

УДК 530.145

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ФТОРМЕТАНА В ДИАПАЗОНЕ 2400–2800 см⁻¹

Болотова Ирина Баторовна,

аспирант каф. квантовой теории поля Физического факультета

Томского государственного университета,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: irbol89@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью наличия информации о тонкой структуре спектров высокого разрешения молекул типа симметричного волчка с целью исследования фундаментальных физических свойств молекул данного типа. С этой целью экспериментально зарегистрированный в диапазоне 2400–2800 см⁻¹ спектр высокого разрешения молекулы CH₃F был исследован впервые. На основе метода оценки параметров резонансных взаимодействий между колебательными состояниями различных типов симметрии молекул типа симметричного волчка были учтены резонансные взаимодействия между исследуемыми состояниями $v_2+v_6(E)$ и $v_3+v_6(A_1, E)$.

Цель работы: теоретическое описание экспериментально спектров высокого разрешения молекулы фторметана в диапазоне инфракрасных полос $v_2+v_6(E)$, $v_3+v_6(A_1, E)$; оценка параметров резонансных взаимодействий между указанными состояниями и отыскание спектроскопических параметров, описывающих структуру спектра.

Методы исследования: методы ИК Фурье спектроскопии высокого разрешения, методы квантовой механики, методы теории неприводимых тензорных операторов, модель эффективных операторов колебательно-вращательного гамильтониана.

Результаты. Спектр молекулы фторметана впервые зарегистрирован в спектральном диапазоне 2400–2800 см⁻¹ с высоким разрешением. Структура локализованных в указанном диапазоне колебательно-вращательных полос $v_2+v_6(E)$ и $v_3+v_6(A_1, E)$ впервые описана на основе модели эффективных колебательно-вращательных операторов. Получен набор параметров колебательно-вращательного гамильтониана, позволяющий описывать структуру спектра. Учтены различные взаимодействия между состояниями. Полученные результаты могут быть в дальнейшем использованы для описания спектров высокого разрешения более высоколежащих состояний, а также и для решения более прикладных задач атмосферной оптики.

Ключевые слова:

Колебательно-вращательные спектры, фторметан, симметричный волчок, спектры высокого разрешения.

Введение

Фторметан является классическим примером молекулы типа симметричного волчка, тем самым представляя академический интерес в вопросе исследования спектров молекул данного типа. Кроме того, фторметан HFC-41 является важным звеном в процессах, ответственных за парниковый эффект, обладая при этом долгим временем жизни в атмосфере [1]. По этим причинам исследование инфракрасных спектров молекулы фторметана представляет интерес для решения прикладных задач атмосферной оптики и климатообразования. В связи с этим спектры молекулы исследовались на протяжении последних десятилетий методами теоретической [2–12] и экспериментальной [13–26] спектроскопии. Вращательные и колебательно-вращательные спектры молекулы CH₃F и её изотопических модификаций [27–37] были исследованы в микроволновом, субмиллиметровом [14, 20, 21] и инфракрасном диапазонах спектра (например, [13–26]). Вместе с тем наличие многочисленных резонансных взаимодействий между различными колебательными состояниями значительно усложняет задачу описания колебательно-вращательной структуры спектров [13]. В данной работе приводятся полученные впервые предварительные результаты исследования полиады сильно взаимодействующих колебательно-вращательных полос $v_2+v_6(E)$ и $v_3+v_6(A_1, E)$ молекулы ¹²CH₃F.

Детали эксперимента

Экспериментальный спектр высокого разрешения молекулы фторметана был зарегистрирован в Высшей политехнической школе Цюриха (Швейцария) на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125-NR при давлении 80 Па и длине пути поглощения 19,2 м. Максимальная разность хода 10 м определяет инструментальное разрешение как 0,001 см⁻¹. Для увеличения показателя сигнал–шум было усреднено 400 отдельных сканов. Полученный в результате спектр представлен на рисунке.

