,750	835	0,00	0,399
874	78,25	0,750	865	0,00	0,723	841	0,33	0,750
876	0,01	0,748	865	0,00	0,465	846	0,00	0,650
879	71,69	0,750	869	19,49	0,750	852	0,72	0,750
881	2,34	0,750	871	3,73	0,750	857	0,00	0,742
882	0,02	0,750	872	0,00	0,743	862	3,57	0,750
884	121,37	0,750	875	85,95	0,750	864	0,23	0,750
885	0,13	0,750	877	0,00	0,746	867	0,00	0,712
886	520,85	0,750	880	0,00	0,749	870	0,01	0,746
891	0,01	0,750	880	88,27	0,750	870	30,44	0,750
902	8,98	0,750	882	0,00	0,725	873	0,00	0,746
914	0,00	0,312	884	130,52	0,750	875	97,83	0,750
926	5,23	0,750	886	0,09	0,750	878	0,00	0,742
938	0,00	0,412	886	516,40	0,750	878	0,94	0,750
944	416,29	0,338	889	51,58	0,750	881	90,25	0,750
944	16915,10	0,338	899	0,00	0,331	883	0,00	0,741
951	4,36	0,750	910	7,03	0,750	884	158,56	0,750
964	0,00	0,612	921	0,00	0,340	886	0,05	0,750
976	4,50	0,750	933	5,04	0,750	886	594,00	0,750
987	0,00	0,505	944	345,02	0,337	887	0,70	0,750
997	4,48	0,750	944	21790,25	0,337	896	14,06	0,750
1006	0,00	0,393	945	0,00	0,503	906	0,00	0,395
1013	3,43	0,750	957	4,53	0,750	917	6,30	0,750
1018	0,01	0,342	969	0,00	0,332	928	0,00	0,374
1021	1,02	0,750	980	4,66	0,750	939	4,96	0,750
1023	0,00	0,637	990	0,00	0,396	944	87,65	0,336
1084	17946019,96	0,333	1000	4,57	0,750	944	27840,94	0,337
1135	3,35	0,333	1008	0,01	0,334	951	0,00	0,355
1137	45,19	0,382	1014	3,43	0,750	963	4,68	0,750
1140	2,70	0,336	1019	0,14	0,332	974	0,01	0,339
1140	974,18	0,333	1022	1,41	0,749	984	4,87	0,750
1143	0,21	0,346	1023	0,36	0,333	993	0,00	0,279
1145	6,56	0,334	1077	24574761,16	0,333	1002	4,69	0,750
1145	5,47	0,440	1133	0,01	0,624	1009	0,09	0,334
1150	43685,73	0,334	1136	1005,70	0,333	1015	3,43	0,750

1150	167143,46	0,334	1138	0,12	0,343	1019	0,39	0,332
1154	9180,86	0,335	1141	98,43	0,335	1022	1,88	0,750
1157	1,76	0,334	1142	0,14	0,332	1023	1,37	0,333
1168	12,88	0,333	1144	0,06	0,341	1070	32997901,46	0,333
1176	228969,41	0,335	1146	1001,60	0,335	1130	0,29	0,402
1184	2899,55	0,337	1148	75010,61	0,334	1136	5571,32	0,334
1194	6,10	0,336	1150	2,14	0,335	1138	1,44	0,331
1200	1,33	0,334	1151	220540,88	0,334	1141	0,13	0,334
1208	78,75	0,368	1156	0,05	0,347	1142	414,16	0,338
1213	0,42	0,211	1160	0,00	0,373	1145	18982,44	0,334
1220	11,05	0,332	1173	227231,56	0,335	1145	1,35	0,329
1224	1,71	0,338	1175	116340,05	0,335	1147	16796,17	0,335
1230	1089,89	0,330	1189	0,07	0,342	1150	24,18	0,334
1233	1,58	0,326	1191	1,42	0,333	1150	381400,03	0,334
1240	1,54	0,332	1204	17,88	0,333	1154	0,00	0,466
1250	555,04	0,329	1205	1190,91	0,344	1156	0,19	0,345
1259	7,91	0,334	1216	0,04	0,335	1165	9099,75	0,334
1263	244,41	0,323	1216	0,14	0,336	1171	477627,59	0,335
1263	8793,18	0,323	1226	0,05	0,457	1179	0,06	0,331
1265	91686,69	0,326	1227	1339,73	0,330	1188	2,44	0,334
1265	34,37	0,325	1234	0,01	0,332	1194	168,14	0,342
1268	99462,39	0,327	1236	0,00	0,398	1202	4176,38	0,340
1268	13265,93	0,328	1245	790,25	0,330	1207	0,01	0,327
1270	18,24	0,334	1254	0,05	0,333	1213	0,29	0,337
1273	51051,36	0,328	1262	7,41	0,323	1219	0,08	0,172
1275	73,66	0,329	1262	6854,69	0,323	1224	1648,45	0,330
1276	25,37	0,329	1263	59,09	0,319	1228	0,05	0,321
1279	10486,96	0,326	1264	103271,63	0,326	1233	0,00	0,352
1281	3689,26	0,328	1265	2,06	0,323	1235	1,27	0,325
1283	0,45	0,321	1267	137185,27	0,328	1242	947,71	0,331
1285	2040,67	0,326	1269	1,06	0,328	1250	0,30	0,333
1287	3,06	0,340	1271	0,47	0,331	1258	707,03	0,330
1288	4,00	0,337	1271	76590,35	0,328	1262	2,16	0,318
1290	2021,14	0,326	1274	0,23	0,327	1262	5191,52	0,323
1291	843,06	0,327	1277	14269,70	0,327	1264	104841,99	0,326
1295	14,73	0,300	1278	10656,68	0,328	1264	1,88	0,324
1299	0,14	0,333	1280	0,09	0,328	1266	170729,79	0,328
1308	3471,12	0,325	1283	5,36	0,326	1267	1,04	0,328
1326	31,68	0,331	1283	3380,87	0,326	1268	1,68	0,330
1349	4093,21	0,329	1286	0,00	0,304	1270	112367,82	0,329
1374	18,29	0,333	1287	617,04	0,326	1273	0,23	0,335
1399	12064,66	0,332	1290	835,43	0,325	1273	8254,86	0,328
1423	0,95	0,333	1290	1,07	0,324	1276	29973,31	0,329
1424	163794,06	0,333	1291	2630,19	0,329	1278	0,16	0,335

1443	13323257,94	0,333	1296	0,09	0,329	1280	0,00	0,335
1494	18,67	0,333	1300	3120,82	0,325	1281	5001,07	0,327
1499	0,32	0,340	1312	0,04	0,337	1284	0,06	0,321
1522	148,75	0,360	1330	4581,29	0,328	1286	2530,84	0,327
1535	1210513,29	0,333	1353	0,25	0,330	1286	3148,11	0,329
1544	137,05	0,332	1377	8334,48	0,331	1287	0,04	0,324
1563	2,36	0,069	1401	4,45	0,333	1290	67,12	0,327
1566	4,31	0,334	1423	241925,87	0,333	1290	3942,50	0,327
1579	3,12	0,337	1424	142,48	0,333	1294	0,08	0,327
1589	237511,62	0,332	1439	17099519,12	0,333	1298	1267,24	0,323
1594	17,33	0,541	1488	4,67	0,335	1303	0,03	0,338
1605	0,05	0,353	1498	278,75	0,342	1316	4677,39	0,328
1605	11,83	0,334	1519	0,24	0,333	1335	0,12	0,337
1614	10500,67	0,325	1528	1621407,71	0,333	1357	7111,29	0,330
1615	39936,79	0,333	1540	1,95	0,685	1380	3,48	0,332
1618	34,70	0,335	1559	0,05	0,331	1403	21490,54	0,332
1626	2450,27	0,327	1559	0,02	0,401	1423	78,67	0,332
1626	71266,55	0,327	1575	659,29	0,306	1424	399271,51	0,333
3078	0,17	0,462	1583	329939,16	0,333	1435	21505152,96	0,333
3078	0,02	0,747	1589	0,32	0,334	1482	5,79	0,339
3078	0,32	0,179	1600	0,40	0,335	1496	2,39	0,333
3078	2,52	0,134	1601	933,42	0,306	1517	1075,79	0,341
3078	2,23	0,124	1610	0,01	0,372	1522	2145640,42	0,333
3078	0,23	0,099	1611	79966,68	0,332	1537	0,54	0,335
3079	0,03	0,548	1617	3261,20	0,342	1553	0,05	0,493
3079	8,78	0,191	1617	20,85	0,339	1555	6,87	0,170
3079	5,22	0,588	1626	972,96	0,328	1571	2,09	0,334
3080	0,02	0,261	1626	88646,00	0,328	1577	453780,33	0,333
3080	73,58	0,284	3078	0,01	0,203	1585	48,88	0,234
3080	0,18	0,323	3078	0,23	0,275	1595	0,85	0,340
3081	0,17	0,692	3078	1,67	0,095	1597	1,97	0,331
3081	154,42	0,252	3078	0,05	0,123	1607	23910,57	0,328
3081	0,06	0,661	3078	0,12	0,186	1608	96396,77	0,333
3082	566,23	0,406	3078	4,38	0,258	1614	3,59	0,331
3082	149,96	0,697	3079	5,58	0,095	1616	1,66	0,340
3082	11,34	0,750	3079	0,24	0,200	1618	10049,29	0,336
3082	1706,02	0,477	3079	0,09	0,268	1626	93706,88	0,329
3083	0,07	0,188	3079	15,91	0,396	1626	14468,09	0,329
3085	32,20	0,257	3080	0,01	0,310	3078	0,04	0,102
3086	0,05	0,487	3080	105,13	0,267	3078	0,32	0,111
3088	40,47	0,383	3080	0,02	0,675	3078	0,13	0,511
3089	0,01	0,676	3080	11,59	0,180	3078	0,16	0,635
3091	69,86	0,492	3081	171,92	0,305	3078	6,88	0,118
3092	0,02	0,629	3081	0,04	0,350	3078	0,11	0,155

3094	114,99	0,540	3082	822,05	0,402	3079	0,05	0,398
3095	0,02	0,458	3082	0,23	0,675	3079	2,20	0,750
3096	194,48	0,547	3082	0,60	0,383	3079	8,58	0,159
3097	1,93	0,181	3082	1856,44	0,534	3079	0,63	0,197
3098	3,20	0,168	3083	92,99	0,220	3079	27,37	0,360
3098	257,59	0,218	3084	0,01	0,640	3080	0,04	0,290
3098	362,30	0,666	3086	37,39	0,300	3080	131,50	0,271
3099	0,50	0,726	3087	0,01	0,201	3080	0,04	0,251
3100	2735,69	0,706	3089	54,40	0,415	3081	0,08	0,378
3100	9,27	0,694	3090	0,01	0,119	3081	227,32	0,296
3187	389,45	0,478	3091	88,60	0,497	3081	0,01	0,147
3187	3405,84	0,478	3093	0,05	0,738	3082	226,75	0,335
			3094	149,95	0,541	3082	868,69	0,455
			3095	0,30	0,747	3082	0,84	0,356
			3096	235,27	0,545	3082	2006,99	0,534
			3097	2,94	0,456	3083	0,02	0,210
			3098	63,16	0,257	3084	46,22	0,222
			3098	175,35	0,219	3085	0,01	0,499
			3098	391,23	0,637	3087	46,28	0,340
			3099	1,59	0,717	3088	0,02	0,249
			3100	3134,82	0,705	3089	70,43	0,432
			3100	95,87	0,699	3091	0,02	0,719
			3187	3276,96	0,474	3092	110,57	0,497
			3187	944,58	0,473	3093	0,07	0,750
						3095	181,12	0,532
						3096	0,31	0,742
						3097	269,81	0,521
						3098	42,33	0,422
						3098	192,40	0,298
						3098	3,08	0,210
						3099	452,36	0,604
						3099	0,58	0,710
						3100	3688,46	0,702
						3100	63,37	0,692
						3187	3323,58	0,470
						3187	1358,06	0,469
	<i>n</i> =21			n=22			n=23	

Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4/</sup> a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻¹	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4/</sup> a.e.m.	Деполяризационное отношение
2	0,02	0,750	2	0,08	0,740	2	0,00	0,673
3	0,01	0,335	3	0,06	0,671	3	0,01	0,749
7	28,59	0,750	6	30,73	0,750	6	31,36	0,750
9	29,53	0,656	8	30,87	0,662	8	32,29	0,672
13	0,00	0,744	12	0,00	0,657	11	0,00	0,738
18	0,00	0,346	16	0,02	0,337	15	0,04	0,338
21	14,34	0,750	20	15,58	0,750	18	16,87	0,750
30	38,89	0,470	27	40,01	0,475	25	39,85	0,483
31	0,00	0,728	29	0,00	0,554	27	0,00	0,542
33	0,00	0,742	31	0,01	0,438	30	0,00	0,584
44	9,01	0,750	40	9,85	0,750	37	7,53	0,749
44	0,00	0,750	40	0,07	0,425	37	3,40	0,744
58	0,00	0,368	53	0,00	0,312	49	0,00	0,750
62	74,86	0,389	56	75,84	0,391	52	75,29	0,395
68	74,63	0,298	65	71,55	0,299	62	10,90	0,749
69	6,71	0,750	68	8,93	0,750	62	72,65	0,302
75	1,81	0,750	73	1,80	0,749	66	1,40	0,750
81	0,01	0,341	74	0,01	0,359	68	0,01	0,342
92	0,00	0,647	85	0,00	0,386	78	0,00	0,728
103	123,27	0,364	95	122,94	0,366	87	127,22	0,366
104	0,00	0,462	99	0,01	0,654	95	2,92	0,750
112	1,94	0,750	103	2,27	0,750	96	0,02	0,744
127	0,00	0,340	117	0,02	0,347	107	0,10	0,333
134	0,00	0,730	123	0,00	0,478	113	0,00	0,735
135	0,00	0,339	129	0,12	0,330	123	1,16	0,750
135	0,36	0,750	131	0,57	0,750	123	0,03	0,331
154	207,91	0,351	141	208,07	0,352	130	210,94	0,353
157	0,17	0,750	145	0,30	0,747	134	0,40	0,750
165	0,00	0,548	158	0,00	0,349	149	0,00	0,431
182	0,00	0,316	167	0,00	0,653	154	0,01	0,335
182	0,00	0,688	169	0,00	0,337	158	0,00	0,500
195	0,02	0,750	184	0,02	0,736	172	0,07	0,750
200	509,90	0,319	191	683,29	0,324	179	504,39	0,339
208	0,13	0,750	195	84,19	0,376	183	313,21	0,315
211	217,57	0,351	196	0,05	0,741	185	0,03	0,741
222	0,00	0,589	209	0,00	0,614	195	0,00	0,336

