

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ H_2S В
ПОЛОСЕ ν_2 : АНАЛИЗ ПОЛОЖЕНИЯ ЛИНИЙ, ИНТЕНСИВНОСТИ, ПОЛУШИРИНЫП.А. Глушков

Научный руководитель: О.Н. Улеников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: pag14@tpu.ruSTUDY OF THE RO-VIBRATIONAL STRUCTURE OF H_2S MOLECULES IN THE BAND ν_2 :
ANALYSIS OF LINE POSITIONS, INTENSITIES AND HALF-WIDTHSA.G.Ziatkova

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

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

E-mail: pag14@tpu.ru

Abstract. Spectroscopic study of hydrogen sulfide is important, both for replenishing databases used in astrophysics and for fundamental knowledge about the molecule: predictions of its physic-chemical properties. A study of the H_2S molecule in the ν_2 region was carried out, analysis of line positions, intensities and half-width.

Цель работы: исследование количественных характеристик линий колебательно-вращательного спектра поглощения полосы ν_2 и решение обратных спектроскопических задач для молекулы H_2S .

Задачи, поставленные для достижения цели:

1. Выполнить интерпретацию спектра высокого разрешения молекулы H_2S , полосы ν_2 (диапазон $650 - 2200 \text{ см}^{-1}$);
2. Определить количественные значения коэффициентов поглощения для колебательно-вращательных переходов в полосе ν_2 .
3. Решить обратную спектроскопическую задачу и определить параметры эффективного гамильтониана для колебательного состояния (010).
4. Определить параметры эффективного дипольного момента для полосы ν_2 .

Материалы и методы. Экспериментальные спектры молекулы H_2S были зарегистрированы в техническом университете Брауншвейга, Германия, на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker-125 HR. Экспериментальные условия представлены в таблице 1.

Таблица 1

Экспериментальные условия регистрации спектров молекулы H_2S .

Спектр	Диапазон, см^{-1}	Давление, мбар	Длина пути, м	Разрешение, см^{-1}	Число сканов	Температура, К
I	600-5000	2,0	4	0,003	1210	300
II	600-2200	1,5	163	0,0016	330	300
III	600-2200	4,5	163	0,003	1960	300

Методом, позволяющим выполнить интерпретацию спектра, является метод комбинационных разностей (GSCD). Основу метода составляет правило разностей частот переходов на возбужденный уровень колебательно-вращательного состояния. Полученные таким образом разности должны с

точностью, определяющей положение линии в исследуемом спектре, совпадать с разностями соответствующих уровней в основном состоянии см. рис.2. Нами было использовано основное состояние для молекулы H_2S из работы [4]. Всего более 800 переходов были отнесены к полосе ν_2 . Это позволило определить 182 колебательно-вращательные энергии состояния (010) со значениями $J^{\max}=25$ $K_a^{\max}=15$. Полученные уровни были вовлечены в обратную спектроскопическую задачу с использованием модели эффективного гамильтониана Уотсона (см., например, [1-3]).

Модель эффективного вращательного оператора. Объектом исследования в данной работе является спектр молекулы сероводорода H_2S , группа молекулярной симметрии которой изоморфна точечной группе C_{2v} . Это легкая молекула типа ассимметричного волчка, у которой три вращательные постоянные существенно различны, что позволяет использовать эффективный вращательный гамильтониан в A редукции и I' представлении, которому соответствует система координатных осей на рис. 3, обозначенных штрихами.

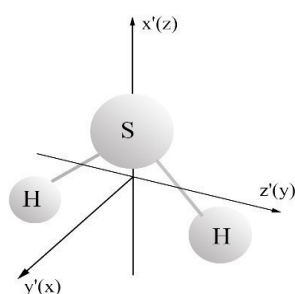


Рис. 3. Молекула сероводорода H_2S в системе молекулярно-фиксированных осей. Оси, обозначенные штрихами, соответствуют I' представлению

Эффективный гамильтониан Уотсона имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H^{v\nu} = E^v + & \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J_{xy}^2 - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^2 \\
 - \delta_K^v [& J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4, J_{xy}^2]_+ \\
 + L_K^v J_z^8 & + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J_z^8 + [J_K^v J_z^6 + J_{KJ}^v J_z^4 J^2 + J_{JK}^v J_z^2 J^4 + J_J^v J^6, J_{xy}^2]_+ \\
 + P_K^v J_z^{10} & + P_{KKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JK}^v J_z^4 J^6 + S_K^v J_z^{12} + S_{KKJ}^v J_z^{10} J^2 + \dots, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где J_α [$\alpha=x,y,z$]- компоненты углового момента в системе координат, связанной с молекулой;

A^v, B^v, C^v - эффективные вращательные постоянные: связанные с колебательными состояниями (ν);

E – центр полосы: $\Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v$ и т.д. - параметры центробежного искажения разного порядка малости.