Интерпретация спектра молекулы

Молекула CH₃F является молекулой типа симметричного волчка. Колебания молекулы при операциях симметрии преобразуются по неприводимым представлениям группы C_{3v}. Как следствие, в инфракрасном диапазоне наблюдаются полосы симметрии A₁ и E. Правила отбора для колебательно-вращательных переходов имеют вид:

$$\Delta J=0, \Delta K=0 \text{ – для полос симметрии } A_1 \\ \text{(параллельных),}$$

$$\Delta J=0, \Delta K=\pm 1 \text{ – для полос симметрии } E \\ \text{(перпендикулярных).}$$

Таким образом, рассматриваемая комбинационная полоса v_2+v_6 имеет симметрию E. Полоса v_3+v_6 разбивается на компоненты (A₁+A₂+E), то

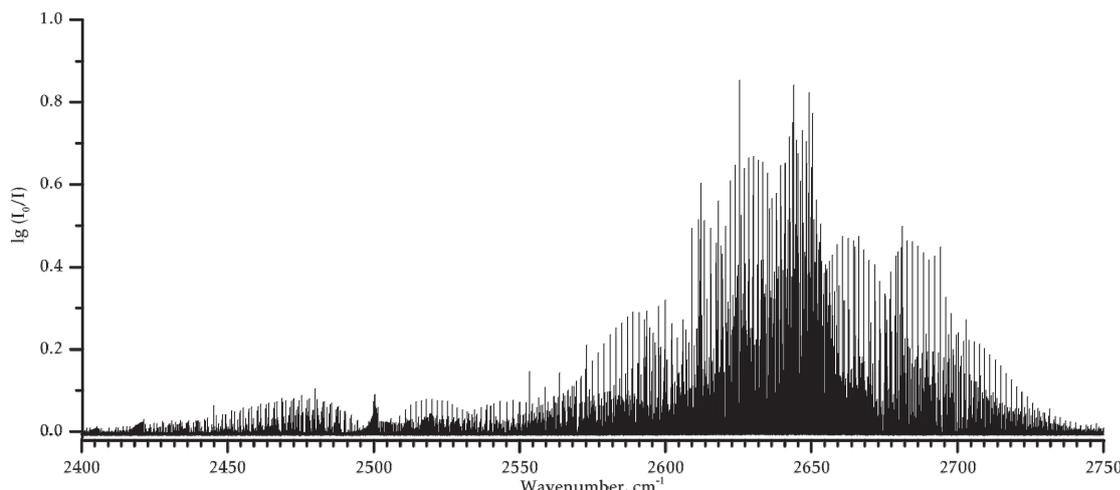


Рисунок. Спектр поглощения молекулы $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ в диапазоне полос $\nu_2+\nu_6(A_1)$ и $\nu_5+\nu_6(A_1,E)$

Figure. Absorption spectrum of the molecule $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ in the range of bands $\nu_2+\nu_6(A_1)$ and $\nu_5+\nu_6(A_1,E)$

есть имеет одну параллельную компоненту (симметрии A_1) и одну перпендикулярную компоненту (симметрии E), которые будут проявляться в инфракрасном диапазоне. В результате анализа, проведенного на основе метода комбинационных разностей с параметрами основного состояния, взятыми из работы [25], было интерпретировано 857 переходов в указанном диапазоне с максимальным значением квантовых чисел $J=30$ и $K=10$.