235	0,00	0,415	223	0,00	0,410	206	0,04	0,333
242	0,01	0,326	223	0,00	0,338	212	0,00	0,534
248	0,56	0,750	233	0,54	0,750	218	0,33	0,750
262	0,29	0,750	250	0,08	0,733	234	447,94	0,342
263	0,02	0,333	252	0,03	0,337	239	0,02	0,748
273	461,56	0,341	253	450,44	0,342	241	0,00	0,385
274	0,00	0,340	257	0,00	0,347	241	0,02	0,335
288	0,00	0,735	277	0,00	0,630	263	0,02	0,336
297	0,75	0,750	280	1,01	0,750	263	1,05	0,750
306	0,00	0,343	283	0,00	0,481	264	0,00	0,743
312	0,08	0,750	301	0,05	0,746	285	0,00	0,329
319	0,00	0,366	302	0,00	0,347	289	0,02	0,740
323	1043,74	0,324	309	1395,25	0,328	291	1097,36	0,334
334	0,00	0,314	316	60,79	0,376	299	429,49	0,318
338	0,10	0,750	322	0,40	0,750	305	0,79	0,750
339	338,76	0,344	323	0,01	0,374	312	0,00	0,715
354	0,08	0,750	339	0,00	0,350	322	0,01	0,335
370	0,00	0,332	343	0,04	0,747	324	0,00	0,151
372	0,00	0,470	345	0,00	0,588	332	0,03	0,749
382	0,00	0,378	361	0,00	0,339	340	0,07	0,749
387	0,26	0,750	366	0,03	0,341	351	0,00	0,338
400	0,00	0,491	377	917,31	0,337	352	0,08	0,333
404	1043,37	0,335	378	0,23	0,745	352	839,53	0,338
409	0,26	0,750	391	0,00	0,329	368	0,17	0,750
412	0,00	0,317	402	0,30	0,748	382	0,00	0,340
414	0,00	0,733	408	0,01	0,390	382	0,00	0,680
416	0,13	0,750	410	0,00	0,336	395	0,30	0,750
434	1084,36	0,325	412	0,01	0,748	401	2057,21	0,328
437	0,00	0,343	415	0,21	0,749	404	0,00	0,375
469	951,04	0,337	415	0,03	0,377	411	0,10	0,750
480	0,05	0,327	417	1509,30	0,327	411	0,12	0,750
497	0,00	0,409	440	660,88	0,339	414	297,55	0,345
518	1937,47	0,330	461	0,02	0,379	415	0,14	0,749
532	3,67	0,262	474	0,04	0,323	415	0,00	0,748
547	0,00	0,184	492	2054,17	0,333	439	0,00	0,445
564	0,00	0,261	511	490,50	0,322	452	0,30	0,333
572	1236,96	0,332	521	0,04	0,345	469	2020,79	0,334
590	314,59	0,325	546	0,01	0,404	493	2,10	0,327
593	0,00	0,335	548	1200,24	0,334	493	1043,16	0,326
609	0,02	0,333	571	0,03	0,345	522	1040,37	0,335
609	380,62	0,333	575	1047,28	0,328	529	0,02	0,335
620	0,45	0,327	592	393,56	0,335	548	0,00	0,335
620	74,04	0,327	596	0,11	0,338	559	2000,43	0,330
639	4,44	0,750	609	0,00	0,401	572	107,16	0,345

640	1,05	0,750	611	481,21	0,330	581	0,07	0,330
818	0,35	0,750	620	20,32	0,339	594	0,03	0,333
818	0,00	0,750	621	0,16	0,331	599	1111,51	0,331
823	0,23	0,750	639	5,91	0,750	610	21,93	0,316
828	0,00	0,738	640	0,05	0,750	612	0,04	0,333
833	0,31	0,750	818	0,02	0,672	620	0,00	0,322
839	0,00	0,740	818	0,46	0,750	621	155,36	0,332
844	0,39	0,750	825	0,03	0,560	639	6,48	0,750
850	0,00	0,650	828	0,29	0,738	639	0,00	0,747
855	1,10	0,750	833	0,00	0,746	818	0,38	0,750
860	0,00	0,746	838	0,34	0,743	818	0,07	0,749
864	0,00	0,740	843	0,00	0,385	823	0,20	0,750
864	5,77	0,750	848	0,54	0,750	827	0,00	0,748
868	0,00	0,749	853	0,00	0,585	831	0,36	0,750
869	5,31	0,750	858	1,67	0,750	836	0,00	0,715
872	41,16	0,750	863	0,03	0,674	842	0,31	0,750
874	0,00	0,712	865	0,02	0,645	846	0,00	0,688
876	110,22	0,750	866	11,35	0,750	851	0,73	0,750
876	0,00	0,741	869	0,49	0,749	856	0,01	0,737
879	0,00	0,750	870	0,01	0,729	860	2,64	0,750
881	90,66	0,750	873	75,13	0,750	863	0,02	0,749
883	0,00	0,681	875	0,24	0,749	864	0,04	0,750
884	36,80	0,750	876	18,26	0,750	867	14,08	0,750
885	114,84	0,750	877	92,03	0,750	869	2,01	0,750
886	0,20	0,750	879	0,33	0,748	871	0,01	0,745
886	670,24	0,750	882	99,30	0,750	873	46,70	0,750
893	0,00	0,746	883	0,16	0,749	873	49,09	0,750
903	9,44	0,750	884	0,06	0,721	876	0,24	0,750
913	0,00	0,246	886	553,80	0,750	877	97,86	0,750
923	5,89	0,750	886	18,11	0,750	880	0,58	0,749
934	0,00	0,347	887	282,21	0,750	881	11,81	0,750
944	18704,23	0,336	892	20,37	0,750	882	89,54	0,750
944	16248,84	0,336	901	0,08	0,342	884	0,04	0,750
945	4,98	0,750	910	7,60	0,750	885	273,93	0,750
957	0,00	0,608	920	0,00	0,747	886	134,77	0,750
967	4,86	0,750	931	5,75	0,747	887	530,85	0,750
978	0,00	0,393	941	0,01	0,381	889	1,56	0,749
987	5,07	0,750	944	24547,22	0,336	897	14,09	0,750
996	0,00	0,321	944	18336,67	0,336	907	0,02	0,714
1004	4,83	0,750	952	5,00	0,743	916	7,38	0,750
1010	0,00	0,382	962	0,32	0,340	926	0,01	0,725
1015	3,38	0,750	972	5,54	0,716	936	5,27	0,750
1019	0,00	0,429	982	1,68	0,331	944	11368,96	0,336
1022	2,48	0,747	990	5,26	0,734	944	41752,62	0,336

1023	0,00	0,607	999	0,00	0,748	946	0,00	0,360
1064	43486559,24	0,333	1005	5,33	0,720	956	5,32	0,750
1126	0,00	0,399	1012	11,03	0,333	966	0,03	0,478
1136	17965,28	0,334	1016	14,91	0,402	975	5,20	0,750
1137	4,28	0,334	1021	6,21	0,333	984	0,02	0,422
1141	1,04	0,332	1022	33,15	0,365	992	5,52	0,742
1142	350,28	0,340	1024	76,64	0,332	1000	0,11	0,349
1143	25716,07	0,334	1057	56312585,60	0,333	1007	5,53	0,747
1146	0,44	0,331	1122	111,13	0,371	1012	0,02	0,333
1147	78233,16	0,334	1136	46834,75	0,335	1017	3,44	0,652
1148	3,21	0,334	1137	7,42	0,339	1020	1,02	0,332
1150	517797,95	0,334	1141	1818,42	0,337	1022	5,84	0,590
1150	1,37	0,334	1142	0,14	0,506	1023	2,39	0,348
1156	0,50	0,335	1144	67450,82	0,335	1051	71789266,21	0,332
1158	1,59	0,606	1145	59,54	0,334	1118	131,24	0,335
1168	649401,30	0,335	1147	212,13	0,334	1136	104249,50	0,335
1171	1,42	0,335	1148	302833,75	0,335	1137	5,32	0,335
1184	983,48	0,338	1149	534373,17	0,334	1141	19602,93	0,335
1185	2,71	0,333	1150	1401,14	0,335	1142	47,07	0,335
1198	0,01	0,342	1153	28550,72	0,335	1144	787,87	0,334
1199	10330,69	0,338	1156	236,40	0,334	1144	280809,58	0,335
1210	19,94	0,352	1163	4,13	0,335	1147	678881,78	0,335
1211	0,58	0,334	1165	831638,43	0,335	1147	4915,17	0,335
1221	0,48	0,328	1176	4167,86	0,337	1148	23132,14	0,334
1221	1652,82	0,330	1182	3,57	0,374	1150	97,92	0,335
1229	4,28	0,324	1189	0,08	0,357	1150	423199,58	0,335
1230	0,01	0,329	1196	21128,71	0,338	1156	223,77	0,334
1236	0,01	0,311	1202	272,65	0,342	1157	0,57	0,334
1238	1410,99	0,332	1208	0,01	0,635	1163	962398,98	0,335
1246	0,60	0,330	1213	0,07	0,303	1168	21121,46	0,336
1254	827,14	0,330	1218	1225,42	0,329	1179	10,88	0,333
1262	0,87	0,316	1223	1,73	0,303	1181	1,98	0,334
1262	3348,26	0,322	1227	0,36	0,333	1193	5725,85	0,337
1262	0,72	0,317	1231	0,52	0,325	1194	37095,99	0,337
1263	102282,30	0,326	1235	2004,24	0,332	1205	0,67	0,332
1264	3,78	0,323	1237	2,32	0,335	1206	5,10	0,332
1266	204057,28	0,328	1243	0,66	0,332	1215	772,51	0,329
1267	2,26	0,329	1251	1004,53	0,332	1216	329,47	0,325
1269	147240,33	0,329	1258	0,08	0,344	1224	0,60	0,333
1270	12747,63	0,330	1261	735,77	0,320	1225	0,06	0,332
1271	0,42	0,330	1261	1016,08	0,320	1232	4,73	0,327
1274	56168,09	0,329	1263	88538,71	0,326	1232	2460,70	0,332
1275	0,00	0,366	1263	364,36	0,327	1238	2,14	0,332
1277	0,17	0,327	1265	165742,92	0,328	1240	1,69	0,331

1279	8376,80	0,328	1266	91212,85	0,328	1247	1276,32	0,332
1282	4,55	0,329	1266	7,98	0,333	1254	0,36	0,332
1282	8858,06	0,329	1268	189546,74	0,329	1261	13,54	0,322
1284	2274,66	0,327	1270	13,74	0,332	1261	889,71	0,318
1286	0,08	0,330	1272	405,68	0,329	1261	195,10	0,338
1286	902,27	0,328	1273	91773,27	0,330	1263	65490,49	0,326
1289	0,13	0,319	1275	6,66	0,332	1263	4057,61	0,326
1290	3783,42	0,328	1277	9039,26	0,328	1265	295123,52	0,328
1290	15,66	0,328	1279	19353,33	0,329	1265	51,74	0,329
1295	5,58	0,312	1280	63,02	0,330	1268	242491,40	0,330
1299	0,04	0,326	1282	3627,61	0,328	1268	52,14	0,330
1306	5597,67	0,327	1284	5,23	0,329	1269	18,08	0,329
1320	0,00	0,371	1285	0,49	0,330	1272	137863,40	0,330
1339	6522,04	0,330	1286	1981,94	0,328	1274	4322,64	0,329
1360	0,02	0,319	1286	3,12	0,325	1274	9,77	0,331
1382	11793,79	0,332	1290	2373,70	0,327	1277	39408,93	0,330
1404	4,75	0,332	1290	17,29	0,327	1278	55,52	0,330
1423	683001,51	0,333	1292	3342,16	0,331	1280	5597,93	0,328
1424	564,69	0,333	1296	0,30	0,320	1281	0,55	0,327
1432	26615061,05	0,333	1300	4802,75	0,327	1283	0,51	0,332
1477	20,43	0,333	1309	2,37	0,328	1284	3426,91	0,329
1495	303,81	0,341	1325	6278,73	0,329	1286	2,52	0,326
1514	0,14	0,328	1343	0,73	0,331	1286	689,31	0,328
1516	2823535,65	0,334	1363	9003,17	0,331	1287	3334,75	0,331
1534	6,28	0,501	1385	0,88	0,336	1290	51,30	0,329
1547	1,10	0,333	1405	39437,45	0,333	1290	7006,48	0,329
1551	0,17	0,339	1423	2034,27	0,333	1294	3,70	0,330
1567	719,70	0,311	1424	1757273,48	0,333	1297	1714,99	0,325
1572	608444,06	0,333	1429	31736968,96	0,332	1302	1,40	0,330
1581	0,94	0,332	1473	17,90	0,697	1313	6702,19	0,329
1590	3,14	0,334	1493	9,70	0,333	1329	9,04	0,332
1593	1027,34	0,309	1511	3685457,57	0,334	1347	9151,85	0,331
1603	373,58	0,333	1512	11162,29	0,332	1367	0,33	0,331
1604	170386,44	0,333	1531	0,09	0,352	1387	16708,49	0,332
1611	171,55	0,280	1542	6,32	0,491	1407	46,01	0,333
1613	0,14	0,313	1548	2,55	0,140	1423	4672660,39	0,333
1616	113,71	0,334	1563	4,25	0,334	1424	276,13	0,333
1617	27888,27	0,334	1566	804109,69	0,334	1426	35982522,92	0,332
1626	111740,31	0,329	1577	86,50	0,266	1468	52,60	0,340
1626	13832,20	0,329	1585	4,20	0,407	1492	616,77	0,338
3078	0,04	0,412	1590	0,03	0,332	1505	4747135,41	0,334
3078	0,00	0,167	1599	187019,26	0,332	1510	5,08	0,335
3078	2,56	0,157	1600	51014,05	0,336	1528	77,42	0,371
3078	0,09	0,131	1608	0,05	0,468	1536	0,36	0,619

