

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА  
ПОЛОСЫ  $\nu_7$  МОЛЕКУЛЫ  $C_2D_4$

Фанцэ Чжан

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Улеников  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [1946529618@qq.com](mailto:1946529618@qq.com)

STUDY OF RO-VIBRATIONAL FINE STRUCTURE OF  $\nu_7$  BAND OF  $C_2D_4$  MOLECULE.

Fangce Zhang

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [1946529618@qq.com](mailto:1946529618@qq.com)

***Annotation.** We present here the result of high accurate ro-vibrational analysis of the deuterated ethylene molecule in the region of 620–850  $cm^{-1}$ . The infrared spectrum of the  $\nu_7$  fundamental band of the  $C_2D_4$  molecule was recorded in Fourier Transform spectrometer Bruker-120 HR with a resolution of 0,002  $cm^{-1}$ .*

Высокий уровень развития колебательно-вращательной спектроскопии молекул позволяет адекватно описывать полученную экспериментальную информацию и предсказывать свойства спектров молекул в других, отличных от исходных, спектральных диапазонах. Колебательно-вращательные спектры высокого разрешения дают наиболее полную и надежную информацию о характере внутримолекулярных взаимодействий, состояниях и свойствах молекул. Анализ спектров позволяет определить систему уровней энергии молекулы и найти спектроскопические постоянные. Зная уровни энергии, можно определить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых постоянных, энергий диссоциации и других величин, характеризующих свойства многоатомных молекул.

Идентификация спектра объясняет происхождение каждой линии спектра, то есть, указывает между какими состояниями происходит переход, соответствующий данной линии. Таким образом, регистрируя и анализируя спектры молекул, можно получить информацию об ее энергетических уровнях. Положение уровней, в свою очередь, определяется физическими свойствами молекул. Таким образом, целью данной работы являлся анализ полосы  $\nu_7$  молекулы  $C_2D_4$  и определение спектроскопических постоянных гамильтониана, описывающего вращательную структуру исследуемой полосы.

Знание спектроскопических свойств молекулы этилена является важным для многочисленных задач физической химии (кинематики химических реакций, определении внутримолекулярных потенциальных функций различных органических молекул), астрофизики (он был найден в атмосферах планет-гигантов), атмосферной оптики (он участвует в процессах генерации озона) и многих других областей науки. В частности, этилен играет чрезвычайно важную роль в промышленности, а также является фитогормоном. Этилен – самое производимое органическое соединение в мире.

В данной работе проводится исследование колебательно-вращательного спектра молекулы  $C_2D_4$  в спектральном диапазоне от 620–850  $cm^{-1}$ .

Молекула  $C_2D_4$  является молекулой типа асимметричного волчка, группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии  $D_{2h}$  [1]. Эта группа имеет восемь неприводимых представлений. В данной молекуле возможны переходы только трех типов: с основного колебательного состояния (симметрия  $A_g$ ) на колебательные состояния симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  или  $B_{3u}$ . Переходы в верхние колебательные состояния  $A_u$ -типа запрещены симметрией и могут проявляться в спектре только из-за резонансов типа Ферми и Кориолиса [2].

Выделяют следующие типы полос:

- $B_{1u} \leftarrow A_g$  это полосы с-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $K_a$  – нечетные,  $K_c$  – четные
- $B_{2u} \leftarrow A_g$  это полосы b-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $K_a$  – четные,  $K_c$  – четные
- $B_{3u} \leftarrow A_g$  это полосы a-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $K_a$  – четные,  $K_c$  – нечетные.

Из вышесказанного следует, что исследуемая полоса  $\nu_7$  является полосой с-типа.

Экспериментальные спектры высокого разрешения были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга, Германия, на Фурье спектрометре Bruker-120 HR при температуре 300 К с разрешением  $0,002 \text{ см}^{-1}$  при разных давлениях 0,08 мбар и 1,5 мбар и эффективной длине пути поглощения 4 метра. В силу чрезвычайной слабости исследуемой полосы поглощения, спектр регистрировался в течение 54 часов. Полученный в результате экспериментальной регистрации спектр полосы  $\nu_7$  показан на Рис. 1.