Модель эффективного гамильтониана

Как отмечалось ранее, все три состояния находятся в сильном взаимодействии, не позволяющем производить анализ спектров в модели изолированных состояний. Для учета указанных взаимодействий была использована модель гамильтониана в следующем виде:

$$H^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v} | H^v | \tilde{v} \rangle, \quad (1)$$

где суммирование производится по всем взаимодействующим колебательным состояниям. Диагональные блоки оператора (1), описывающие невозмущенную вращательную структуру колебательного состояния симметрии A_1 , имеют вид (2) [38]:

$$\begin{aligned} H^{A_1, A_1} = & |A_1\rangle \langle A_1 | \{ E^a + B^a (J_x^2 + J_y^2) + C^a J_z^2 - \\ & - D_J^a J^4 - D_{JK}^a J^2 J_z^2 - D_K^a J_z^4 + \\ & + H_J^a J^6 + H_{JK}^a J^4 J_z^2 + H_{KJ}^a J^2 J_z^4 + H_K^a J_z^6 + \\ & + L_J^a J^8 + L_{JK}^a J^6 J_z^2 + L_{JK}^a J^4 J_z^4 + L_{JKK}^a J^2 J_z^6 + L_K^a J_z^8 \dots \}. \end{aligned} \quad (2)$$

Для описания структуры состояний симметрии E оператор гамильтониана записан в следующем виде (3):

$$H^{EE} = H_1^{EE} + H_2^{EE} + \dots, \quad (3)$$

где отдельные слагаемые могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} H_1^{EE} = & (|E_1\rangle \langle E_1| + |E_2\rangle \langle E_2|) \{ E^e + B^e (J_x^2 + J_y^2) + \\ & + C^e J_z^2 - D_J^e J^4 - D_{JK}^e J^2 J_z^2 - D_K^e J_z^4 + H_J^e J^6 + H_{JK}^e J^4 J_z^2 + \\ & + H_{KJ}^e J^2 J_z^4 + H_K^e J_z^6 + L_J^e J^8 + L_{JK}^e J^6 J_z^2 + \dots \} + \\ & + (|E_1\rangle \langle E_2| + |E_2\rangle \langle E_1|) \{ 2(C\zeta) J_z + \\ & + \eta_J J_z J^2 + \eta_K J_z^3 + \eta_{JJ} J_z J^4 + \eta_{KK} J_z^3 J^2 + \eta_{KK} J_z^5 + \dots \}, \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} H_2^{EE} = & (|E_2\rangle \langle E_2| + |E_1\rangle \langle E_1|) \{ [iA, (J_+ - J_-)]_+ + \\ & + [B, (J_+ + J_-)]_+ + \\ & + [C, (J_+^2 + J_-^2)]_+ + [iD, (J_+^2 - J_-^2)]_+ \} + \\ & + (|E_1\rangle \langle E_2| + |E_2\rangle \langle E_1|) \{ [A, (J_+ + J_-)]_+ + \\ & + [iB, (J_- - J_+)]_+ + \\ & + [iC, (J_+^2 - J_-^2)]_+ + [D, (J_+^2 + J_-^2)]_+ \}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{2} \alpha_J J^2 + \alpha_K J_z^2 + \dots, \\ B &= \beta J_z + \beta_J J_z J^2 + \beta_K J_z^3 + \dots, \\ C &= \frac{1}{2} \gamma + \frac{1}{2} \gamma_J J^2 + \gamma_K J_z^2 + \dots, \\ D &= \delta J_z + \delta_J J_z J^2 + \delta_K J_z^3 + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Резонансные взаимодействия между состояниями ввиду их симметрии могут быть двух типов, Ферми и кориолиса. Так, состояние $(\nu_2=1, \nu_6=1; E)$ связано с состоянием $(\nu_5=1, \nu_6=1; E)$ резонансом Ферми, и каждое из указанных состояний связано с полносимметричным состоянием $(\nu_5=1, \nu_6=1; A_1)$ кориолисовым взаимодействием. Блок гамильтониана, который описывает взаимодействие между состояниями симметрии A_1 и E , имеют следующий вид:

$$H^{A,E} = |A_1\rangle\langle E_1| \{ [i\tilde{A}, (J_+ - J_-)]_+ + [\tilde{B}, (J_+ + J_-)]_+ + [\tilde{C}, (J_+^2 + J_-^2)]_+ + [i\tilde{D}, (J_-^2 - J_+^2)]_+ \} + |A_1\rangle\langle E_2| \{ [\tilde{A}, (J_+ + J_-)]_+ + [i\tilde{B}, (J_- - J_+)]_+ + [i\tilde{C}, (J_+^2 - J_-^2)]_+ + [\tilde{D}, (J_+^2 + J_-^2)]_+ \}. \quad (5)$$

