

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ
В ПОЛОСЕ ν_2 МОЛЕКУЛЫ $^{34}\text{SO}_2$

А.Г. Зяткова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: zyatkova@tpu.ru

DEVELOPMENT OF THE ALGORITHM AND INVESTIGATION RESEARCH
IN THE BAND ν_2 IN THE $^{34}\text{SO}_2$ MOLECULE

A.G. Ziatkova

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

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

E-mail: zyatkova@tpu.ru

***Abstract.** As a result of the analysis in the experimental spectrum more than 3000 lines belonging to the ν_2 band have been identified and confirmed by the presence of combination differences. On this basis 1500 values of vibrational-rotational energies of state (010) with $J_{\max} = 60$, $K_{\max} = 19$ were determined. In addition to this, on base on the processing of experimental data using the Hartman-Tran profile, the intensities of about 700 individual lines have been determined the first time. Including, the theoretical formulas obtained have been evaluated.*

Введение. Выполненное исследование посвящено исследованию количественных характеристик спектра молекулы $^{34}\text{SO}_2$, полосы ν_2 . Информация о спектрах двуокиси серы и её различных изотопологов является необходимой и значимой во многих как чисто научных, так и прикладных задачах. Исследуемая молекула является одним из наиболее важных компонентов в изучении атмосферы и биосферы Земли, а также атмосферы Венеры, где концентрация диоксида серы в миллионы раз выше, чем в земной атмосфере. В земной атмосфере диоксид серы является естественной составляющей, происходящей из вулканической эмиссии, а также является антропогенным загрязнителем, который оказывает влияние на химические процессы, происходящие в атмосфере. Вследствие вышесказанного в течение многих лет интенсивно выполнялись лабораторные и теоретические исследования для лучшего понимания колебательно-вращательной структуры различных изотопологов двуокиси серы, в том числе и в нашей лаборатории. Для более полного понимания сути процессов происходящих в молекулах необходимо иметь не только информацию о положениях линий, параметрах гамильтониана, но и о таких характеристиках спектральных линий как интенсивности. Как известно, интенсивность - это функция концентрации, давления, температуры и т. д. Знание интенсивностей спектральных линий, позволяет анализировать параметры среды косвенным путем. Перечисленные выше моменты позволяют говорить о важности и **актуальности** анализа спектров высокого разрешения молекулы $^{34}\text{SO}_2$, и извлечения из них высокоточной количественной информации.

Анализ спектра высокого разрешения полосы ν_2 молекулы $^{34}\text{SO}_2$. Молекула $^{34}\text{SO}_2$ является асимметричным волчком со значением параметра асимметрии $\kappa=(2B-A-C)/(A-C) \approx -0.948$. Длина связи S=O равна 1.43 Å, а равновесный угол O=S=O равен 119°. Группа симметрии молекулы $^{34}\text{SO}_2$ изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} . В молекуле возможны 3 нормальных колебания: q_1 , q_2 и q_3 (см., например, [1]). При операциях симметрии колебания q_1 (валентное симметричное колебание связи S=O) и q_2 (деформационное симметричное колебание связи O=S=O) преобразуются по неприводимому представлению A_1 . В свою очередь, колебание q_3 (валентное асимметричное колебание связи S=O) обладает симметрией B_1 . Как следствие, в спектрах данной молекулы допускаются два типа полос поглощения: параллельный (или A_1), который соответствует переходу $(\nu_{A_1}) \leftarrow (\nu_{gr})$ и перпендикулярный (или B_1), который обозначает колебательный переход $(\nu_{B_1}) \leftarrow (\nu_{gr})$. Правила отбора для «разрешенных» переходов имеют вид:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 1; \Delta K_c = \pm 1 - \text{параллельная полоса} \quad (1)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 0; \Delta K_c = \pm 1 - \text{перпендикулярная полоса} \quad (2)$$

Для описания изолированного состояния молекул асимметричного волчка в спектроскопии используют оператор Гамильтона в виде оператора Уотсона в A -редукции и I' представлении, который имеет вид (см., [2]):

$$\begin{aligned} H^v = E^v + & \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 - \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + \\ & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

где $A^v, B^v, C^v, \Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v$ - вращательные параметры и параметры центробежного искажения; E^v - центр полосы, оператор $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2, [A, B]_+ = AB + BA$.

Анализ спектра высокого разрешения был выполнен на основе метода комбинационных разностей основного состояния. Полоса ν_2 относится к параллельному типу полосы, так как обладает симметрией A_1 . Центр полосы - 513.5389 cm^{-1} .

Методы исследования интенсивностей спектральных линий. Следующим шагом настоящей работы было определение интенсивностей отдельных линий. Известно [1], что интенсивность колебательно-вращательной линии определяется из соотношения:

$$S_\nu = \frac{8\pi^3 \nu}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - e^{-\frac{hc\nu}{kT}} \right] N \frac{g_A}{Z(T)} e^{-\frac{E_A}{kT}} R_A^B, \quad (4)$$

где, $\nu = (E_B - E_A)/hc$ - волновое число перехода, E_A и E_B - колебательно-вращательные энергии нижнего и верхнего состояний; g_A - статистический вес для ядерного спина; $Z(T)$ - статистическая сумма. Значение $R_A^B = \left| \langle A | \mu_z' | B \rangle \right|^2$ - квадрат матричного элемента, так называемого оператора эффективного дипольного момента:

$$\mu_z' = G^+ \mu_z G = G^+ \left[\sum_\alpha k_{z\alpha} \left(\mu_\alpha^e + \sum_\lambda \mu_\alpha^{\lambda} q_\lambda + \sum_{\lambda, \nu \geq \lambda} \mu_\alpha^{\lambda\nu} q_\lambda q_\nu + \dots \right) \right] G, \quad (5)$$

где $|A\rangle$ и $|B\rangle$ - функции нижнего и верхнего колебательно-вращательных состояний. В уравнении (5) μ_z - это z- компонента реального дипольного момента в пространственно-фиксированной системе координат. G – унитарный оператор; $k_{z\alpha}$ - элемент матрицы направляющих косинусов; μ_α^e , μ_α^λ , $\mu_\alpha^{\lambda\nu}$ - параметры дипольного момента, q_λ, q_ν - нормальные координаты. Существует два пути нахождения матричного элемента от дипольного момента. Первый метод основывается на принципе подгонки параметров математической модели к экспериментальным значениям, извлеченных из спектра. Этот способ сопряжен с необходимостью использовать огромные массивы экспериментальных данных. Второй способ включает в себя получение в аналитическом виде параметров математической модели, не требующие знание экспериментальной информации. Основываясь на сказанном, целью данного исследования является подтвердить корректность теоретических формул с помощью высокоточной экспериментальной информации.

Результаты. В результате анализа удалось идентифицировать в экспериментальном спектре более 3000 линий, относящихся к полосе ν_2 и подтвержденных наличием комбинационных разностей. На этой основе были определены 1500 значений колебательно-вращательных энергий состояния (010) с $J^{\text{макс.}}=60$, $K_a^{\text{макс.}}=19$. В том числе, на основе обработки экспериментальных данных с использованием профиля Хартмана-Трана, впервые были определены интенсивности около 700 отдельных линий. В дополнение к этому проведена оценка полученных теоретических формул.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантом РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00116 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 bands of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. – 1975. – V. 55. – P. 278–310.
2. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. – М. Издательство Томского Университета, 1990. – 224 с.