3078	0,04	0.185	1610	0.33	0,632	1545	1,94	0.333
3078	0,97	0,188	1614	4715,74	0,325	1560	2835,09	0,324
3079	9,36	0,157	1616	53003,89	0,334	1561	1056335,85	0,334
3079	2,72	0,180	1617	57,10	0,335	1574	2,39	0,334
3079	3,08	0,744	1626	40084,50	0,330	1580	0,80	0,365
3079	0,02	0,211	1626	104578,13	0,330	1586	1010,81	0,312
3079	0,42	0,208	3078	0,03	0,179	1595	317205,73	0,333
3080	55,91	0,310	3078	0,35	0,161	1596	0,04	0,337
3080	0,20	0,194	3078	1,77	0,179	1605	772,21	0,308
3080	161,55	0,260	3078	0,03	0,187	1606	0,18	0,374
3080	8,60	0,425	3078	0,27	0,182	1612	0,58	0,335
3081	0,04	0,430	3078	6,20	0,256	1614	86068,08	0,333
3081	258,22	0,308	3078	4,32	0,141	1616	10953,27	0,338
3081	0,05	0,750	3079	0,17	0,157	1617	62,86	0,337
3082	0,09	0,165	3079	0,16	0,118	1626	50528,89	0,330
3082	1258,72	0,398	3079	9,56	0,432	1626	118911,40	0,330
3082	0,46	0,234	3079	14,80	0,271	3078	0,19	0,317
3082	2008,99	0,608	3079	0,45	0,554	3078	0,19	0,279
3083	270,69	0,302	3080	101,29	0,336	3078	0,29	0,176
3084	0,02	0,241	3080	0,39	0,215	3078	0,46	0,711
3085	44,17	0,268	3080	195,29	0,245	3078	4,88	0,165
3086	0,00	0,499	3081	1,87	0,584	3078	0,42	0,300
3088	56,45	0,364	3081	0,18	0,560	3078	1,63	0,612
3089	0,01	0,260	3081	441,29	0,386	3079	1,89	0,507
3090	89,20	0,444	3081	9,23	0,435	3079	8,60	0,128
3091	0,03	0,730	3082	50,15	0,691	3079	0,72	0,232
3093	141,20	0,499	3082	1285,37	0,308	3079	3,43	0,428
3094	0,11	0,636	3082	0,93	0,178	3079	32,58	0,410
3095	219,46	0,525	3082	2367,08	0,640	3079	0,44	0,297
3096	0,02	0,681	3083	125,79	0,687	3080	108,74	0,265
3097	303,53	0,497	3084	58,46	0,212	3080	0,92	0,222
3098	82,11	0,508	3085	0,53	0,552	3080	165,22	0,267
3098	160,25	0,391	3086	52,01	0,302	3081	93,76	0,379
3098	0,65	0,258	3087	0,01	0,423	3081	7,37	0,598
3099	508,94	0,571	3088	73,52	0,390	3081	334,89	0,339
3099	0,57	0,734	3090	0,05	0,709	3081	15,33	0,542
3100	4239,06	0,699	3091	117,43	0,450	3081	28,48	0,443
3100	90,21	0,705	3092	0,20	0,636	3082	1735,31	0,381
3187	3164,01	0,466	3093	168,08	0,489	3082	9,68	0,750
3187	2012,42	0,466	3094	0,50	0,434	3082	2191,10	0,693
			3095	241,22	0,515	3082	567,81	0,334
			3096	0,25	0,443	3083	5,02	0,681
			3097	249,65	0,389	3084	50,48	0,229
			3097	9,84	0,735	3086	1,32	0,690

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
3187   5102,25   0,463   3094   205,29   0,48     3187   607,24   0,462   3095   0,54   0,694     3096   288,91   0,500   3097   0,44   0,375     3097   173,99   0,260   3097   56,75   0,412
3187   607,24   0,462   3095   0,54   0,69     3096   288,91   0,50   0,50   0,44   0,37     3097   0,44   0,37   3097   173,99   0,26     3097   3097   56.75   0.41
3096   288,91   0,50     3097   0,44   0,37     3097   173,99   0,26     3097   56.75   0.41
3097   0,44   0,37     3097   173,99   0,26     3097   56.75   0.41
3097   173,99   0,26     3097   56.75   0.41
3097 56.75 0.41
3098 363,57 0,73
3098 0,56 0,39
3099 581,58 0,49
3099 121,74 0,650
3100 5380,38 0,69
3100 257,01 0,704
3187 4051,72 0,450
3187 2256,27 0,459
n=24 n=25 n=26
Частога, см <sup>-1</sup> RSA, Å <sup>4</sup> /а.е.м. Деполяризационное отношение Частога, см <sup>-1</sup> RSA, Å <sup>4</sup> /а.е.м. Деполяризационное отношение КSA, Å <sup>4</sup> /а.е.м. Деполяризационное отношение
1 0,01 0,750 2 0,06 0,700 1 1,46 0,74
2 0,00 0,562 2 0,20 0,731 2 1,14 0,72
5 34,42 0,750 5 36,61 0,750 4 42,23 0,750
7 33,95 0,674 6 34,43 0,690 6 36,23 0,690
10 0,00 0,665 9 0,00 0,688 8 0,03 0,52
14 0,10 0,330 13 0,04 0,334 12 0,01 0,74
16 17,83 0,750 15 18,97 0,750 14 19,38 0,750
23 41,83 0,486 21 43,40 0,489 20 48,30 0,489
24 0,00 0,743 23 0,00 0,558 21 0,00 0,73
28 0,00 0,750 29 0,02 0,418 27 0,16 0,474
34 11,82 0,750 31 0,09 0,341 29 13,96 0,750
34 0,01 0,340 32 12,99 0,750 29 0,04 0,46
45 0,00 0,746 42 0,00 0,715 39 0,00 0,26
47 82,42 0,393 44 75,57 0,401 41 77.48 0.40
57 9,07 0,750 53 9,68 0,750 49 11,32 0,750

60	80,37	0,306	57	86,92	0,310	54	0,22	0,313
63	0,01	0,363	58	0,02	0,352	55	112,64	0,315
66	5,64	0,749	62	7,26	0,750	56	7,84	0,749
72	0,01	0,747	66	0,00	0,362	61	0,00	0,706
80	125,78	0,368	74	134,47	0,368	69	131,09	0,370
87	3,24	0,750	81	3,85	0,750	75	4,55	0,750
93	0,01	0,748	92	0,00	0,304	85	0,08	0,415
99	0,02	0,331	92	0,18	0,336	85	0,03	0,408
105	0,00	0,750	98	0,00	0,399	90	0,04	0,325
118	1,96	0,750	111	3,18	0,735	103	219,62	0,354
118	0,00	0,424	111	206,35	0,355	104	3,80	0,740
120	218,01	0,353	113	0,32	0,331	109	0,10	0,324
125	0,18	0,750	117	0,01	0,669	111	0,33	0,722
140	0,00	0,749	130	0,00	0,747	121	0,01	0,329
142	0,02	0,335	132	0,00	0,714	123	0,09	0,329
151	0,00	0,744	145	0,01	0,338	137	0,14	0,340
160	0,21	0,750	149	0,41	0,749	139	0,71	0,742
166	376,77	0,343	154	347,96	0,345	143	335,82	0,346
176	460,44	0,319	169	514,64	0,320	158	0,01	0,342
177	0,04	0,749	169	0,03	0,321	162	0,18	0,649
182	0,00	0,484	170	0,06	0,731	163	526,60	0,321
191	0,01	0,331	177	0,01	0,342	165	0,02	0,411
203	0,13	0,750	190	0,03	0,747	178	0,01	0,427
204	0,02	0,750	194	0,00	0,336	186	0,09	0,331
217	437,40	0,343	202	414,65	0,344	188	444,91	0,344
226	0,00	0,348	211	0,01	0,335	199	0,04	0,332
229	0,02	0,750	220	0,08	0,577	209	0,06	0,748
232	0,15	0,332	223	0,00	0,656	212	0,05	0,444
244	0,02	0,337	228	0,03	0,329	215	0,03	0,414
248	0,89	0,750	233	0,60	0,750	220	0,33	0,745
254	0,00	0,722	243	0,00	0,351	232	0,01	0,346
269	0,00	0,469	253	732,08	0,339	237	672,89	0,340
271	821,40	0,337	255	0,01	0,340	242	0,14	0,331
278	0,08	0,750	266	0,36	0,742	253	0,70	0,749
287	792,21	0,323	276	1022,28	0,324	262	0,06	0,381
290	1,02	0,750	276	1,02	0,667	264	0,46	0,731
300	0,00	0,323	280	0,05	0,345	266	1163,16	0,325
301	0,00	0,673	288	0,00	0,560	274	0,01	0,353
309	0,00	0,470	296	0,00	0,343	285	0,00	0,361
321	0,09	0,750	308	730,97	0,340	288	704,12	0,340
327	0,26	0,750	308	0,53	0,703	293	0,93	0,749
329	773,92	0,339	315	0,28	0,698	304	0,24	0,606
338	0,12	0,334	326	0,11	0,344	312	0,00	0,370
340	0,00	0,336	327	0,01	0,336	312	0,12	0,452
342	0,00	0,557	332	0,00	0,336	317	0,10	0,326
-----	---------	-------	-----	---------	-------	-----	---------	-------
358	0,00	0,346	336	0,00	0,389	322	0,06	0,337
359	0,12	0,750	342	0,09	0,705	329	0,32	0,741
373	0,00	0,671	349	0,07	0,672	339	0,12	0,399
384	2417,25	0,331	362	1686,32	0,335	341	1365,75	0,336
387	0,28	0,750	364	0,00	0,336	343	0,00	0,435
391	98,71	0,309	375	978,22	0,324	355	0,11	0,331
398	0,00	0,704	378	0,27	0,699	362	1511,21	0,326
406	0,30	0,750	390	0,08	0,351	368	0,07	0,447
411	0,00	0,747	391	0,00	0,274	369	0,20	0,745
412	0,00	0,749	400	0,33	0,750	382	0,04	0,332
414	0,03	0,331	408	0,01	0,340	393	0,47	0,605
415	0,00	0,750	410	0,01	0,335	395	1216,36	0,337
415	0,21	0,750	413	0,14	0,720	402	0,02	0,337
435	0,00	0,397	414	0,23	0,708	406	0,04	0,750
443	1607,71	0,335	415	0,02	0,338	409	0,32	0,679
471	0,05	0,334	418	1394,18	0,336	410	0,08	0,345
476	2074,55	0,328	420	0,19	0,340	413	0,03	0,335
495	827,56	0,338	446	0,08	0,338	414	0,07	0,376
512	0,13	0,332	460	2975,09	0,330	415	0,22	0,718
524	0,30	0,331	474	495,16	0,341	422	0,04	0,455
540	2580,69	0,332	490	0,16	0,341	443	3635,14	0,332
553	111,53	0,317	504	0,04	0,337	452	60,41	0,307
563	0,05	0,333	517	2319,05	0,333	470	0,07	0,639
578	0,14	0,332	536	978,00	0,327	488	0,14	0,373
583	1461,14	0,333	541	0,03	0,386	492	2418,84	0,334
598	461,17	0,328	562	1424,15	0,334	518	0,21	0,378
599	0,15	0,333	564	0,04	0,354	521	2017,38	0,329
612	393,53	0,333	582	0,01	0,387	541	1096,47	0,336
612	0,03	0,325	586	1434,94	0,330	549	0,13	0,450
621	0,10	0,328	599	350,68	0,336	563	0,01	0,728
621	78,55	0,329	602	0,36	0,336	572	2566,88	0,331
639	5,15	0,750	612	0,00	0,512	583	36,90	0,352
640	1,85	0,750	614	611,43	0,331	590	0,08	0,491
818	0,15	0,750	621	12,64	0,341	600	0,13	0,333
818	0,39	0,750	621	0,01	0,337	604	1332,86	0,332
824	0,01	0,748	639	7,59	0,746	613	49,12	0,323
827	0,38	0,750	639	0,06	0,620	615	0,04	0,431
831	0,00	0,737	818	0,64	0,725	621	0,39	0,332
835	0,25	0,750	818	0,01	0,407	622	156,90	0,332
840	0,01	0,744	824	0,10	0,738	639	7,03	0,750
845	0,54	0,750	828	0,01	0,327	639	1,13	0,750
849	0,00	0,364	830	0,45	0,750	818	0,26	0,743
854	0,93	0,750	835	0,01	0,336	818	0,43	0,708

858	0,01	0,745	839	0,34	0,748	822	0,16	0,371
862	3,85	0,750	844	0,00	0,314	826	0,27	0,747
864	0,54	0,750	848	0,42	0,748	829	0,06	0,656
866	0,00	0,721	852	0,00	0,363	833	0,36	0,729
868	0,42	0,750	857	2,01	0,749	837	0,11	0,442
869	25,66	0,750	860	0,01	0,353	841	0,39	0,726
872	0,37	0,750	863	0,02	0,342	846	0,01	0,426
873	34,72	0,750	864	6,12	0,750	850	0,64	0,743
874	74,48	0,750	868	3,87	0,750	854	0,10	0,691
876	1,51	0,750	868	0,00	0,305	858	2,09	0,730
878	97,87	0,750	871	35,11	0,750	860	0,58	0,690
879	7,91	0,750	872	0,00	0,309	862	0,06	0,321
881	0,14	0,750	873	0,01	0,426	864	4,86	0,744
882	121,14	0,750	874	128,91	0,750	867	6,57	0,750
884	3,11	0,750	877	0,00	0,256	868	0,22	0,661
885	258,34	0,750	879	44,13	0,750	870	10,98	0,744
886	0,37	0,741	880	70,28	0,750	871	35,70	0,750
887	724,59	0,750	881	0,01	0,244	873	2,71	0,750
888	1,22	0,730	883	123,56	0,750	875	135,06	0,750
895	0,00	0,636	884	0,01	0,444	876	0,34	0,671
904	11,33	0,750	885	634,61	0,750	877	8,13	0,745
913	0,03	0,748	886	0,01	0,556	879	104,85	0,750
922	6,26	0,750	887	381,78	0,750	881	3,41	0,739
932	0,02	0,739	888	0,05	0,404	882	64,20	0,749
941	5,40	0,750	893	25,12	0,749	883	58,40	0,749
944	1553,15	0,336	902	0,01	0,293	885	2,12	0,688
944	64209,08	0,335	910	9,44	0,749	885	359,48	0,750
951	0,00	0,636	919	0,00	0,402	886	393,84	0,750
961	5,98	0,750	928	5,25	0,748	887	342,91	0,750
970	0,01	0,611	938	0,23	0,326	891	1,49	0,576
980	5,30	0,750	944	20176,84	0,335	898	16,71	0,750
987	0,01	0,432	944	59962,30	0,335	906	0,08	0,639
996	5,80	0,750	947	6,40	0,725	915	7,88	0,733
1002	0,01	0,341	956	0,04	0,342	923	0,05	0,398
1009	5,58	0,749	966	6,17	0,724	933	5,93	0,750
1013	0,22	0,346	974	0,00	0,171	942	0,41	0,347
1018	2,11	0,750	982	7,96	0,575	944	54233,34	0,335
1021	0,30	0,347	991	0,01	0,312	944	43252,42	0,335
1022	5,21	0,749	997	12,91	0,499	950	7,96	0,604
1024	1,37	0,359	1004	14,14	0,333	960	2,16	0,332
1045	90104783,39	0,332	1010	6,53	0,750	968	9,98	0,563
1113	83,79	0,332	1014	101,06	0,332	977	0,06	0,437
1136	231939,72	0,335	1019	25,32	0,343	985	9,55	0,568
1137	1,09	0,336	1021	311,31	0,332	992	2,00	0,330

