

**АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
ПОЛОСЫ ν_{10} МОЛЕКУЛЫ C_2D_4 В ДИАПАЗОНЕ 450-750 CM^{-1}**

М.А. Меркулова

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. Е.С. Бехтерева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mam36@tpu.ru

**ANALYSIS OF HIGH-RESOLUTION SPECTRA OF THE ν_{10} BAND OF C_2D_4 MOLECULE
IN 450-750 CM^{-1} RANGE**

M.A. Merkulova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E. S. Bekhtereva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mam36@tpu.ru

***Abstract.** For the first time, high-accurate Fourier-transform infrared spectra of the C_2D_4 molecule were recorded and analyzed in the region of 450-750 cm^{-1} where P-branch of the ν_{10} band is located.*

Введение. Молекула этилена является одним из наиболее распространенных объектов в природе и, следовательно, интенсивно исследовалась в лабораторных условиях. Вместе с тем, для многих как чисто академических, так и прикладных задач, возникает необходимость иметь информацию не только об основном изотопологе, C_2H_4 , но и о других его модификациях. Большая часть изотопических модификаций молекулы этилена ранее не исследовалась или была исследована недостаточно, для некоторых из них объектами изучения были только некоторые сильные фундаментальные полосы [1].

Анализ спектров позволяет определить систему уровней энергии молекулы, найти спектроскопические параметры, из которых могут быть определены структурные характеристики и др. Определив уровни энергии, можно получить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых параметров, энергий диссоциации и других величин, характеризующих многоатомную молекулу [2]. В связи с вышесказанным, целью работы является анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения полосы ν_{10} молекулы этилена C_2D_4 .

Краткие сведения о молекуле C_2D_4 . Равновесная конфигурация молекулы представлена на рисунке 1, где угол между связями $\alpha = 121^\circ$. Этилен, C_2D_4 , это молекула типа ассиметричного волчка, группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии D_{2h} . Центр исследуемой полосы ν_{10} составляет 597,99023 cm^{-1} .

Для того чтобы описать состояние квантовой системы данной молекулы, необходимо знать решение уравнения Шредингера. Знание решений позволяет провести всестороннее исследование молекулы как квантового объекта. Собственные значения гамильтониана, получающиеся из решения уравнения Шредингера, это не что иное, как возможные энергии, которыми может обладать квантовая система. Определение собственных значений гамильтониана заключается в построении его матрицы на полном ортогональном наборе функций с последующей диагонализацией. Знание собственных функций

позволяет определить вероятность переходов, рассчитать средние значения физических величин, характеризующих молекулу и т.д.

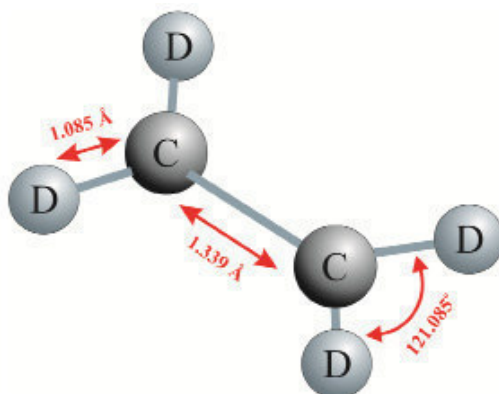


Рис. 1. Равновесная конфигурация молекулы

При решении электронно-колебательно-вращательного уравнения Шредингера для многоатомной молекулы применяют приближенный метод построения так называемого эффективного гамильтониана. Теоретический анализ полосы должен быть выполнен с помощью модели данного гамильтониана, которая учитывает резонансные взаимодействия между колебательными состояниями [3]. Таким образом, диагональные блоки гамильтониана представляются в виде (1) [4].