Таблица 1. Значения спектроскопических параметров полос $v_2+v_6(E)$, $v_5+v_6(A_1)$ и $v_5+v_6(E)$ *

Table 1. Values of spectroscopic parameters of the bands $v_2+v_6(E)$, $v_5+v_6(A_1)$ and $v_5+v_6(E)$ *

Параметр Parameter	($v_2=1, v_6=1; E$)	($v_5=1, v_6=1; A_1$)	($v_5=1, v_6=1; E$)
E	2470,9966 (3)	2637,7484 (5)	2654,9859 (9)
A	0,861904(96)	0,845832 (75)	0,849027 (11)
B	5,182003 (128)	4,32874 (41)	5,577754 (9)
$D_J \cdot 10^5$	0,20086	0,20086	0,20086
$D_{JK} \cdot 10^4$	0,146625	0,146625	0,146625
$D_K \cdot 10^4$	0,70279	0,70279	0,70279
$H_J \cdot 10^{11}$	-0,10421	-0,10421	-0,10421
$H_{JK} \cdot 10^{10}$	0,60234	0,60234	0,60234
$H_K \cdot 10^9$	0,71415	0,71415	0,71415
C_s	0,080 (1)		0,240 (8)
$\eta_J \cdot 10^2$			-0,128 (40)
$\alpha \cdot 10^2$			0,49 (8)
$\alpha_J \cdot 10^4$			-0,391 (15)

* В скобках приведены значения 1-сигма статистических доверительных интервалов. Значения параметров, для которых доверительные интервалы не приведены, были фиксированы соответствующими значениями параметров основного состояния из работы [26].

* The values of 1-sigma statistic confidence intervals are given in brackets. The values without confidence intervals were fixed by the proper values of the parameters of the main state from the paper [26].

В этом случае операторы с тильдой в гамильтониане (5) могут быть выражены аналогично выражению (4), если соответствующие коэффициенты заменить на коэффициенты $\{\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}, \tilde{\delta}\}$. Наконец, взаимодействие типа Ферми между состояниями E

симметрии описывается следующим блоком гамильтониана:

$$H^F = F + F_K J_z^2 + F_J J^2 + \dots + F_{xy} J_{xy}^2 + F_{xyK} [J_{xy}^2, J_z^2] + F_{xyJ} J_{xy}^2 J^2 + \dots$$

Значения параметров кориолисова искажения для полос симметрии E могут быть оценены из соответствующих значений параметров фундаментальных полос [39, 40], v_5 , v_6 , и v_2 . Структура указанных состояний была ранее исследована в литературе [21, 24, 26] и значения соответствующих параметров гамильтониана состояний ($v_2=1$), ($v_5=1$) и ($v_6=1$) были взяты из работы [26].

Таблица 2. Значение резонансных параметров молекулы CH_3F (в см⁻¹) *

Table 2. Values of resonance parameters of a molecule CH_3F (cm⁻¹) *

Взаимодействие/Interaction			
$v_5+v_6(A_1/E)$		$v_2+v_6(E)/v_5+v_6(E)$	
$\tilde{\alpha}$	0,422195 (44)		
$\tilde{\alpha}_J \cdot 10^4$	-0,1846 (2)	F_J	0,0328 (5)
$\tilde{\alpha}_K \cdot 10^4$	4,424 (8)		

* В скобках приведены значения 1-сигма статистических доверительных интервалов.

* The values of 1-sigma statistic confidence intervals are given in brackets.