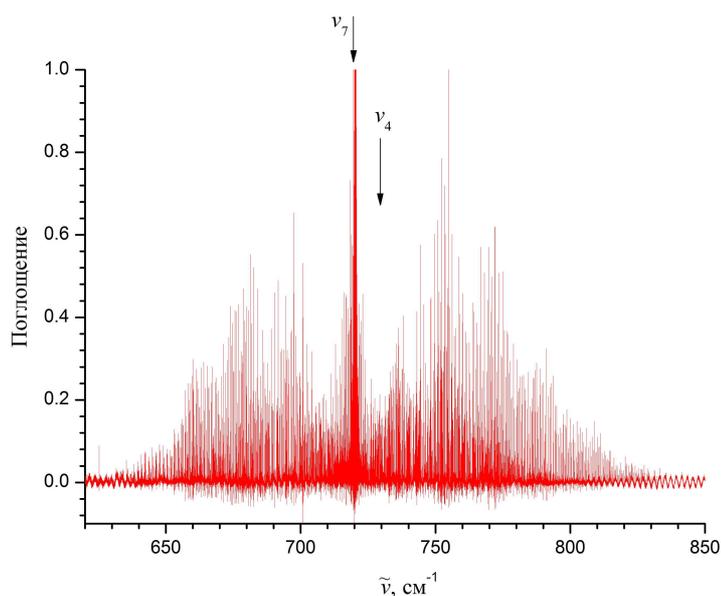


Рис. 1. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $620-850 \text{ см}^{-1}$

Для анализа экспериментальных данных была использована модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана, полученная на основе использования свойств симметрии. Данная модель гамильтониана учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид [3]:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{\nu, \tilde{\nu}} |\nu\rangle \langle \tilde{\nu} | H^{v\tilde{\nu}}$$

Диагональные блоки гамильтониана в данном выражении, описывающие вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний, имеют вид оператора Уотсона [4]:

$$\begin{aligned}
 H^{v\nu} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J_{xy}^2 \\
 & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^2 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
 & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 \\
 & + [h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4, J_{xy}^2]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + \dots,
 \end{aligned}$$

где  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ,  $[A, B]_+ = AB + BA$  и  $J_a$  - компоненты углового момента в системе координат связанной с молекулой;  $A^v, B^v, C^v$  - эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями ( $\nu$ );  $E$  - центр полосы;  $\Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v, \dots$  - параметры центробежного искажения различного порядка.

В результате анализа спектра, который проводился методом комбинационных разностей, нами было проинтерпретировано 577 линий поглощения полосы  $\nu_7$ , из которых были определены 206 колебательно-вращательных энергий состояния ( $\nu_7=1$ ). В качестве иллюстрации в Таблице 1 приведена небольшая часть полученных результатов.

Таблица 1

Фрагмент списка величин энергетических уровней, определённых в результате исследования спектра поглощения  $\nu_7$  молекулы  $C_2D_4$  ( $\text{в см}^{-1}$ )

J	Ka	Kc	E	N	$\Delta \times 10^{-4}$	J	Ka	Kc	E	N	$\Delta \times 10^{-4}$
1	0	1	721,0661	2	4	3	1	3	728,86416	2	1
1	1	1	722,80036	2	3	3	1	2	729,8624	3	2
1	1	0	722,97365	2	2	3	2	2	734,84251	3	1
2	0	2	723,64719	2	1	3	2	1	734,89858	3	0
2	1	2	725,2325	2	6	3	3	1	743,96469	3	1
2	1	1	725,73228	3	0	3	3	0	743,96514	2	2
2	2	1	730,95515	3	1	4	0	4	732,5628	2	1
2	2	0	730,96622	2	2	4	1	4	733,69344	2	2
3	0	3	727,4898	3	1	4	1	3	735,35497	3	1

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. - Ч. 1 - С. 248.
2. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. -М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. - 647 с.
3. 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. - Ч. 2 - С. 234.
4. Watson. J.K.G. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // Mol. Phys. - 1968. -15 - С.479-490.