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

Что касается недиагональных блоков, то исходя из соображений симметрии, можно показать, что три оператора, описывающие Кориолисово взаимодействие (резонанс между состояниями разной симметрии), должны быть записаны в следующей форме:

$$\begin{aligned}
 H_{v,\tilde{v}} (v \neq \tilde{v}) = & {}^{v\tilde{v}}F_0 + {}^{v\tilde{v}}F_K J_z^2 + {}^{v\tilde{v}}F_J J^2 + \dots + {}^{v\tilde{v}}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) \\
 & + {}^{v\tilde{v}}F_{Kxy} \{ J_z^2, (J_x^2 - J_y^2) \}_+ + 2 {}^{v\tilde{v}}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots
 \end{aligned} \quad (2)$$

1. *A* – тип Кориолиса между состояниями ($v_{10} = 1, B_{2u}$) и ($v_7 = 1, B_{1u}$)

$$\begin{aligned}
 H_{v,\tilde{v}} = & iJ_z H_{v\tilde{v}}^{(1)} + [J_x, J_y] H_{v\tilde{v}}^{(2)} + H_{v\tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_y] \\
 & + [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)] H_{v\tilde{v}}^{(3)} + H_{v\tilde{v}}^{(3)} [iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)] + \dots,
 \end{aligned} \quad (3)$$

2. *B* – тип Кориолиса между состояниями ($v_{10} = 1, B_u$) и ($v_4 = 1, A_u$):

$$H_{v,\tilde{\nu}} = iJ_x H_{v\tilde{\nu}}^{(1)} + H_{v\tilde{\nu}}^{(1)} iJ_y + [J_y, J_z] H_{v\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{v\tilde{\nu}}^{(2)} [J_y, J_z] + [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)] H_{v\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{v\tilde{\nu}}^{(3)} [iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)] + \dots, \quad (4)$$

3. C – тип Кориолиса между состояниями ($\nu_{10} = 1, B_{2u}$) и ($\nu_{12} = 1, B_{3u}$):

$$H_{v,\tilde{\nu}} = iJ_y H_{v\tilde{\nu}}^{(1)} + H_{v\tilde{\nu}}^{(1)} iJ_x + [J_x, J_z] H_{v\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{v\tilde{\nu}}^{(2)} [J_x, J_z] + [iJ_y, (J_x^2 - J_z^2)] H_{v\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{v\tilde{\nu}}^{(3)} [iJ_y, (J_x^2 - J_z^2)] + \dots, \quad (5)$$

В нашей работе был зарегистрирован и проанализирован высокоточный Фурье-спектр молекулы C_2D_4 . Спектр был зарегистрирован на инфракрасном спектрометре Bruker IFS 120. Спектр был записан при следующих экспериментальных условиях: давление образца – 800 Па; оптическая длина пути – 16 м; количество сканирований – 80 (рис. 2).