1141	131222,62	0,335	1022	152,29	0,347	999	274,75	0,338
1142	326,91	0,335	1024	1453,78	0,332	1005	19,23	0,332
1144	2841,20	0,335	1039	111416167,31	0,332	1010	1347,52	0,334
1144	962253,23	0,335	1109	227,78	0,381	1014	754,12	0,332
1146	71162,48	0,334	1136	562959,80	0,335	1018	421,54	0,334
1147	517013,20	0,335	1137	3,00	0,338	1020	1763,44	0,332
1148	0,02	0,359	1141	659278,32	0,335	1022	3584,15	0,333
1150	491550,37	0,334	1142	570,80	0,335	1023	124,34	0,335
1150	6262,87	0,334	1143	1384927,45	0,335	1033	135970547,14	0,332
1153	0,15	0,336	1145	103886,11	0,335	1105	324,03	0,737
1156	94,17	0,334	1145	72115,75	0,335	1135	1366885,71	0,335
1161	757044,33	0,335	1147	455196,46	0,335	1137	26,89	0,333
1162	283238,32	0,335	1148	26,56	0,337	1140	2117111,21	0,335
1173	0,19	0,339	1149	7,89	0,343	1142	2846,15	0,335
1177	8,41	0,332	1150	442913,58	0,335	1142	770837,23	0,335
1185	10,32	0,360	1150	460,16	0,335	1145	262301,88	0,335
1192	73777,90	0,337	1156	104,27	0,335	1145	3119,88	0,335
1197	0,84	0,333	1156	6,99	0,556	1146	704,63	0,334
1203	3,68	0,333	1160	1038512,75	0,335	1148	445623,76	0,335
1208	43,62	0,345	1166	0,24	0,336	1149	7034,87	0,334
1213	701,04	0,325	1175	19,81	0,364	1150	283288,73	0,334
1218	0,29	0,333	1177	685,10	0,338	1150	15680,84	0,335
1222	0,00	0,388	1189	7,36	0,337	1153	59083,46	0,335
1226	0,68	0,302	1189	123414,43	0,337	1156	44,40	0,335
1230	2523,12	0,332	1200	262,46	0,341	1159	950326,85	0,335
1233	1,84	0,332	1201	6,82	0,338	1160	194,68	0,334
1237	0,81	0,333	1211	239,61	0,315	1170	3270,36	0,336
1239	0,49	0,333	1211	0,42	0,311	1172	79,95	0,452
1244	2011,99	0,332	1220	0,27	0,337	1182	14,87	0,335
1251	0,32	0,328	1220	2,70	0,358	1187	193142,38	0,337
1258	918,64	0,332	1227	2859,77	0,333	1193	2052,44	0,338
1261	193,79	0,315	1228	1,01	0,333	1199	43,14	0,340
1261	0,31	0,750	1234	9,68	0,328	1204	1,10	0,334
1262	2727,25	0,325	1235	0,24	0,342	1209	6,27	0,337
1262	54516,46	0,326	1239	0,79	0,333	1213	5,33	0,367
1264	322542,39	0,328	1241	2434,69	0,333	1217	59,62	0,331
1264	58,74	0,328	1248	0,07	0,358	1222	0,86	0,330
1265	35,90	0,328	1255	1706,18	0,333	1225	3512,75	0,332
1267	300328,41	0,330	1261	97,63	0,330	1229	0,08	0,284
1268	0,26	0,341	1261	0,46	0,359	1232	0,89	0,361
1270	131232,02	0,330	1261	0,01	0,550	1235	0,00	0,652
1271	63926,73	0,330	1262	52,23	0,327	1239	2848,82	0,333
1273	37,38	0,330	1262	40719,41	0,325	1240	2,44	0,330
1275	333,68	0,330	1264	330728,52	0,328	1245	35,32	0,333

1275	65212,16	0,330	1264	2,80	0,357	1252	1662,21	0,333
1278	7152,86	0,329	1266	354964,87	0,330	1258	29,68	0,335
1279	339,80	0,329	1267	37602,41	0,330	1261	31,76	0,338
1281	3,08	0,331	1268	1,50	0,395	1261	16,80	0,386
1283	13331,83	0,330	1270	232596,30	0,331	1262	13316,27	0,324
1283	2376,96	0,331	1271	0,56	0,484	1262	15428,69	0,323
1284	2,61	0,331	1272	12,47	0,330	1264	285336,47	0,328
1286	2113,13	0,329	1274	106216,06	0,331	1264	32132,44	0,328
1286	16,81	0,329	1276	6504,81	0,330	1264	18604,77	0,329
1289	27,53	0,331	1277	8,84	0,333	1266	471117,24	0,330
1290	6625,07	0,329	1279	4,38	0,331	1267	55,36	0,348
1290	25,19	0,330	1280	29230,40	0,331	1269	293036,52	0,331
1295	13,85	0,309	1282	1663,40	0,329	1269	7764,19	0,331
1298	2,84	0,332	1283	1,50	0,330	1271	21,46	0,355
1305	7401,49	0,329	1284	2600,37	0,329	1273	156970,14	0,331
1317	2,32	0,332	1285	0,19	0,354	1274	782,92	0,329
1332	8823,35	0,330	1286	15,91	0,329	1275	37,82	0,340
1350	6,12	0,332	1286	2154,59	0,330	1277	717,05	0,331
1369	11749,63	0,332	1290	5018,57	0,329	1278	43374,36	0,331
1389	66,62	0,332	1290	148,19	0,329	1280	3712,82	0,330
1408	73340,85	0,333	1292	3233,36	0,332	1282	0,68	0,574
1422	39631955,87	0,332	1296	0,51	0,328	1283	194,98	0,330
1423	25818,80	0,332	1300	6383,17	0,328	1283	5294,54	0,330
1424	8940219,45	0,332	1308	0,05	0,482	1285	28,29	0,331
1464	21,11	0,334	1320	6784,59	0,330	1286	2588,55	0,330
1491	0,05	0,331	1336	0,38	0,348	1286	114,18	0,330
1500	6085524,25	0,334	1353	12895,57	0,331	1288	2905,83	0,332
1508	51,51	0,311	1372	0,59	0,350	1290	44,92	0,331
1525	1,37	0,331	1391	27823,59	0,333	1290	12195,29	0,330
1531	1,53	0,342	1409	198,17	0,332	1294	23,63	0,331
1542	6,72	0,509	1420	54728645,89	0,332	1297	3007,67	0,327
1556	1368997,78	0,334	1423	2838632,06	0,332	1302	30,42	0,335
1557	153,14	0,334	1424	216,67	0,332	1311	8144,85	0,330
1570	77,43	0,270	1460	33,62	0,749	1324	0,64	0,430
1576	19,09	0,333	1490	1880,73	0,336	1340	10633,43	0,331
1582	1,20	0,336	1496	7693809,75	0,334	1357	9,99	0,339
1591	420300,08	0,333	1506	0,37	0,329	1375	21951,96	0,332
1593	1777,09	0,350	1523	119,43	0,360	1393	117,47	0,333
1602	1,81	0,331	1526	8,07	0,748	1410	127454,62	0,333
1603	0,15	0,355	1539	4,02	0,336	1418	66832633,51	0,332
1609	6747,99	0,325	1551	1757784,34	0,334	1423	1577,14	0,332
1611	128697,21	0,334	1554	260,69	0,364	1424	486789,43	0,331
1614	10,79	0,333	1567	0,32	0,334	1456	422,22	0,562
1616	20,21	0,337	1571	8,96	0,430	1489	994,95	0,334

1617	17377,38	0,336	1579	949,81	0,314	1491	9481807,17	0,334
1626	41368,36	0,331	1587	554687,16	0,334	1505	1,07	0,618
1626	157279,62	0,331	1590	9,28	0,334	1521	7,54	0,744
3078	0,31	0,749	1599	1067,59	0,313	1521	89,72	0,723
3078	0,12	0,230	1599	2,82	0,425	1536	110,37	0,369
3078	0,94	0,182	1607	14,63	0,333	1546	2268053,84	0,334
3078	2,54	0,169	1608	193167,41	0,334	1551	0,41	0,330
3078	0,04	0,110	1612	7,52	0,148	1564	42,00	0,258
3078	2,33	0,564	1614	5,44	0,342	1566	31,41	0,699
3078	6,43	0,105	1616	211,52	0,335	1576	9,16	0,334
3078	2,48	0,120	1617	38248,70	0,335	1583	722965,80	0,334
3079	0,19	0,665	1626	22764,86	0,331	1587	93,79	0,405
3079	2,74	0,552	1626	207194,86	0,331	1596	15,22	0,513
3079	0,98	0,382	3078	0,03	0,419	1596	3,13	0,721
3079	16,56	0,297	3078	0,55	0,280	1604	11949,86	0,328
3079	48,44	0,403	3078	0,83	0,384	1605	248631,90	0,334
3080	1,27	0,346	3078	1,01	0,466	1610	4,68	0,341
3080	145,44	0,262	3078	0,30	0,102	1612	3,72	0,737
3080	2,22	0,251	3078	6,13	0,256	1614	2741,95	0,324
3080	5,98	0,237	3078	4,26	0,361	1616	68436,40	0,335
3081	298,46	0,289	3078	3,01	0,340	1617	17,44	0,346
3081	9,62	0,490	3079	0,53	0,227	1626	354,88	0,340
3081	180,37	0,277	3079	14,40	0,213	1626	262924,43	0,331
3081	349,03	0,493	3079	5,35	0,745	3078	1,37	0,569
3081	36,36	0,527	3079	1,42	0,237	3078	0,26	0,629
3082	2021,77	0,351	3079	0,10	0,583	3078	0,58	0,243
3082	12,90	0,547	3079	76,00	0,390	3078	0,44	0,193
3082	5,44	0,174	3080	0,15	0,307	3078	4,48	0,133
3082	2792,53	0,657	3080	209,86	0,232	3078	0,01	0,626
3083	150,58	0,372	3080	0,29	0,187	3078	1,88	0,543
3084	0,05	0,328	3080	47,21	0,365	3078	6,44	0,495
3085	42,36	0,279	3081	496,32	0,408	3078	7,39	0,156
3086	0,29	0,702	3081	1,14	0,583	3079	0,74	0,312
3087	82,25	0,362	3081	266,20	0,285	3079	0,32	0,707
3089	0,20	0,749	3081	0,24	0,185	3079	27,65	0,440
3090	119,74	0,405	3082	8,63	0,495	3079	4,52	0,151
3091	0,41	0,507	3082	2013,49	0,346	3079	2,52	0,200
3092	153,53	0,448	3082	0,69	0,351	3079	76,26	0,313
3093	0,01	0,197	3082	522,57	0,172	3080	5,25	0,413
3094	274,62	0,478	3082	3245,19	0,719	3080	263,27	0,278
3095	1,75	0,542	3083	0,14	0,148	3080	3,54	0,726
3096	340,29	0,499	3084	60,17	0,236	3080	4,59	0,234
3097	0,02	0,119	3085	0,05	0,744	3081	406,52	0,323
3098	54,70	0,259	3086	71,62	0,295	3081	2,58	0,603

3098	94,77	0,258	3087	0,01	0,748	3081	8,05	0,750
3098	624,84	0,659	3088	110,68	0,386	3081	396,66	0,341
3098	2,88	0,556	3089	0,02	0,739	3082	112,44	0,497
3099	653,14	0,489	3090	136,37	0,417	3082	3049,07	0,369
3100	146,28	0,685	3091	0,08	0,380	3082	20,68	0,381
3100	5856,95	0,692	3093	208,14	0,442	3082	47,82	0,738
3100	445,92	0,712	3093	0,18	0,597	3082	3181,76	0,684
3187	3620,51	0,455	3095	294,23	0,490	3083	137,63	0,230
3187	3312,44	0,455	3095	0,82	0,628	3084	1,53	0,293
			3096	325,99	0,469	3085	65,72	0,247
			3097	0,69	0,502	3086	1,35	0,748
			3097	55,83	0,699	3087	84,99	0,334
			3098	174,89	0,587	3088	0,46	0,741
			3098	553,05	0,521	3089	119,16	0,382
			3098	0,03	0,230	3090	0,29	0,429
			3099	1071,77	0,512	3091	181,55	0,408
			3099	3,88	0,739	3092	2,43	0,514
			3100	6843,98	0,699	3093	236,54	0,454
			3100	113,12	0,703	3094	0,47	0,642
			3187	4339,15	0,453	3095	354,97	0,475
			3187	3296,44	0,452	3096	1,97	0,476
						3097	430,57	0,457
						3097	0,56	0,714
						3098	121,41	0,737
						3098	175,51	0,711
						3098	691,80	0,528
						3099	0,98	0,595
						3099	830,68	0,446
						3100	23,44	0,423
						3100	3679,10	0,695
						3100	4434,06	0,700
						3187	3509,28	0,448
						3187	4829,66	0,449
	<i>n</i> =27			n=28			n=29	
Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см <sup>-1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
1	1,01	0,648	1	9,33	0,735	1	0,23	0,672
2	2,69	0,737	2	15,95	0,747	1	2,21	0,746