Заключение

Спектр высокого разрешения молекулы CH_3F был экспериментально зарегистрирован и проанализирован в спектральном диапазоне 2400–2800 см⁻¹. В результате проделанной работы удалось получить параметры эффективного колебательно-вращательного гамильтониана молекулы для состояний $v_2+v_6(E)$, $v_5+v_6(A_1, E)$, табл. 1, а также параметры, описывающие резонансные взаимодействия между указанными состояниями, табл. 2. Найденный набор параметров позволяет воспроизвести исходные экспериментальные данные с точностью, близкой к точности эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Blowers P., Hollingshead K. Estimation of global warming potentials from computational chemistry calculations for CH_2F_2 and other fluorinated methyl species verified by comparison to experiment. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, pp. 5942–5950.
2. Aldous J., Mills I.M. The calculation of force constants and normal co-ordinates – II. Methyl fluoride. *Spectrochim. Acta*, 1962, vol. 18, pp. 1073–1091.
3. Blom C.E., Müller A. A study on the GVFF of CHF_3 , CH_2F_2 , and CH_3F . *J. Mol. Spectrosc.*, 1978, vol. 70, pp. 449–458.
4. Kondo S., Koga Y., Nakanaga T. Ab initio MO calculation of the anharmonic force field of methyl fluoride and methyl chloride. *J. Chem. Phys.*, 1984, vol. 81, pp. 1951–1959.
5. Dunn K.M., Boggs J.E., Pulay P. Vibrational energy levels of methyl fluoride. *J. Chem. Phys.*, 1987, vol. 86, pp. 5088–5093.
6. Law M.M., Duncan J.L., Mills I.M. The general harmonic force field of methyl fluoride. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, 1992, vol. 260, pp. 323–331.

7. De Azevedo A.L.M.S., Neto B.B., Scarminio I.S., De Oliveira A.E., Bruns R.E. A chemometric analysis of ab initio vibrational frequencies and infrared intensities of methyl fluoride. *J. Comp. Chem.*, 1996, vol. 17, no. 2, pp. 167–177.
8. Law M.M. Joint local- and normal-mode studies of the overtone spectra of the methyl halides: CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CD_3Br , and CH_3I . *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 111, pp. 10021–10033.
9. Atkinson I.A., Law M.M. The anharmonic potential energy surface of methyl fluoride. *Spectrochim. Acta. A*, 2002, vol. 58, pp. 873–885.
10. Manson S.A., Law M.M. General internal coordinate gradient vectors and the vibrational kinetic energy operator of centrally-connected penta-atomic systems. P. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, vol. 8, pp. 2848–2854.
11. Manson S.A., Law M.M., Atkinson I.A., Thomson G.A. The molecular potential energy surface and vibrational energy levels of methyl fluoride. P. II. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, vol. 8, pp. 2855–2865.
12. Nikitin A.V., Rey M., Tyuterev V.G. Rotational and vibrational energy levels of methyl fluoride calculated from a new potential