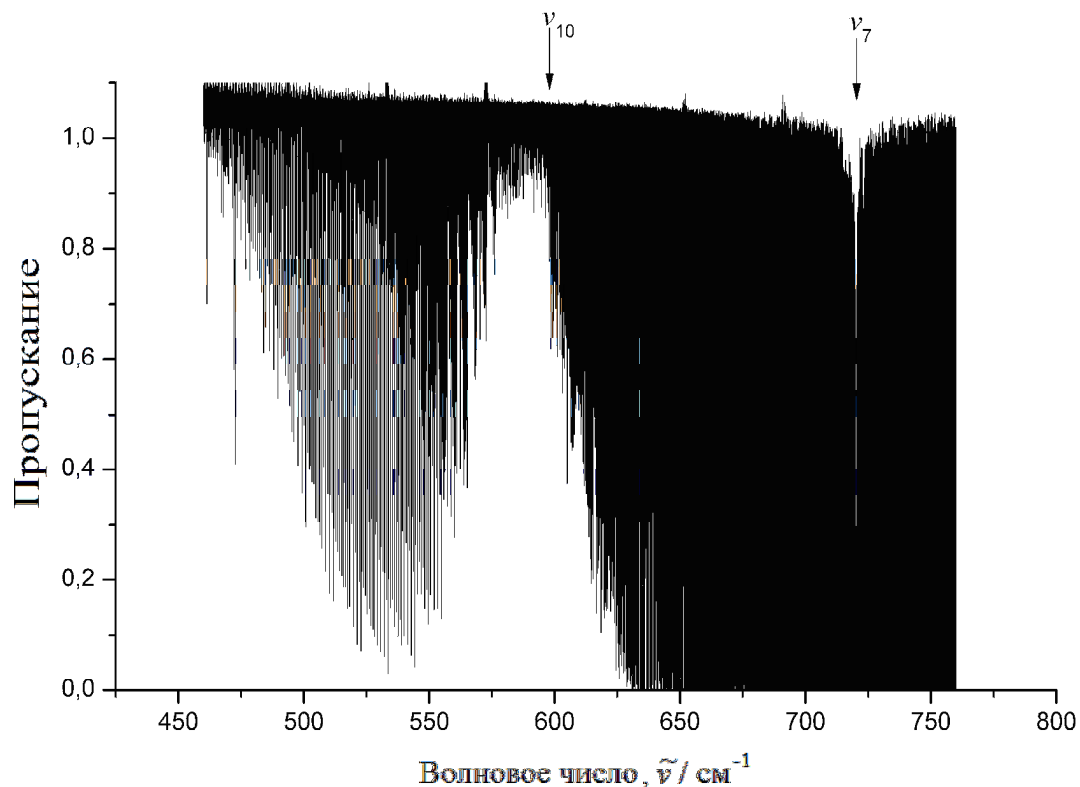


Рис. 2. Спектр молекулы C_2D_4 в диапазоне 350-800 $см^{-1}$

Результаты анализа спектра. Исследуемая полоса ν_{10} является полосой B – типа и имеет следующие правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$. Информация об энергетических уровнях основного колебательного состояния была получена из работы [5]. В результате работы был проинтерпретирован спектр молекулы C_2D_4 в районе P-ветки полосы ν_{10} . Максимальное значение квантового числа $J = 40$ и максимальное значение квантового числа $K_a = 23$. Для анализа экспериментальных данных была использована модель эффективного оператора в виде (1) - (5). В качестве иллюстрации часть найденных переходов представлена в таблице 1.

Таблица 1

Электронные переходы в молекуле этилена

Верхние J K _a K _c	Нижние J' K' _a ' K' _c '	Положение линии, см ⁻¹	Пропускание, %	Верхний эн-ий уровень, см ⁻¹
6 6 1	7 7 0	560.02991	27.6	684.16617
7 6 2	8 7 1	558.62784	31.5	693.18602
8 6 3	9 7 2	557.21147	33.2	703.50038
9 6 4	10 7 3	555.78107	34.5	715.11168
10 6 5	11 5 6	597.08020	98.3	728.02309
11 6 6	12 7 5	552.87949	38.3	742.23624
12 6 7	13 7 6	551.40918	40.8	757.75593
	13 5 8	593.96500	95.5	757.75648
13 6 8	14 7 7	549.92634	42.4	774.58518
	14 5 9	592.34228	95.1	774.58569
14 6 9	15 7 8	548.43121	67.3	792.72772
	15 5 10	590.66393	96.3	792.72845
15 6 10	16 7 9	546.92475	71.8	812.18831
	16 5 11	588.91648	97.1	812.18893
16 6 11	17 7 10	545.40674	74.9	832.97090
	17 5 12	587.08214	97.2	832.97149
17 6 12	18 7 11	543.87707	76.4	855.08001
	18 5 13	585.13905	98.3	855.08074
18 6 13	19 7 12	542.33485	77.9	878.51995
19 6 14	20 7 13	540.77803	80.1	903.29461
20 6 15	21 7 14	539.20289	83.2	929.40720

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T.L.Tan, M.G. Gabona, G.B.Lebtron. The ν_{12} band of C_2D_4 . J Mol spectrosc 2011; 266:113–5.
2. Rothman L.S., Barbe A., Benner D.C., Brown L.R., Camy-Peyret C., Carleer M., et al. The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2003. – V. 82. – pp. 5 – 44.
3. O.N.Ulenikov, O.V.Gromova, E.S.Bekhtereva, A.L.Fomchenko, Fangce Zhang, C. Sydow, C. Maul, S. Bauerecker. High resolution analysis of C_2D_4 in the region of 600 – 1150 cm^{-1} / Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 182. – 2016. – p. 55 – 57.
4. Rothman L.S., Barbe A., Benner D.C., Brown L.R., Camy-Peyret C., Carleer M., et al. The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2003. – V. 82. – pp. 50 – 67.
5. O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, Yu.S. Aslapovskaya, V.M. Horneman, High resolution spectroscopic study of C_2H_4 : Re-analysis of the ground state and ν_4 , ν_7 , ν_{10} , and ν_{12} vibrational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2013. – V. 118. – P. 14-25.