Вариационная процедура, позволяющая определить спектроскопические параметры, приведенные в таблице 2, основана на методе наименьших квадратов.

В решение обратной спектроскопической задачи были вовлечены 182 уровня энергии. Число варьируемых параметров составило 21. Полученные параметры с 1σ -доверительными интервалами приведены в таблице 2. Параметры центробежного искажения более высоких порядков были фиксированы значениям из работы [1]. Среднеквадратичное воспроизведение составило $d_{rms}=0,00019\text{см}^{-1}$.

Таблица 2

Параметры эффективного гамильтониана состояния (010) молекулы H₂S

Параметр	Значение, см ⁻¹	Параметр	Значение, см ⁻¹	Параметр	Значение, см ⁻¹
E	1182.576355(70)	$H_K \times 10^5$	0.2486(24)	$L_{KJJ} \times 10^8$	0.1490(22)
A	10.722067(17)	$H_{KJ} \times 10^5$	0.1051(17)	$L_J \times 10^8$	0.021621(25)
B	9.224454(11)	$H_{JK} \times 10^5$	-0.18331(66)	$\delta_K \times 10^3$	-0.01761(19)
C	4.6688479(43)	$H_J \times 10^5$	0.037502(75)	$\delta_J \times 10^3$	0.347358(64)
$\Delta_K \times 10^2$	0.45540(11)	$L_K \times 10^8$	-0.912(21)	$h_K \times 10^6$	2.1523(23)
$\Delta_{KJ} \times 10^2$	-0.273286(57)	$L_{KKJ} \times 10^8$	1.300(24)	$h_{KJ} \times 10^6$	-0.6050(16)
$\Delta_J \times 10^2$	0.075613(13)	$L_{KJ} \times 10^8$	-0.698(11)	$h_J \times 10^6$	0.18721(38)

Исследование интенсивностей. Количественное определение коэффициентов поглощения выполнялось на основе использования Хартманн-Гран контура [5]. Модель эффективного оператора дипольного момента была взята из работы [6].

Таблица 3

Параметры дипольного момента для полосы ν_2 молекулы H₂S. Единицы измерения - Дебай (D)

Параметр	Значение, D	Параметр	Значение, D
$\mu_1 \times 10$	0,32944(14)	$\mu_4 \times 10^2$	0,3544(57)
$\mu_2 \times 10^4$	0,139(30)	$\mu_6 \times 10^4$	0,344(48)

Среднеквадратичное отклонение для интенсивностей 150 линий при описании 4 параметрами составило 4,2%.

Заключение. В работе проведено исследование спектральных характеристик колебательно-вращательной полосы поглощения ν_2 молекулы H₂S. Решены обратные спектроскопические задачи для энергетических характеристик и дипольного момента. Полученная информация может быть использована для пополнения спектроскопических баз данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.N. Ulenikov, A.B. Malikova, High Resolution Vibrational-Rotational Spectrum of H₂S in the Region of the ν_2 Fundamental Band // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1996. – № 176. – С. 229–235.
2. O.N. Ulenikov, A.-W. Liu, E.S. Bekhtereva, O.V. Gromova, L.-Y. Hao, and S.-M. Hu, On the study of high-resolution rovibrational spectrum of H₂S in the region of 7300-7900cm⁻¹// Journal of Molecular Spectroscopy. – 2004. – № 226. – С. 57–70
3. O.N. Ulenikov, G.A. Onopenko, M. Koivusaari, S. Alanko and R. Anttila, High Resolution Fourier Transform Spectrum of H₂S in the 3300-4080 cm⁻¹ Region// Journal of Molecular Spectroscopy. – 1996. – № 176. – С. 236–250
4. J.-M. Flaud, C.Camy-Peyret, J.W.C. Johns, The far-infrared spectrum of hydrogen sulfide. The (000) constants of H₂³²S, H₂³³S, and H₂³⁴S// Can. J. Phys. – 1983. - № 61. – С. 1462–1473.
5. J. Tennyson, P. F. Bernath, et al, Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report)// Pure Appl. Chem.-2014. - № 86(12). – С.1931–1943.
6. J. M. Flaud , C.Camy-Peyret, Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules application to the $2\nu_2-\nu_2$, ν_1 , and ν_3 Bands of H₂¹⁶O // J. Molec. Spectrosc. – 1975. - № 55. – С. 278–310.