- energy surface. *J. Mol. Spectrosc.*, 2012, vol. 274, pp. 28–34.
13. Smith W.L., Mills I.M. Vibration-rotation spectra of CH_3F . *J. Mol. Spectrosc.*, 1963, vol. 11, pp. 11–38.
 14. Tanaka T., Hirota E. Microwave spectrum of methyl fluoride in excited vibrational states. Coriolis interaction and anomalous l-doubling transitions. *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, vol. 54, pp. 437–446.
 15. Giguere J., Overend J. The i.r. rotation-vibration spectrum of CH_3F in the region of 3000 cm^{-1} . *Spectrochim. Acta*, 1976, vol. 32A, pp. 241–262.
 16. Graner G., Guelachvili G. Extensive high-resolution study of the crowded rovibrational CH_3F spectrum around 3000 cm^{-1} . *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, vol. 89, pp. 19–41.
 17. Champion J.P., Robiette A.G., Mills I.M., Graner G. Simultaneous analysis of the ν_1 , ν_4 , $2\nu_2$, $\nu_2+\nu_5$, and $2\nu_5$ infrared bands of the $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1982, vol. 96, pp. 422–441.
 18. Abouaf-Marguin L., Gauthier-Roy B., Dupre J., Meyer C. IR high-resolution spectroscopy of the ν_3 and ν_6 modes of CH_3F and CD_3F isolated in nitrogen and neon matrices: intramolecular V-V transfer. *J. Mol. Spectrosc.*, 1985, vol. 100, pp. 347–356.
 19. Badaoui M., Champion J.P. Weighted least squares, polyad analyses, and theoretical consistency. A demonstrative example: the $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, 1985, vol. 109, pp. 402–411.
 20. Brown F.X., Dangoisse D., Gadhi J., Wlodarczyk G., Demaison J. Millimeter-wave and submillimeter-wave spectroscopy of methyl fluoride. *J. Mol. Struct.*, 1988, vol. 190, pp. 401–407.
 21. Pracna P., Papousek D., Belov S.P., Tretyakov M.Yu., Sarka K. Submillimeter-wave spectra of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ in the $\nu_2=1$ and $\nu_5=1$ vibrational states. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, vol. 146, pp. 120–126.
 22. Papousek D., Tesar R., Pracna P., Civic S., Winnewisser M., Belov S.P., Tretyakov M.Yu. High-resolution Fourier transform and submillimeter-wave study of the ν_6 band of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, vol. 147, pp. 279–299.
 23. Papousek D., Ogilvie J.F., Civic S., Winnewisser M. The vibration-rotation bands ν_3 , $2\nu_3-\nu_3$, and $\nu_3+\nu_6-\nu_6$ of H_3^{12}CF . *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, vol. 149, pp. 109–124.
 24. Papousek D., Papoukova Z., Ogilvie J.F., Pracna P., Civic S., Winnewisser M. Vibration-rotational interactions in the states $\nu_2=1$ and $\nu_5=1$ of H_3^{12}CF . *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, vol. 153, pp. 145–166.
 25. Papousek D., Hsu Y.-C., Chen H.-S., Pracna P., Klee S., Winnewisser M., Demaison J. Far infrared spectrum and ground state parameters of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1993, vol. 159, pp. 33–41.
 26. Papousek D., Pracna P., Winnewisser M., Klee S., Demaison J. Simultaneous rovibrational analysis of the ν_2 , ν_3 , ν_5 , and ν_6 band of H_3^{12}CF . *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, vol. 196, pp. 319–323.
 27. Hegelund F., Brodersen S., Mills I.M. The ν_2 , ν_5 raman band system of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1978, vol. 70, pp. 386–393.
 28. Lee S.K., Schwendeman R.H., Magerl G. Infrared microwave sideband laser spectroscopy of the ν_3 and $2\nu_3-\nu_3$ bands of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, vol. 117, pp. 416–434.
 29. Papousek D., Tesar R., Pracna P., Kauppinen J., Belov S.P., Tretyakov M.Yu. High-resolution Fourier transform and submillimeter-wave spectroscopy of the ν_3 and $2\nu_3-\nu_3$ bands of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, vol. 146, pp. 127–134.
 30. Papousek D., Papoukova Z., Hsu Y.-C., Pracna P., Klee S., Winnewisser M., Demaison J. Determination of A_0 and D_0^k of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ from the $\Delta k=\pm 2$ forbidden transitions to the $\nu_5=1$ vibrational level. *J. Mol. Spectrosc.*, 1993, vol. 159, pp. 62–68.
 31. Bocquet R., Chen W.D., Papousek D., Wlodarczyk G., Demaison J. The submillimeter-wave rotational spectra of $^{12}\text{CD}_3\text{F}$, $^{13}\text{CD}_3\text{F}$, CH_2Br , and $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, vol. 164, pp. 456–472.
 32. Demaison J., Cosleou J., Papousek D., Hsu Y.-C. Submillimeter-wave spectroscopy of the rotational transitions in the $\nu_6=1$ vibrational state of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, vol. 167, pp. 474–476.
 33. Papousek D., Demaison J., Wlodarczyk G., Cosleou J., Pracna P., Klee S., Winnewisser M., Belov S.P., Tretyakov M.Yu. Rotational spectra of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ in the $\nu_2=1$ and $\nu_5=1$ vibrational state. *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, vol. 164, pp. 338–350.
 34. Papousek D., Demaison J., Wlodarczyk G., Pracna P., Klee S., Winnewisser M. High-resolution Fourier transform infrared spectrum of the ν_2/ν_5 fundamental band system of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1994, vol. 164, pp. 351–367.
 35. Sudhakaran G.R., Coulson E.K., Jackson M. Laser stark spectroscopy of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$. *Int. J. Inf. Millim. Waves*, 1995, vol. 16, no. 8, pp. 1329–1333.
 36. Lummla J., Halonen L., Merke I., Demaison J. Combined analysis of the rotational and infrared spectra of four fundamentals, $\nu_2(\text{A}_1)$, $\nu_3(\text{A}_1)$, $\nu_5(\text{E})$, and $\nu_6(\text{E})$, in $^{12}\text{CD}_3\text{F}$ and $^{13}\text{CD}_3\text{F}$. *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, vol. 179, pp. 125–136.
 37. Papousek D., Winnewisser M., Klee S., Demaison J., Pracna P. Simultaneous rovibrational analysis of the ν_2 , ν_3 , ν_5 , and ν_6 band of H_3^{13}CF . *J. Mol. Spectrosc.*, 1998, vol. 192, pp. 220–227.
 38. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Alanko S., Koivusaari M., Anttila R. High-resolution study of the $2\nu_5$ hybrid band of the CHD_3 molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, 1996, vol. 179, pp. 175–194.
 39. Boyd D.R.J., Longuet-Higgins H.C. Coriolis interaction between vibration and rotation in symmetric top molecules. *Proc. Roy. Soc.*, 1952, vol. 213, pp. 55–73.
 40. Graner G. Localized resonances in CH_3F and their influence on vibrational energy transfer. *J. Phys. Chem.*, 1979, vol. 83, no. 11, pp. 1491–1499.