4	58,42	0,743	3	46,09	0,748	3	54,03	0,750
6	37,32	0,721	5	38,56	0,716	5	38,34	0,729
8	0,34	0,735	7	2,35	0,405	7	0,00	0,639
11	0,36	0,449	10	2,05	0,748	10	0,00	0,241
13	18,96	0,749	12	23,05	0,747	11	22,48	0,750
18	46,62	0,491	17	48,65	0,498	16	46,25	0,505
20	0,31	0,531	18	0,09	0,447	17	0,01	0,420
27	12,53	0,730	25	13,34	0,748	23	0,13	0,306
27	2,75	0,750	25	2,78	0,715	24	16,69	0,750
36	2,54	0,351	29	0,05	0,734	26	0,03	0,707
38	55,43	0,388	33	0,11	0,374	31	0,01	0,378
38	30,76	0,424	35	83,03	0,406	33	88,18	0,391
46	18,43	0,575	42	14,24	0,741	40	13,20	0,749
50	0,02	0,732	46	0,21	0,459	43	0,01	0,487
53	97,83	0,316	48	12,53	0,697	49	12,53	0,744
57	0,34	0,410	51	134,62	0,322	49	220,42	0,626
60	12,36	0,731	53	0,03	0,468	50	0,69	0,698
64	127,65	0,370	59	140,92	0,370	55	148,06	0,362
70	4,34	0,744	65	7,15	0,647	61	6,04	0,749
79	0,01	0,535	74	0,07	0,583	69	0,01	0,382
82	4,77	0,341	77	0,91	0,332	72	0,00	0,440
86	8,77	0,336	82	30,26	0,334	76	0,02	0,750
96	191,52	0,357	89	220,14	0,355	84	213,63	0,356
97	4,53	0,640	91	4,73	0,749	85	4,79	0,750
105	0,17	0,346	101	0,21	0,353	98	0,02	0,326
110	2,53	0,530	104	16,10	0,375	99	0,02	0,304
113	2,16	0,332	106	1,07	0,345	100	0,04	0,346
114	0,00	0,749	107	0,37	0,394	100	2,26	0,747
130	2,93	0,447	122	1,30	0,644	114	1,50	0,742
134	311,37	0,347	125	318,61	0,348	117	335,18	0,349
134	12,93	0,338	126	30,52	0,331	122	0,10	0,311
148	41,91	0,335	138	0,39	0,342	130	0,02	0,297
154	3,64	0,330	144	0,16	0,472	135	0,01	0,477
156	25,98	0,354	149	2,65	0,385	142	1,02	0,684
157	687,80	0,323	151	624,68	0,322	146	667,35	0,346
167	0,06	0,352	157	0,87	0,357	149	0,04	0,215
176	411,55	0,344	164	418,66	0,345	154	394,54	0,348
179	5,95	0,332	170	2,08	0,333	160	0,02	0,261
188	1,48	0,337	180	0,08	0,315	171	0,15	0,272
198	0,14	0,356	186	0,08	0,746	174	0,05	0,364
200	28,70	0,334	189	1,53	0,334	178	0,01	0,645
207	0,85	0,343	200	1,19	0,360	193	0,14	0,371
210	13,68	0,339	200	0,18	0,622	194	0,03	0,371
220	33,09	0,331	208	637,27	0,341	195	640,63	0,346

222	694,42	0,340	208	32,26	0,337	197	0,04	0,277
232	8,50	0,332	223	7,22	0,332	214	0,44	0,293
240	135,83	0,334	227	3,80	0,392	215	0,39	0,740
246	0,09	0,404	231	0,41	0,419	217	0,04	0,364
254	10,46	0,337	245	27,17	0,333	234	0,02	0,268
256	1247,29	0,326	246	0,80	0,328	235	0,03	0,530
260	1,21	0,360	248	1568,15	0,327	238	2082,81	0,339
271	610,04	0,341	255	401,41	0,346	241	114,75	0,326
275	21,41	0,333	265	38,09	0,343	252	1,17	0,731
279	38,37	0,343	266	2,96	0,340	256	0,00	0,140
295	50,08	0,333	278	0,16	0,691	262	0,20	0,312
296	199,45	0,333	283	0,34	0,341	270	0,00	0,201
297	112,91	0,332	285	18,15	0,331	276	0,05	0,670
305	0,22	0,423	294	1,15	0,365	285	0,13	0,379
313	0,05	0,443	301	5,50	0,408	285	1126,76	0,345
314	33,34	0,338	302	1216,99	0,337	288	1,28	0,750
321	1250,14	0,336	305	2,32	0,332	295	0,01	0,327
330	72,16	0,334	317	4,66	0,335	304	0,10	0,303
331	31,96	0,331	322	66,15	0,332	309	0,02	0,623
344	1025,89	0,333	327	0,53	0,434	312	0,04	0,688
347	183,56	0,333	332	2,89	0,360	319	0,55	0,748
347	133,45	0,333	338	24,89	0,333	327	3016,04	0,339
350	1966,11	0,327	339	2290,37	0,328	329	0,02	0,356
361	180,89	0,334	345	1,06	0,334	333	0,01	0,430
373	1040,15	0,338	352	801,84	0,340	334	273,09	0,355
375	372,44	0,332	353	16,42	0,332	344	0,12	0,581
386	6,87	0,329	367	64,12	0,331	345	0,05	0,371
392	1,80	0,357	375	0,47	0,623	356	0,03	0,651
397	185,26	0,332	379	7,04	0,340	358	0,05	0,300
400	6,17	0,334	383	0,35	0,394	371	0,03	0,541
404	4,68	0,336	389	28,71	0,330	371	0,31	0,586
409	49,33	0,334	399	9,46	0,347	381	1933,51	0,345
410	6,97	0,323	401	2249,85	0,335	383	0,01	0,501
413	279,84	0,332	406	0,97	0,327	392	0,39	0,664
415	27,50	0,338	409	13,95	0,330	400	0,00	0,300
415	34,07	0,328	411	3,44	0,356	405	0,06	0,467
422	2722,86	0,334	412	0,01	0,387	407	0,41	0,622
436	1086,22	0,326	414	3,52	0,330	408	0,00	0,395
448	0,26	0,414	415	8,23	0,340	410	2860,88	0,340
473	1685,53	0,335	422	2095,65	0,328	411	0,05	0,289
473	803,40	0,335	426	0,29	0,670	412	0,00	0,295
494	3,28	0,336	450	1943,03	0,336	414	0,34	0,728
506	2958,27	0,330	459	3,64	0,368	415	0,03	0,298
519	606,15	0,338	475	0,44	0,455	428	1407,54	0,347

533	0,11	0,698	488	4696,97	0,332	445	0,46	0,322
544	0,01	0,407	499	66,60	0,310	454	0,12	0,300
555	3263,48	0,332	514	0,44	0,700	471	5252,96	0,342
568	414,36	0,326	528	0,98	0,366	484	695,02	0,339
574	0,11	0,548	535	2920,75	0,333	491	0,37	0,321
588	5,20	0,333	554	1540,18	0,329	514	0,15	0,439
590	1723,47	0,333	555	0,59	0,480	514	2457,26	0,346
604	142,06	0,329	573	1546,97	0,334	535	0,47	0,298
604	461,67	0,329	576	0,23	0,715	541	3179,40	0,341
615	380,84	0,334	590	1,61	0,351	555	1041,78	0,344
615	0,87	0,343	593	1844,92	0,331	563	0,26	0,363
621	5,28	0,331	604	271,74	0,337	574	0,25	0,288
622	160,56	0,330	607	0,54	0,430	581	3235,98	0,343
638	38,74	0,374	615	0,15	0,341	591	1,04	0,315
640	51,68	0,356	616	650,18	0,331	596	0,64	0,302
819	402,72	0,332	622	11,91	0,340	605	0,10	0,258
819	110,92	0,334	622	0,02	0,740	608	1477,37	0,343
823	1946,97	0,331	637	5,54	0,750	615	72,46	0,341
826	120,51	0,331	639	4,76	0,745	616	0,05	0,368
829	14,13	0,343	818	3,44	0,375	622	6,79	0,335
833	35,25	0,327	819	9,77	0,348	622	177,87	0,341
836	267,52	0,329	822	11,53	0,335	639	9,60	0,749
841	26,51	0,332	826	1,16	0,447	639	0,05	0,748
845	6,09	0,362	829	1,44	0,338	818	0,46	0,670
849	212,08	0,330	832	27,92	0,336	819	0,40	0,747
853	174,54	0,334	835	0,50	0,367	823	0,13	0,656
856	11,22	0,326	840	6,20	0,345	825	0,02	0,479
860	234,19	0,336	843	0,10	0,545	828	0,30	0,653
861	118,33	0,332	847	0,73	0,721	831	0,01	0,407
863	6,35	0,346	851	19,85	0,336	834	0,43	0,583
865	49,54	0,332	854	6,07	0,505	838	0,03	0,331
867	33,13	0,556	858	15,59	0,337	842	0,42	0,744
870	27,17	0,341	859	70,46	0,335	846	0,02	0,263
870	1323,73	0,332	862	17,75	0,403	849	0,81	0,734
872	158,06	0,558	865	4,32	0,519	853	0,00	0,353
874	119,52	0,339	866	8,93	0,346	856	1,50	0,748
875	112,74	0,526	868	34,95	0,722	859	0,09	0,301
876	98,32	0,619	869	22,79	0,443	860	0,03	0,316
878	68,46	0,335	870	9,73	0,739	863	4,58	0,747
880	119,01	0,675	873	133,17	0,701	864	1,46	0,747
881	625,36	0,333	874	3,75	0,362	866	0,01	0,494
883	453,41	0,336	874	16,84	0,346	868	3,45	0,750
883	549,50	0,413	875	140,19	0,679	869	22,44	0,748
885	338,03	0,363	879	13,46	0,461	871	0,85	0,743

886	366,81	0,727	880	100,09	0,729	872	65,45	0,750
887	201,35	0,360	881	47,19	0,379	874	49,14	0,749
887	698,53	0,750	882	36,93	0,342	875	0,24	0,529
890	2744,23	0,337	884	234,09	0,723	877	133,31	0,748
896	32,66	0,334	885	74,75	0,588	878	1,04	0,744
905	1296,13	0,334	885	209,46	0,748	879	2,71	0,746
912	2135,27	0,331	886	599,32	0,750	880	110,58	0,748
921	428,36	0,336	887	217,69	0,696	882	3,04	0,732
929	3232,55	0,332	888	25,26	0,686	884	215,32	0,750
938	15530,30	0,332	894	86,17	0,412	884	18,22	0,749
943	61333,81	0,335	902	116,91	0,333	885	63,74	0,748
944	59170,15	0,335	910	143,84	0,350	886	18,03	0,684
947	9022,55	0,332	917	107,26	0,334	886	649,38	0,744
955	121,67	0,339	926	203,59	0,343	887	554,46	0,747
964	400,56	0,331	934	1529,32	0,332	892	0,84	0,748
972	697,63	0,335	942	501,84	0,336	899	16,07	0,748
980	278,14	0,332	944	64010,89	0,334	906	0,39	0,338
987	80986,83	0,332	944	80395,14	0,334	914	7,30	0,744
994	72637,12	0,332	950	2383,62	0,331	922	0,08	0,259
1001	96355,53	0,332	959	296,00	0,339	930	9,48	0,609
1006	31861,65	0,332	967	1223,26	0,332	938	0,00	0,748
1011	146953,64	0,332	975	3946,40	0,332	944	71483,33	0,320
1015	546162,01	0,332	983	1886,76	0,331	944	99882,99	0,320
1019	1712878,74	0,332	989	59684,34	0,332	946	7,32	0,662
1021	15441,67	0,331	995	26144,17	0,332	954	0,03	0,618
1023	1615740,02	0,332	1002	3069,19	0,332	962	7,34	0,612
1023	9050260,31	0,332	1007	157738,88	0,332	970	4,79	0,302
1028	149882235,51	0,332	1011	670609,56	0,332	978	37,40	0,361
1100	1219,66	0,581	1016	308749,16	0,332	984	5,56	0,290
1134	3392564,92	0,334	1019	1878708,73	0,332	991	6,51	0,719
1136	142056,73	0,335	1020	686029,30	0,332	997	67,46	0,291
1139	2741871,87	0,334	1021	185938375,12	0,332	1003	338,13	0,292
1142	155215,85	0,334	1023	3345205,80	0,332	1008	167,54	0,286
1142	141157,99	0,334	1024	1094058,37	0,332	1012	31220,28	0,290
1145	203191,36	0,334	1096	5209,90	0,635	1015	224800817,29	0,290
1145	74124,83	0,334	1133	7399814,50	0,335	1016	598740,88	0,290
1146	659,41	0,334	1137	182303,09	0,335	1019	52128,37	0,290
1148	290885,44	0,334	1138	1492245,93	0,335	1021	965,82	0,291
1149	27857,37	0,334	1142	101771,77	0,334	1022	4311,11	0,292
1149	205,49	0,339	1142	82765,13	0,334	1023	315,56	0,293
1150	49248,00	0,335	1144	2291,42	0,336	1091	534,19	0,722
1151	402444,25	0,334	1146	193669,74	0,335	1130	11449845,08	0,353
1156	23,93	0,342	1146	2677,55	0,337	1137	19,39	0,372
1156	16602,21	0,335	1147	3896,19	0,334	1138	916611,34	0,345

1158	806296,99	0,335	1149	239661,67	0,334	1142	2721,13	0,342
1164	7006,38	0,335	1150	7054,01	0,337	1142	128377,90	0,347
1170	554,56	0,370	1150	3567,51	0,336	1144	204,24	0,293
1174	0,63	0,459	1151	565659,25	0,335	1145	9546,68	0,373
1184	227607,66	0,336	1153	10924,62	0,335	1146	120604,58	0,345
1185	64570,79	0,337	1156	1681,20	0,339	1147	3958,74	0,351
1196	753,07	0,334	1158	718088,77	0,335	1149	984,35	0,375
1196	283,40	0,337	1160	71655,40	0,335	1149	364301,60	0,348
1206	10,69	0,469	1167	154,71	0,726	1150	46270,96	0,349
1206	101,15	0,375	1169	61,09	0,651	1150	113398,55	0,356
1215	153,16	0,330	1179	5964,59	0,336	1150	338756,15	0,357
1215	20,23	0,328	1182	422130,38	0,337	1155	1532,71	0,259
1223	4417,90	0,332	1189	63,81	0,337	1156	892,20	0,461
1223	0,51	0,331	1194	40,24	0,557	1157	756832,30	0,367
1230	3,11	0,351	1199	84,19	0,344	1163	96,04	0,366
1230	114,97	0,330	1205	3061,59	0,344	1166	225,58	0,342
1236	1,91	0,329	1209	68,16	0,334	1172	126,52	0,678
1236	4616,19	0,333	1213	158,76	0,336	1180	671587,77	0,386
1240	8,05	0,336	1218	23,40	0,342	1182	1,67	0,488
1243	0,51	0,354	1221	4316,00	0,331	1192	17,63	0,296
1249	1732,77	0,333	1225	0,06	0,361	1192	1257,32	0,355
1255	90,33	0,332	1228	0,24	0,721	1202	9108,19	0,470
1261	2876,49	0,328	1231	16,13	0,329	1202	170,62	0,447
1261	504,63	0,351	1234	2871,89	0,333	1211	0,25	0,237
1261	267,91	0,340	1237	153,66	0,332	1211	12,37	0,487
1262	16001,56	0,324	1240	34,54	0,333	1219	3514,10	0,323
1262	13694,38	0,322	1241	19,23	0,332	1219	0,00	0,212
1263	285193,86	0,328	1246	1256,94	0,334	1226	14,93	0,278
1264	8964,92	0,328	1252	38,08	0,336	1226	0,33	0,383
1265	581361,10	0,329	1258	3077,16	0,334	1232	5683,66	0,342
1266	968,00	0,334	1260	142,38	0,366	1232	68,78	0,348
1266	459,63	0,333	1260	30,81	0,337	1238	0,02	0,183
1268	332685,61	0,331	1262	8998,97	0,322	1238	126,71	0,290
1270	195,96	0,343	1262	1034,73	0,309	1242	42,06	0,280
1271	57955,27	0,331	1263	105993,44	0,327	1244	2324,71	0,380
1272	188200,09	0,331	1263	153556,42	0,327	1249	101,24	0,289
1274	495,89	0,333	1263	1942,53	0,330	1255	3084,41	0,375
1275	3453,02	0,331	1265	629186,67	0,329	1260	298,10	0,595
1277	86602,94	0,331	1265	179,31	0,365	1260	50,07	0,669
1278	2742,64	0,329	1267	423780,32	0,331	1260	110,74	0,505
1280	2,75	0,583	1268	58624,41	0,331	1261	523,47	0,184
1281	34,09	0,329	1269	115,12	0,399	1261	8428,56	0,183
1282	4519,61	0,330	1271	271615,44	0,331	1263	231323,46	0,268
1284	1161,80	0,331	1273	1748,30	0,336	1263	9399,93	0,271

