

**АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ  
ПОЛОСЫ  $V_4+V_7$  МОЛЕКУЛЫ CIS- $C_2H_2D_2$**

Ю.В. Чертавских

Научный руководитель: профессор, д.ф.-т.н. Е.С. Бехтерева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ch-yuliya28@mail.ru

**A HIGH RESOLUTION ANALYSIS OF VIBRATIONAL-ROTATIONAL BANDS OF  
CIS-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub>: THE  $V_4+V_7$  BAND**

Yu.V. Chertavskikh

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Behtereva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ch-yuliya28@mail.ru

***Annotation.**  $C_2H_2D_2$ -cis is an asymmetric top molecule with twelve different vibrational modes. Because of its symmetry ( $C_{2v}$ ), all vibrational states of the  $C_2H_2D_2$ -cis molecule are divided into 4 groups of the states of different symmetry. In the present study the  $v_4+v_7$  ( $B_1$ ) band of the  $C_2H_2D_2$ -cis is considered. The FTIR spectrum was recorded with a Bruker 120HR spectrometer in the Technological university of Braunschweig at room temperature with a pressure of 0.37 mbar, an absorption path length of 16 m and a spectral resolution of 0.0025  $cm^{-1}$ . Line strength of the  $v_4+v_7$  band are very weak. In spite of that, the 2024 transitions have been assigned (890 upper energy levels) with  $J^{max}=43$  and  $K_a^{max}=16$ . As the results of the fit of obtained values of ro-vibrational energy levels, a set of 16 parameters was determined which reproduced the initial energy levels with the experimental accuracy.*

Колебательно-вращательная спектроскопия является одним из важнейших разделов молекулярной спектроскопии высокого разрешения, которая в свою очередь является основным источником количественной информации о квантово-механических характеристиках объектов микромира. Колебательно-вращательные спектры поглощения высокого разрешения дают наиболее полную информацию о характере внутримолекулярных взаимодействий состояний и свойствах молекул. Определяемые из эксперимента параметры спектральных линий содержат информацию о важнейших структурных и динамических параметрах молекул таких как: структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал, электрический и магнитный моменты.

Анализ спектров позволяет определить систему уровней энергии молекулы, найти спектроскопические постоянные, из которых могут быть определены структурные параметры. Определив уровни энергии, можно получить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых постоянных, энергий диссоциаций и других величин, характеризующих структуру многоатомных молекул. Полученные данные о колебательно-вращательном движении молекул необходимы для решения различных задач астрофизики, атмосферной оптики, физики полупроводников и других научных и технических проблем.

В настоящее время исследование структуры и силового поля одной из важных молекул – молекулы этилена, проведено на высоком уровне. Это связано с тем, что за последние годы было исследовано много ИК спектров высокого разрешения этой молекулы и её изотопомеров. Однако изучение одной из изотопической модификации, такой как *cis*-d – этилен остается ограниченным.

В данной работе приводятся результаты высокоточного анализа колебательно-вращательного спектра *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> молекулы в спектральном диапазоне полосы  $\nu_4 + \nu_7$  (1750-1900 см<sup>-1</sup>). Спектр был зарегистрирован на спектрометре Bucker 120HR при комнатной температуре и давлении 0.37 мбар, эффективная длина поглощения составляла 16 м, спектральное разрешение прибора 0.0025 см<sup>-1</sup>.

Молекула *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> – является молекулой типа асимметричный волчок, имеет 12 нормальных колебаний и 4 неприводимых представления.[1] Полоса  $\nu_4 + \nu_7$  (Рис. 1) имеет симметрию В<sub>1</sub> и принадлежит к а-типу полос. Правила отбора для данного типа:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ,  $\Delta K_a = \pm 1$ ,  $\Delta K_c = 0$ . [2]