1284	11324,32	0,331	1273	7,75	0,458	1264	674351,78	0,303
1285	63,05	0,343	1275	145635,62	0,331	1265	4494,64	0,310
1286	2017,85	0,330	1276	404,70	0,330	1265	58610,91	0,328
1286	1580,86	0,330	1278	304,00	0,344	1267	527268,56	0,326
1289	394,64	0,328	1279	280,57	0,330	1268	210,60	0,284
1290	9343,66	0,330	1281	25723,76	0,331	1270	340980,44	0,339
1291	12,53	0,350	1282	5890,98	0,332	1270	16827,45	0,342
1295	699,61	0,326	1282	1496,17	0,331	1272	272,43	0,411
1298	1,51	0,471	1284	4285,51	0,331	1274	159613,18	0,350
1304	7693,97	0,330	1284	79,12	0,332	1274	13584,99	0,338
1314	2,07	0,409	1285	1733,78	0,330	1276	466,54	0,323
1328	9785,21	0,331	1286	1365,11	0,331	1277	571,22	0,316
1343	28,70	0,335	1286	333,82	0,331	1279	45482,98	0,362
1359	18559,87	0,332	1289	4605,65	0,330	1280	8894,92	0,349
1377	227,83	0,333	1290	103,14	0,327	1281	4,01	0,736
1394	36072,41	0,333	1293	1771,60	0,332	1283	7188,57	0,356
1411	28297,66	0,332	1297	94,37	0,329	1283	202,52	0,296
1416	77564188,46	0,332	1300	11488,97	0,330	1284	0,99	0,457
1423	270236,31	0,331	1307	220,78	0,334	1284	4112,18	0,355
1424	16358,97	0,331	1318	9203,95	0,331	1286	1399,53	0,361
1453	2534,66	0,411	1331	105,78	0,333	1286	2192,26	0,371
1488	11350588,02	0,334	1346	13977,44	0,332	1288	780,62	0,340
1488	665819,04	0,334	1362	646,93	0,332	1290	45,15	0,352
1504	191,32	0,336	1379	26659,42	0,332	1290	19852,54	0,353
1517	365,68	0,554	1396	5734,62	0,332	1294	3,23	0,276
1519	111,97	0,362	1412	581530,53	0,332	1297	4019,60	0,362
1534	0,71	0,438	1414	88276979,13	0,332	1301	65,06	0,276
1542	2900437,64	0,334	1423	5993,34	0,331	1309	12516,34	0,358
1548	820,88	0,321	1424	34740,61	0,327	1321	683,73	0,294
1561	16,35	0,334	1450	5169,84	0,552	1334	12855,66	0,351
1562	580,13	0,371	1483	14764081,39	0,334	1349	86,17	0,273
1573	429,62	0,306	1487	495,20	0,334	1365	20133,70	0,344
1579	943362,71	0,334	1502	62,71	0,314	1381	475,78	0,288
1583	294,83	0,335	1513	731,61	0,746	1397	79172,84	0,322
1592	36,25	0,559	1517	180,86	0,335	1412	53267941,86	0,290
1593	4260,56	0,324	1532	2031,66	0,341	1413	46323778,31	0,290
1601	2494,59	0,333	1537	3621592,87	0,335	1423	14174,79	0,219
1602	369367,98	0,334	1546	696,95	0,335	1424	1859,28	0,311
1608	366,34	0,301	1558	307,18	0,734	1447	664,95	0,495
1610	22,46	0,435	1558	88,36	0,297	1480	17763135,46	0,348
1613	909,86	0,333	1570	7,63	0,329	1487	384,33	0,295
1614	80188,94	0,333	1575	1177734,96	0,334	1501	81,37	0,382
1616	41338,63	0,336	1580	2,04	0,056	1508	207,48	0,552
1617	1979,66	0,337	1588	113,27	0,749	1515	120,67	0,406

1625	126917,66	0,331	1590	0,48	0,716	1530	1620,26	0,364
1626	139394,57	0,331	1598	17532,43	0,329	1533	4553916,22	0,363
3076	25,89	0,702	1599	430380,83	0,334	1543	96,08	0,326
3076	0,97	0,212	1605	42,01	0,337	1553	59,98	0,587
3077	10,69	0,142	1607	127,14	0,460	1556	16,61	0,329
3077	1,94	0,714	1611	3668,01	0,324	1567	455,61	0,362
3077	1,13	0,356	1613	148681,37	0,334	1571	1525406,97	0,367
3077	7,21	0,245	1615	3629,00	0,334	1578	61,32	0,341
3077	11,37	0,381	1616	4540,86	0,337	1585	17,43	0,655
3077	2,95	0,246	1617	34667,67	0,336	1587	1640,30	0,354
3078	2,21	0,628	1626	168322,03	0,332	1596	577,27	0,376
3078	10,89	0,498	1626	172978,03	0,332	1596	595238,35	0,368
3078	36,81	0,705	3077	1,21	0,562	1603	1079,49	0,357
3078	19,65	0,531	3077	0,59	0,699	1605	7,79	0,695
3078	22,88	0,652	3078	0,70	0,744	1609	109,52	0,369
3078	46,26	0,399	3078	8,06	0,498	1611	223253,59	0,369
3079	10,42	0,437	3078	0,13	0,234	1613	770,91	0,391
3079	154,07	0,386	3078	2,66	0,206	1615	124,17	0,316
3079	24,91	0,141	3078	1,04	0,513	1616	176,23	0,355
3079	8,52	0,536	3078	4,47	0,583	1617	59287,88	0,370
3079	402,83	0,427	3078	11,49	0,481	1626	104901,63	0,368
3080	61,62	0,197	3078	1,02	0,745	1626	300977,77	0,367
3080	240,10	0,409	3079	1,17	0,337	3077	1,20	0,617
3080	83,58	0,141	3079	0,34	0,349	3078	0,07	0,368
3080	95,19	0,321	3079	0,51	0,500	3078	0,58	0,315
3080	1187,56	0,185	3079	74,58	0,475	3078	0,99	0,196
3081	278,88	0,259	3079	9,35	0,581	3078	0,42	0,226
3081	40,45	0,518	3080	2,45	0,350	3078	0,52	0,186
3081	125,55	0,686	3080	58,35	0,222	3078	0,74	0,260
3081	2016,45	0,483	3080	3,16	0,158	3078	7,80	0,291
3082	2755,13	0,749	3080	151,09	0,332	3078	7,26	0,145
3082	408,80	0,634	3080	144,79	0,312	3078	1,42	0,302
3083	222,34	0,244	3081	7,05	0,539	3078	0,49	0,269
3084	3,56	0,515	3081	180,64	0,352	3079	24,30	0,366
3085	101,56	0,309	3081	8,90	0,589	3079	3,33	0,117
3086	8,71	0,502	3081	334,32	0,500	3079	0,43	0,706
3086	104,10	0,373	3081	1209,49	0,483	3079	3,05	0,632
3088	6,83	0,733	3082	2070,34	0,499	3079	54,38	0,335
3089	117,38	0,383	3082	77,13	0,215	3080	4,84	0,481
3090	7,97	0,480	3082	908,50	0,147	3080	264,37	0,304
3091	163,99	0,369	3082	1458,32	0,384	3080	0,66	0,222
3092	6,47	0,570	3083	984,18	0,507	3080	189,27	0,288
3092	278,71	0,445	3083	2056,33	0,747	3080	235,54	0,333
3093	2,18	0,528	3083	4,13	0,639	3081	0,45	0,619

3094	452,30	0,502	3084	103,42	0,232	3081	550,83	0,331
3095	285,13	0,749	3085	4,23	0,748	3081	0,62	0,667
3095	35,92	0,371	3086	88,52	0,289	3081	12,44	0,326
3096	993,25	0,465	3087	0,89	0,519	3081	213,62	0,251
3097	30,38	0,377	3088	114,20	0,366	3082	276,36	0,427
3097	196,13	0,748	3089	0,36	0,746	3082	666,24	0,332
3097	1759,36	0,525	3090	171,60	0,374	3082	4991,93	0,405
3098	2348,99	0,672	3091	1,95	0,390	3082	3,58	0,232
3098	1876,55	0,677	3092	201,82	0,406	3082	2817,89	0,703
3099	326,13	0,574	3093	7,37	0,440	3082	27,97	0,739
3099	26,77	0,709	3094	268,42	0,455	3083	114,04	0,212
3099	4230,37	0,703	3095	2,73	0,502	3084	0,87	0,748
3185	4566,55	0,441	3095	366,00	0,460	3085	123,94	0,307
3186	4540,31	0,444	3096	0,40	0,378	3086	0,39	0,736
			3097	351,82	0,372	3087	136,33	0,341
			3098	170,88	0,714	3088	0,70	0,390
			3098	217,61	0,747	3089	166,31	0,370
			3098	179,58	0,707	3090	0,14	0,640
			3098	588,90	0,434	3091	211,37	0,401
			3099	96,77	0,693	3091	0,51	0,431
			3099	402,22	0,359	3092	270,14	0,423
			3100	5784,39	0,683	3093	0,40	0,518
			3100	2808,86	0,604	3094	384,82	0,436
			3100	2653,03	0,742	3095	1,21	0,416
			3187	4900,95	0,445	3096	463,33	0,437
			3187	5104,60	0,439	3096	0,34	0,507
						3097	503,05	0,405
						3098	22,71	0,687
						3098	642,95	0,707
						3098	3,02	0,749
						3098	658,30	0,458
						3099	9,64	0,646
						3099	1689,86	0,426
						3099	3,70	0,539
						3100	11471,64	0,677
						3100	718,42	0,697
						3187	5663,14	0,442
						3187	5105,72	0,441
	n=30			n=35			<i>n</i> =40	

Частота, см⁻ <sup>1</sup>	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻¹	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение	Частота, см⁻¹	RSA, Å <sup>4</sup> /a.e.m.	Деполяризационное отношение
0	0,53	0,162	1	0,27	0,407	0	0,79	0,304
2	2,82	0,387	1	0,23	0,740	1	0,01	0,708
4	48,83	0,707	3	58,06	0,749	2	81,36	0,750
4	37,55	0,747	3	52,60	0,724	2	66,03	0,747
7	0,02	0,643	5	0,00	0,711	4	0,08	0,747
9	1,11	0,363	6	0,07	0,284	5	0,19	0,403
11	26,51	0,711	8	34,85	0,749	6	48,45	0,749
15	44,62	0,529	11	46,04	0,558	8	49,10	0,620
16	0,29	0,320	12	0,00	0,738	9	0,00	0,624
22	1,99	0,325	16	0,00	0,749	13	0,05	0,415
23	18,94	0,719	16	24,16	0,749	13	31,88	0,749
30	2,24	0,329	19	0,00	0,706	17	0,00	0,469
30	89,17	0,393	22	0,00	0,401	17	101,46	0,398
31	401,31	0,310	22	91,39	0,400	19	0,00	0,646
38	13,78	0,721	28	18,31	0,748	21	24,26	0,748
41	1,58	0,334	30	0,03	0,330	23	0,42	0,265
47	0,03	0,336	35	0,00	0,634	27	0,00	0,424
48	278,17	0,632	38	132,65	0,371	29	142,56	0,365
50	64,37	0,360	39	30,44	0,717	32	22,11	0,746
52	143,08	0,365	41	868,20	0,617	35	38,60	0,717
57	7,30	0,734	42	8,50	0,750	36	2152,54	0,591
65	1,41	0,357	48	0,01	0,217	37	0,03	0,315
68	2,15	0,283	50	0,00	0,478	39	0,00	0,424
75	60,45	0,262	58	208,64	0,356	45	217,84	0,349
78	230,63	0,353	59	8,81	0,749	46	13,45	0,748
80	5,67	0,749	61	0,00	0,748	53	0,00	0,736
93	0,06	0,457	69	0,00	0,619	54	0,01	0,399
93	5,77	0,323	69	0,20	0,287	54	0,01	0,737
95	42,83	0,297	79	10,53	0,744	61	11,53	0,747
99	5,87	0,518	81	0,11	0,337	63	318,97	0,346
107	2,12	0,690	82	363,19	0,344	70	0,00	0,544
109	343,61	0,349	82	1,85	0,706	71	0,10	0,274
119	11,91	0,310	90	0,00	0,627	72	15,08	0,716
124	9,25	0,300	95	0,06	0,325	73	0,02	0,300
127	2,10	0,352	102	0,02	0,750	79	5,29	0,749
135	1,77	0,723	102	3,47	0,749	84	534,58	0,337

141	765,50	0,351	108	524,38	0,345	88	0,00	0,749
143	0,98	0,434	114	0,00	0,351	90	0,00	0,728
145	314,68	0,348	121	2,44	0,738	96	0,01	0,215
152	0,06	0,203	122	871,59	0,386	98	5,71	0,747
164	1,89	0,362	123	0,02	0,275	107	1599,45	0,416
165	0,04	0,740	128	0,60	0,749	107	3,78	0,728
169	0,13	0,686	138	0,00	0,333	108	372,87	0,317
183	639,93	0,346	138	634,46	0,344	109	0,00	0,302
186	0,04	0,332	143	0,00	0,732	120	2,01	0,749
187	1,03	0,683	153	0,61	0,748	120	0,12	0,282
188	0,12	0,718	154	0,02	0,210	124	0,00	0,651
204	0,19	0,742	161	0,14	0,697	132	0,00	0,648
204	1,58	0,352	161	0,00	0,627	134	903,16	0,340
208	0,36	0,350	168	0,00	0,372	140	2,20	0,737
222	0,01	0,336	171	917,21	0,344	142	0,58	0,242
225	1189,38	0,344	180	0,00	0,290	145	0,04	0,605
227	0,06	0,526	182	0,00	0,676	147	0,03	0,337
232	1009,69	0,336	188	0,09	0,265	154	0,00	0,323
240	0,90	0,747	198	0,00	0,609	159	0,00	0,288
247	2,52	0,356	198	0,04	0,701	162	1311,46	0,338
248	0,65	0,331	200	2044,31	0,346	167	0,22	0,749
258	0,10	0,311	206	764,85	0,344	175	0,27	0,726
267	0,30	0,712	213	0,48	0,740	176	2082,07	0,363
269	1107,45	0,345	216	0,00	0,736	176	0,27	0,235
276	1,14	0,750	224	0,01	0,312	180	0,00	0,298
276	5,43	0,361	229	0,00	0,278	192	0,03	0,346
285	0,34	0,332	233	0,04	0,750	192	1375,17	0,339
292	0,96	0,379	239	0,00	0,702	193	0,10	0,706
293	0,10	0,339	243	1499,18	0,344	207	0,00	0,721
302	0,36	0,715	244	1,25	0,745	207	0,18	0,243
308	0,66	0,747	250	0,00	0,317	207	0,07	0,677
314	2923,26	0,342	260	0,00	0,265	210	0,32	0,264
319	0,03	0,415	262	0,00	0,343	221	0,84	0,743
319	793,12	0,331	267	0,19	0,749	223	0,00	0,475
323	0,05	0,383	275	1,55	0,745	223	1922,16	0,344
333	0,22	0,711	276	3718,60	0,342	234	0,00	0,252
338	0,06	0,429	281	725,74	0,349	238	0,02	0,543
338	2,09	0,383	282	0,00	0,486	239	0,01	0,302
346	0,01	0,257	289	0,00	0,653	243	3531,66	0,348
351	0,26	0,330	298	0,25	0,747	248	1,71	0,741
359	0,71	0,533	300	0,05	0,344	253	0,00	0,287
361	1819,96	0,346	303	1,08	0,746	256	1835,36	0,343
364	0,14	0,745	312	0,00	0,266	261	0,00	0,215
375	0,14	0,339	313	0,07	0,268	267	0,11	0,742

384	2,20	0,356	317	0,00	0,266	272	0,00	0,544
386	0,30	0,746	320	2410,69	0,345	275	2,03	0,747
395	0,04	0,364	326	0,24	0,749	277	0,05	0,236
397	4026,43	0,341	329	0,22	0,747	281	0,00	0,231
402	0,34	0,746	338	0,00	0,273	288	0,00	0,264
408	0,03	0,304	340	0,49	0,286	290	3193,46	0,342
408	0,00	0,528	340	0,00	0,237	294	0,15	0,746
408	831,12	0,348	348	4360,62	0,343	300	1,58	0,746
412	0,01	0,718	348	0,04	0,749	307	0,02	0,732
412	0,14	0,641	352	0,08	0,750	307	0,00	0,275
415	0,30	0,721	360	1722,77	0,347	308	4758,01	0,345
415	0,03	0,321	363	0,00	0,275	312	0,00	0,297
428	6,65	0,351	373	0,27	0,744	320	0,14	0,740
437	0,05	0,397	378	0,01	0,323	323	0,65	0,741
451	3733,13	0,344	382	0,00	0,277	324	2745,13	0,343
470	2583,11	0,342	384	0,02	0,310	331	0,00	0,628
474	0,56	0,272	390	0,39	0,746	333	0,00	0,258
492	2575,93	0,345	398	0,00	0,284	338	0,64	0,262
501	8,11	0,330	399	4247,56	0,347	342	0,16	0,747
515	4,51	0,312	403	0,39	0,746	343	0,06	0,218
527	4972,27	0,343	406	0,00	0,253	343	0,01	0,716
537	126,21	0,352	408	0,00	0,259	350	0,00	0,196
548	1,15	0,474	410	0,01	0,749	353	0,00	0,237
558	0,02	0,703	411	0,19	0,747	359	5590,82	0,344
566	3811,21	0,343	412	0,00	0,340	363	0,19	0,744
578	821,34	0,339	414	0,00	0,745	370	4578,90	0,345
582	1,98	0,360	415	0,42	0,747	372	0,00	0,368
595	0,16	0,497	415	3789,60	0,344	376	0,23	0,233
596	1843,81	0,343	419	0,07	0,224	380	0,36	0,745
607	3,15	0,352	438	3448,37	0,346	387	0,00	0,267
608	887,14	0,341	445	0,08	0,286	394	4370,02	0,345
616	399,98	0,345	458	1,40	0,247	394	0,47	0,732
617	0,11	0,431	471	9594,61	0,345	398	0,34	0,284
622	0,31	0,408	480	157,85	0,353	400	0,00	0,311
622	122,57	0,347	490	6,87	0,261	404	0,44	0,740
638	13,09	0,722	503	1,68	0,265	405	0,00	0,390
638	3,87	0,454	509	5489,34	0,346	408	0,00	0,201
818	0,78	0,653	527	3774,67	0,346	408	0,00	0,291
819	0,71	0,744	527	6,04	0,264	411	0,08	0,750
823	0,01	0,619	543	3197,85	0,346	411	0,16	0,739
825	0,22	0,569	548	0,03	0,489	411	0,33	0,290
828	0,26	0,344	559	0,28	0,285	412	0,00	0,679
831	0,40	0,711	566	6091,36	0,345	414	0,00	0,393
834	0,74	0,315	575	381,69	0,345	414	0,60	0,748

837	0,65	0,705	581	0,39	0,252	424	11941,93	0,345
841	0,09	0,427	589	0,21	0,267	430	42,37	0,359
845	1,18	0,725	593	4538,95	0,344	444	0,77	0,269
848	0,10	0,494	601	117,69	0,356	454	0,27	0,230
851	1,35	0,695	604	0,03	0,386	461	8315,44	0,344
855	0,95	0,333	611	0,02	0,257	477	0,13	0,278
859	1,71	0,736	612	1779,34	0,345	478	7607,61	0,346
860	0,04	0,698	618	177,74	0,343	491	4717,18	0,345
862	1,50	0,322	618	0,02	0,256	501	0,91	0,243
864	0,31	0,308	622	0,65	0,278	509	0,29	0,266
864	8,77	0,737	623	192,29	0,343	519	11494,94	0,347
867	0,03	0,746	638	0,01	0,749	527	206,29	0,351
868	3,93	0,678	638	16,61	0,749	535	0,63	0,258
870	41,55	0,749	818	0,72	0,749	545	0,20	0,248
872	0,27	0,415	818	0,73	0,746	549	7914,95	0,346
873	0,90	0,574	823	0,21	0,745	562	4163,88	0,346
874	107,78	0,750	824	0,00	0,306	563	0,50	0,308
876	7,85	0,318	826	0,50	0,738	575	4361,81	0,343
877	31,57	0,741	828	0,00	0,321	577	0,36	0,349
878	118,83	0,748	830	0,58	0,747	587	0,22	0,268
879	2,18	0,405	833	0,01	0,248	589	5717,94	0,345
881	102,37	0,749	836	0,72	0,741	597	1070,93	0,341
883	1,11	0,567	839	0,00	0,247	600	0,04	0,267
884	87,11	0,673	842	0,96	0,749	606	0,01	0,198
884	249,22	0,750	845	0,00	0,688	608	3709,15	0,345
885	45,54	0,420	848	1,39	0,744	614	28,95	0,347
886	130,18	0,278	851	0,00	0,714	615	0,04	0,237
886	1271,13	0,713	854	2,61	0,748	619	1,08	0,342
887	583,42	0,323	856	0,00	0,260	620	957,51	0,349
891	28,36	0,726	858	0,02	0,245	623	2,48	0,278
897	1,23	0,408	859	5,86	0,747	623	0,05	0,214
904	11,73	0,746	861	0,03	0,457	638	19,53	0,748
912	0,64	0,344	862	0,00	0,419	638	4,15	0,746
919	8,82	0,711	864	0,06	0,745	818	0,49	0,749
926	0,01	0,276	864	20,64	0,748	818	1,62	0,737
934	5,49	0,741	867	0,01	0,725	824	0,01	0,737
943	0,79	0,297	868	11,60	0,748	824	0,47	0,738
944	82671,03	0,318	869	64,01	0,748	825	0,00	0,498
944	123537,57	0,317	871	0,00	0,742	827	0,53	0,741
950	6,36	0,720	872	1,06	0,750	829	0,00	0,280
958	0,05	0,340	872	184,88	0,748	831	0,71	0,706
966	6,60	0,643	874	0,00	0,223	833	0,00	0,738
974	0,53	0,304	876	146,84	0,749	835	0,77	0,750
980	6,89	0,724	877	7,98	0,744	838	0,04	0,225

986	0,33	0,277	877	0,62	0,744	840	0,88	0,724
993	9,48	0,516	879	127,09	0,748	843	0,01	0,204
999	0,30	0,214	880	0,01	0,572	846	1,04	0,748
1004	10,04	0,509	882	117,10	0,746	848	0,00	0,318
1008	26,95	0,290	882	0,01	0,693	851	1,46	0,750
1010	261773503,56	0,285	883	0,05	0,728	853	0,03	0,269
1013	107,97	0,299	884	121,54	0,746	856	2,55	0,738
1017	13,98	0,256	885	0,18	0,694	856	0,15	0,270
1019	29,45	0,269	885	69,38	0,654	858	0,00	0,475
1021	15,70	0,274	886	0,19	0,435	859	0,03	0,314
1022	14,32	0,686	886	1599,69	0,735	860	5,48	0,743
1023	31,44	0,302	888	85,18	0,750	862	0,11	0,500
1087	3291,99	0,655	894	0,01	0,218	863	0,00	0,250
1127	15953670,67	0,351	900	13,28	0,750	865	11,30	0,749
1137	14,59	0,465	906	0,00	0,292	865	1,97	0,733
1138	543325,04	0,339	912	9,70	0,750	867	0,01	0,584
1142	1654,75	0,341	919	0,00	0,291	869	16,14	0,748
1142	42441,57	0,350	926	8,61	0,737	869	21,35	0,748
1144	69,16	0,335	932	0,01	0,288	871	0,15	0,714
1145	9949,23	0,326	939	7,10	0,749	873	12,79	0,748
1146	74448,46	0,341	944	187883,84	0,299	873	89,59	0,747
1147	250,12	0,362	944	313194,67	0,299	874	0,01	0,210
1147	11116,93	0,341	946	0,09	0,274	875	201,82	0,748
1149	4504,09	0,347	953	6,65	0,744	877	1,13	0,750
1150	265318,39	0,351	959	0,01	0,255	877	1,33	0,750
1150	591698,52	0,359	966	7,14	0,731	878	189,65	0,748
1150	618,82	0,395	972	0,00	0,291	879	0,01	0,675
1152	109065,46	0,348	978	8,85	0,682	881	159,02	0,747
1156	986,44	0,395	984	146,83	0,260	881	2,70	0,734
1157	683103,45	0,367	985	475955931,99	0,260	882	0,46	0,646
1159	279,57	0,323	989	9,32	0,650	883	181,38	0,744
1164	835,96	0,367	995	0,58	0,258	884	0,35	0,728
1167	581,22	0,256	1000	7,28	0,747	884	188,46	0,750
1176	16,56	0,334	1004	0,00	0,246	885	4,06	0,749
1178	980248,18	0,386	1008	6,10	0,749	885	90,96	0,610
1186	7079,00	0,359	1012	0,00	0,653	886	844,55	0,709
1190	72,11	0,375	1015	5,22	0,724	886	453,92	0,723
1196	5,50	0,403	1017	0,09	0,272	887	572,71	0,748
1200	37414,03	0,416	1019	2,82	0,594	891	0,07	0,263
1205	702,65	0,380	1021	0,11	0,263	897	22,17	0,746
1209	6,14	0,204	1022	26,86	0,733	902	0,21	0,203
1214	16,97	0,283	1022	0,03	0,742	908	12,00	0,745
1217	3438,93	0,303	1066	91,78	0,655	913	0,07	0,215
1221	0,89	0,699	1112	49485175,64	0,340	919	10,78	0,679

1224	27,65	0,324	1135	54,03	0,388	925	1,09	0,236
1228	4,16	0,293	1137	2801,46	0,332	931	7,67	0,718
1230	10850,50	0,335	1140	203,13	0,288	937	2,84	0,225
1233	0,23	0,197	1142	2564,54	0,298	943	17,69	0,457
1236	155,40	0,306	1142	110,02	0,320	944	1237090,56	0,268
1238	210,26	0,295	1145	55095,86	0,397	944	345736,25	0,268
1242	4333,84	0,370	1146	0,82	0,490	949	0,01	0,581
1242	2,70	0,237	1146	19459,82	0,396	955	11,34	0,552
1247	126,13	0,291	1147	612,22	0,379	961	62,38	0,232
1252	2212,69	0,395	1148	1223,50	0,350	963	701053085,20	0,233
1257	5,16	0,234	1149	562483,36	0,368	966	72,17	0,244
1260	467,57	0,221	1149	1128286,94	0,361	972	4,48	0,227
1260	825,14	0,441	1150	9795,02	0,347	977	7,88	0,749
1261	1652,31	0,309	1151	1534800,71	0,356	983	0,20	0,240
1261	6494,83	0,231	1151	5579,33	0,360	987	8,66	0,725
1262	27751,72	0,234	1152	101375,06	0,368	992	0,02	0,271
1262	174801,55	0,256	1155	415,51	0,367	997	8,04	0,727
1263	407,77	0,474	1157	420299,87	0,368	1001	0,46	0,235
1264	707969,51	0,298	1157	231021,28	0,368	1004	7,69	0,748
1264	1271,59	0,301	1159	21,70	0,259	1008	0,19	0,199
1266	748171,68	0,321	1161	234,87	0,328	1011	6,85	0,743
1267	828,86	0,343	1168	465,93	0,382	1014	0,10	0,205
1267	7,39	0,528	1168	3448496,04	0,381	1016	8,86	0,526
1269	491325,79	0,337	1175	25992,54	0,358	1018	0,02	0,226
1271	4190,35	0,334	1180	88,03	0,374	1020	4,73	0,387
1272	33258,75	0,353	1184	0,18	0,411	1021	4,27	0,250
1273	150058,63	0,353	1191	323660,03	0,420	1022	41,85	0,740
1275	6,11	0,452	1192	42000,01	0,401	1022	4,59	0,318
1275	267,16	0,354	1200	0,09	0,491	1046	27,37	0,709
1278	60478,69	0,361	1201	0,11	0,440	1096	113447180,31	0,323
1278	16241,62	0,339	1208	4068,50	0,553	1126	456,97	0,315
1280	6,09	0,397	1208	976,78	0,452	1137	921491,52	0,386
1281	152,81	0,257	1215	11,27	0,402	1138	93,09	0,338
1281	10201,87	0,373	1216	3,37	0,283	1142	720806,31	0,365
1283	104,61	0,359	1221	8791,63	0,321	1142	7053,93	0,352
1284	13070,18	0,357	1222	28,50	0,223	1144	5251346,83	0,361
1284	34,02	0,287	1227	71,21	0,296	1145	116376,20	0,356
1285	1711,40	0,362	1228	1,55	0,229	1146	996426,33	0,358
1285	4759,52	0,346	1232	18104,66	0,327	1146	86316,94	0,360
1286	14644,62	0,351	1233	1297,81	0,309	1147	3072007,37	0,357
1290	311,96	0,340	1237	0,78	0,734	1147	14424,21	0,354
1290	17622,62	0,356	1237	17,45	0,311	1149	332584,78	0,357
1291	289,64	0,311	1241	276,46	0,287	1149	1053410,10	0,351
1296	310,43	0,376	1242	6680,65	0,380	1150	19766,52	0,357