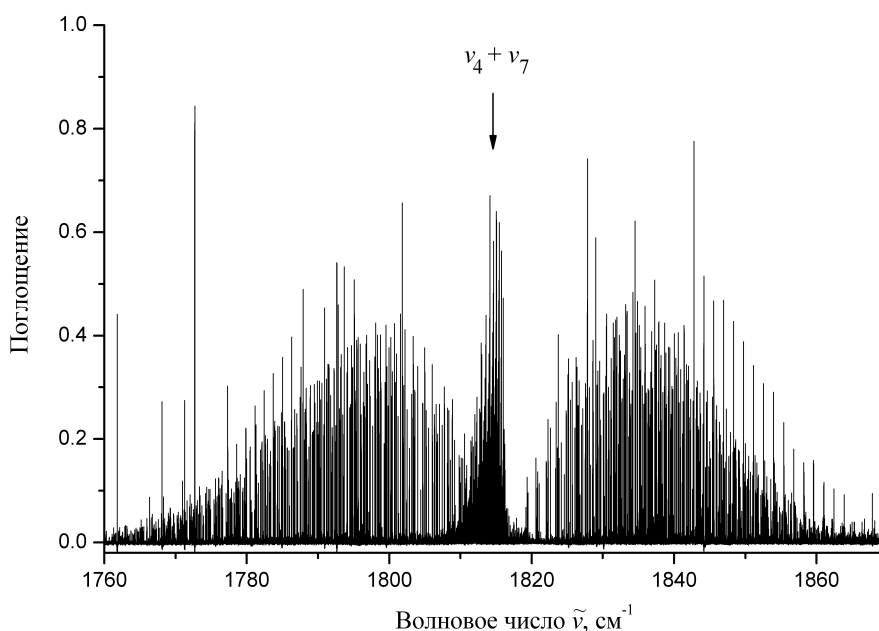


Рис. 1. Спектр поглощения *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> в районе полосы  $\nu_4 + \nu_7$

Для описания состояния квантовой системы, необходимо знать решение уравнения Шрёдингера. Знание решений уравнения Шредингера позволяет провести всестороннее исследование молекулы как квантового объекта. Действительно, собственные значения гамильтониана, получающиеся из решения уравнения Шредингера, - это не что иное, как возможные энергии, которыми может обладать рассматриваемая квантовая система. В настоящее время решить полное электронно-колебательно-вращательное уравнение Шредингера для многоатомной молекулы не представляется возможным. Поэтому при решении подобных задач применяют различные приближенные методы построения так называемого эффективного гамильтониана. Для анализа полученных из эксперимента данных, мной была использована модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана, которая получена на основе использования свойств симметрии молекулы и с использованием теории неприводимых тензорных операторов.[3]

В качестве первого шага была выполнена интерпретация спектра полосы  $\nu_4+\nu_7$  молекулы  $C_2H_4$ . Спектр исследован с помощью метода комбинационных разностей. В результате было определено 2024 перехода с максимальным значением квантовых чисел  $J^{\max}=43$  и  $K_a^{\max}=16$ . [4-6] На основе полученных данных определили колебательно-вращательные энергии верхнего колебательного состояния. Общее количество определенных верхних энергетических уровней – 890 (Табл. 1)

На основе полученных колебательно–вращательных энергий была решена обратная спектроскопическая задача и определены параметры эффективного гамильтониана для возбужденных состояний, которые позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением  $0,0003 \text{ см}^{-1}$ , что в точности соответствует экспериментальной погрешности.

Таблица 1

Фрагмент определенных колебательно-вращательных энергий верхнего состояния для полосы  $\nu_4+\nu_7$

J	$K_a$	$K_c$	E, $\text{см}^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}$
10	2	8	1912,37560	12
11	2	9	1929,84653	5
12	2	10	1948,91468	8
13	2	11	1969,55557	10
16	4	12	2065,06733	9
17	4	13	2091,48126	10
18	4	14	2119,56775	9
8	6	2	1962,05504	5
9	6	3	1975,72949	3
10	6	4	1990,92974	4
11	6	5	2007,65798	4
12	6	6	2025,91635	6
13	10	3	2207,17022	8

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watson. J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric – top molecules. - J. Chem. Phys. – 1967. –Т. 46 – С.1935-1949.
2. Макушкин Ю.С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул /Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников, А.Е. Чеглоков . - Томск : Изд-во Том. Ун-та, 1990.-224с.
3. Ландау Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1989. – С. 71-74.
4. F. Hegelund, F.M. Nicolaisen, J. Mol. Spectrosc. – 1987. – 126, С. 32-57.
5. L. Goh, T.L. Tan, P.P. Ong, H.H. Teo, Chem. Phys. Let. – 2000. – 325, С. 584-588.
6. T.L. Tan, M.G. Gabona, J. Mol. Spectrosc. – 2012. – 275. С. 5-8.