1299	54,61	0,307	1244	13,14	0,227	1150	11722,46	0,359
1303	14208,61	0,368	1246	0,99	0,248	1151	2551525,58	0,353
1312	843,18	0,283	1251	3341,10	0,428	1152	34636,54	0,363
1323	16751,78	0,352	1255	0,34	0,190	1152	21961,14	0,363
1337	624,89	0,286	1259	3875,27	0,413	1152	345,69	0,334
1352	28986,39	0,337	1260	130,94	0,291	1157	39369,47	0,407
1367	1315,29	0,291	1260	153,31	0,274	1157	471354,19	0,358
1383	39420,03	0,336	1260	3040,86	0,591	1157	600179,34	0,363
1399	39003,18	0,285	1260	2337,32	0,559	1158	1369,91	0,359
1411	111366271,23	0,285	1261	77,99	0,429	1161	4857003,96	0,373
1413	236162,10	0,262	1261	18256,79	0,189	1162	23480,57	0,373
1424	1166,33	0,285	1263	508815,40	0,242	1168	41012,32	0,342
1424	9269,42	0,749	1263	382,10	0,250	1171	85,38	0,319
1444	2436,65	0,571	1264	117221,77	0,288	1175	4,75	0,605
1476	21568217,32	0,346	1264	1092075,35	0,288	1182	867057,93	0,407
1486	315,58	0,387	1265	5,38	0,369	1183	896487,97	0,398
1500	191,73	0,300	1266	1152293,98	0,317	1190	15,07	0,340
1505	469,21	0,746	1267	8,21	0,395	1191	129,20	0,296
1514	589,53	0,343	1268	96445,68	0,335	1197	208,61	0,238
1528	243,13	0,346	1269	795716,43	0,336	1199	79348,42	0,497
1529	5688671,87	0,364	1270	49,81	0,340	1204	13,48	0,278
1541	56,68	0,368	1271	12,84	0,461	1207	158,20	0,279
1549	198,93	0,693	1272	397888,53	0,351	1211	45,34	0,342
1553	125,47	0,333	1274	173,47	0,366	1213	3474,72	0,254
1564	149,39	0,341	1274	17567,50	0,369	1217	18,46	0,253
1567	1966142,71	0,368	1276	129212,77	0,364	1219	11,55	0,229
1575	4,61	0,359	1277	422,17	0,378	1223	12,51	0,188
1581	64,80	0,733	1278	8330,86	0,426	1224	17003,21	0,323
1584	0,40	0,698	1279	253,22	0,410	1228	17,87	0,240
1593	741893,30	0,370	1280	21,65	0,280	1229	85,69	0,240
1593	31052,47	0,376	1281	46545,83	0,378	1233	205,40	0,310
1600	21,94	0,358	1282	19906,54	0,358	1233	21319,89	0,323
1602	61,11	0,494	1282	9,39	0,552	1236	246,93	0,274
1606	11661,79	0,367	1283	13984,26	0,361	1238	4,71	0,326
1609	280582,96	0,373	1284	140,78	0,344	1240	39,69	0,242
1611	21,18	0,445	1284	3558,93	0,360	1242	9359,92	0,363
1614	24,45	0,453	1285	12,54	0,295	1243	17,78	0,266
1615	1978,32	0,375	1285	12420,45	0,360	1246	168,20	0,281
1617	88664,88	0,374	1286	149,15	0,364	1246	39,64	0,248
1617	2376,76	0,371	1290	8435,35	0,364	1250	3203,85	0,469
1626	8331,96	0,371	1290	657,70	0,374	1254	34,95	0,224
1626	460785,94	0,370	1290	36449,29	0,359	1257	5038,68	0,451
3078	0,18	0,207	1295	8,13	0,263	1259	0,79	0,109
3078	0,02	0,747	1298	6086,53	0,405	1259	24,23	0,443

3078	0,15	0,735	1301	12,75	0,315	1260	2378,47	0,326
3078	0,53	0,666	1307	31904,34	0,356	1260	2184,90	0,311
3079	1,36	0,251	1316	64,83	0,266	1261	80,97	0,590
3079	0,22	0,224	1326	26836,59	0,353	1261	29935,70	0,541
3079	1,69	0,239	1338	211,12	0,270	1261	379,67	0,741
3079	8,14	0,254	1350	20902,17	0,377	1262	14565,80	0,192
3079	0,27	0,557	1364	23,42	0,378	1262	26509,11	0,203
3079	3,91	0,533	1377	71889,99	0,328	1263	756280,12	0,224
3079	12,96	0,157	1391	40,38	0,201	1263	65198,95	0,242
3079	0,32	0,134	1404	130175894,60	0,261	1264	1735550,31	0,277
3079	2,60	0,416	1404	44879147,61	0,258	1265	1914,14	0,279
3079	21,34	0,526	1417	11459,36	0,263	1265	384189,11	0,304
3080	1,54	0,322	1424	253812,81	0,420	1266	1405283,15	0,310
3080	19,22	0,283	1424	244,99	0,179	1267	55,73	0,471
3080	115,14	0,292	1433	1028,81	0,287	1268	1130,06	0,402
3080	0,49	0,140	1461	48287977,26	0,336	1268	1190575,78	0,330
3081	255,82	0,309	1483	681,97	0,357	1270	34,27	0,329
3081	8,92	0,280	1487	140,19	0,323	1271	322282,87	0,350
3081	28,53	0,265	1495	4,23	0,410	1271	569414,93	0,343
3081	538,41	0,345	1507	184,63	0,275	1273	35,10	0,211
3081	0,56	0,637	1510	14828439,57	0,361	1274	276,53	0,317
3081	595,41	0,309	1519	266,84	0,350	1275	411974,31	0,358
3082	48,07	0,282	1531	243,41	0,422	1276	2227,58	0,447
3082	1,05	0,052	1531	67,68	0,371	1277	221,91	0,292
3082	434,20	0,238	1542	328,15	0,384	1277	203,38	0,250
3082	146,50	0,420	1548	5536077,34	0,372	1279	149403,69	0,373
3082	807,04	0,403	1552	55,10	0,594	1279	29210,10	0,344
3082	5355,81	0,385	1562	449,91	0,353	1280	70,40	0,573
3083	823,38	0,373	1563	8,99	0,468	1281	15786,52	0,402
3083	1941,04	0,737	1572	3701,87	0,385	1282	26,92	0,328
3083	1475,44	0,568	1576	2322285,51	0,376	1282	438,51	0,286
3084	0,70	0,534	1580	605,46	0,375	1283	21821,34	0,383
3085	96,99	0,232	1587	3,11	0,386	1283	424,31	0,287
3086	0,75	0,483	1588	3212,71	0,362	1284	17478,52	0,371
3086	110,81	0,310	1595	321,44	0,384	1284	2790,08	0,343
3087	0,21	0,532	1596	1085225,67	0,378	1285	27,86	0,420
3088	153,56	0,352	1601	4544,45	0,371	1285	18421,89	0,351
3089	0,03	0,750	1603	9,93	0,283	1285	29272,26	0,363
3090	214,79	0,374	1606	117,73	0,411	1289	131,87	0,351
3091	0,13	0,750	1609	450698,94	0,382	1290	79739,14	0,359
3092	266,25	0,407	1611	28,47	0,382	1290	8995,77	0,361
3093	3,88	0,416	1613	29,96	0,356	1293	420,19	0,370
3094	358,50	0,434	1614	564,58	0,371	1297	301,40	0,277
3094	1,00	0,475	1615	57559,34	0,385	1299	35486,05	0,381

3095	468,83	0,433	1616	132908,14	0,382	1304	410,81	0,269
3096	0,73	0,442	1617	3694,21	0,382	1311	24866,82	0,386
3097	583,31	0,424	1626	240012,84	0,381	1319	365,91	0,246
3097	0,69	0,562	1626	659074,40	0,381	1328	21849,30	0,372
3098	672,34	0,412	3078	0,07	0,741	1338	523,60	0,248
3098	73,75	0,690	3078	0,18	0,560	1349	25225,80	0,373
3099	540,26	0,686	3078	0,02	0,416	1361	1313,60	0,255
3099	147,22	0,678	3078	0,91	0,288	1373	51745,83	0,343
3099	684,59	0,462	3078	0,12	0,270	1385	2990,69	0,239
3100	8,91	0,700	3078	0,12	0,342	1397	1606367,60	0,253
3100	2274,04	0,423	3079	0,02	0,226	1398	227736673,19	0,233
3100	8,56	0,403	3079	8,55	0,288	1408	1892,44	0,197
3100	12964,60	0,685	3079	2,23	0,203	1419	163487,38	0,390
3101	173,35	0,726	3079	0,14	0,320	1423	825,85	0,508
3188	7285,02	0,437	3079	0,82	0,405	1424	799663,92	0,382
3188	4604,95	0,441	3079	39,18	0,295	1424	5143,33	0,359
			3079	2,38	0,286	1449	90309916,50	0,320
			3079	0,27	0,338	1473	493,63	0,286
			3079	0,24	0,279	1481	546,71	0,305
			3080	88,33	0,338	1491	8979,81	0,377
			3080	1,67	0,416	1495	32732780,86	0,352
			3080	1,24	0,334	1501	31,88	0,547
			3080	0,51	0,634	1512	17,02	0,739
			3080	234,75	0,349	1515	41,38	0,316
			3080	0,52	0,363	1523	735,34	0,333
			3080	547,53	0,326	1532	13024558,77	0,367
			3081	3,65	0,341	1533	14551,78	0,362
			3081	407,55	0,312	1543	29,35	0,569
			3081	414,95	0,327	1548	3,01	0,748
			3081	0,40	0,603	1552	673,35	0,297
			3081	872,30	0,320	1561	472058,46	0,376
			3081	23,85	0,367	1561	5454565,79	0,375
			3081	2,69	0,329	1569	279,29	0,300
			3082	555,61	0,320	1573	2,40	0,618
			3082	2,66	0,543	1577	4,30	0,726
			3082	2,09	0,443	1583	2864866,95	0,379
			3082	1260,10	0,371	1584	7148,11	0,375
			3082	1,27	0,249	1590	35,94	0,297
			3082	1244,40	0,335	1591	1,81	0,527
			3083	8971,19	0,366	1596	24492,50	0,384
			3083	15,40	0,521	1599	1453598,41	0,382
			3083	3578,84	0,748	1601	60,44	0,351
			3083	576,40	0,358	1605	38,85	0,322
			3084	1,06	0,329	1606	11655,31	0,393

1	2085	105 / 1	0.208	1600	681282.02	0 3 8 5
	3085	0.10	0,298	1610	157 31	0,385
	3086	206.64	0,200	1613	219.34	0,407
	3087	0.01	0,320	1613	1706.38	0,407
	3087	230.59	0,373	1615	4872.70	0,413
	3088	0.15	0,313	1615	186336.77	0,388
	3089	287.25	0,250	1617	151658.44	0,300
	3090	0.04	0,302	1617	42105.73	0,307
	3091	371.88	0,721	1626	700277.84	0,387
	3091	0.06	0,575	1626	937715 50	0,387
	3092	473.17	0,389	3078	0.07	0,250
	3093	0.62	0.419	3078	0.04	0.330
	3094	564.05	0.400	3078	0.18	0.347
	3094	0.31	0.632	3078	0.18	0.338
	3095	694.29	0.405	3078	1.45	0.298
	3096	1.33	0.416	3078	0.62	0.316
	3096	859.51	0.411	3079	0.00	0.708
	3097	0.87	0.469	3079	2.85	0.362
	3098	911.26	0.407	3079	8.65	0.301
	3098	1004.78	0.516	3079	0.31	0.315
	3098	480,95	0,526	3079	0,06	0.571
	3098	892,39	0,530	3079	6,91	0,400
	3099	1337,79	0,407	3079	31,71	0,303
	3099	0,69	0,683	3079	0,64	0,327
	3099	1582,53	0,384	3079	2,28	0,325
	3100	11,74	0,359	3079	15,18	0,428
	3100	2752,27	0,532	3079	57,16	0,307
	3100	100,49	0,747	3079	1,56	0,325
	3100	20158,08	0,670	3080	111,93	0,360
	3100	561,77	0,654	3080	3,84	0,360
	3188	10210,61	0,432	3080	0,01	0,277
	3188	8169,01	0,432	3080	105,97	0,349
				3080	267,10	0,339
				3080	0,00	0,714
				3080	650,44	0,331
				3081	0,87	0,322
				3081	1099,81	0,328
				3081	7,08	0,331
				3081	0,04	0,531
				3081	1068,89	0,320
				3081	247,15	0,343
				3081	2,08	0,323
				3082	1086,37	0,321
				3082	1,86	0,326

					3082	3,29	0,314
					3082	787,63	0,324
					3082	0,25	0,269
					3082	967,23	0,336
					3082	82,42	0,495
					3082	3,98	0,360
					3083	16828,63	0,354
					3083	17,39	0,383
					3083	14,63	0,748
					3083	4108,25	0,697
					3083	642,15	0,314
					3084	1,37	0,369
					3085	326,10	0,322
					3085	0,02	0,670
					3086	292,74	0,336
					3087	0,13	0,332
					3087	331,61	0,344
					3088	0,10	0,742
					3089	397,11	0,351
					3089	0,24	0,435
					3090	520,06	0,358
					3091	0,01	0,202
					3091	613,63	0,367
					3092	0,01	0,248
					3093	708,98	0,374
					3093	0,03	0,652
					3094	800,55	0,382
					3095	0,96	0,403
					3095	1027,74	0,384
					3096	4,83	0,412
					3096	1183,89	0,386
					3097	3,75	0,423
					3097	1269,83	0,385
					3098	0,57	0,404
					3098	266,33	0,447
					3098	2798,39	0,421
					3099	2865,52	0,435
					3099	19,02	0,443
				1	3099	2191,04	0,385
				1	3099	4,80	0,579
				1	3100	2845.99	0,364
				1	3100	29.61	0.601
	1			1	3100	6020.24	0.519
				1	3100	139,51	0,369
L	1	1	1	1		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1

			3100	30286,90	0,694
			3101	878,94	0,614
			3188	14246,53	0,422
			3188	13446,77	0,422