Поступила 08.12.2014 г.

Received: 08 December 2014.

UDC 530.145

ANALYSIS OF THE HIGH-RESOLUTION SPECTRA OF METHYL FLUORIDE IN THE REGION OF 2400–2800 cm⁻¹

Irina B. Bolotova,

Tomsk State University, 36, Lenin avenue,
Tomsk, 634050, Russia. E-mail: irbol89@mail.ru

The relevance of the current research is caused by the need of knowledge about the high resolution ro-vibrational spectra of the symmetric top molecules, which is an essential doorway towards the understanding of the fundamental physical properties of this type of molecules. For that reason an experimental spectrum of CH₃F molecule was measured for the first time with the high resolution and analyzed in the range of 2400–2800 cm⁻¹. Estimation method for the values of spectroscopic parameters was used to describe numerous resonance interactions between the states $v_2+v_6(E)$ and $v_5+v_6(A_1, E)$, which are the subject of the present research.

The main aim of the study is theoretical description of the experimental high-resolution spectra of the trifluoromethane molecule in the range of infrared bands $v_2+v_6(E)$ and $v_5+v_6(A_1, E)$; the resonance interaction parameters between mentioned states are estimated and found out fitting procedure as well as the spectroscopic parameters describing the spectrum structure.

The methods used: methods of the Fourier-transform high resolution spectroscopy, methods of quantum mechanics, methods of the irreducible tensorial sets theory, model of the effective ro-vibrational hamiltonian operators.

The results obtained. The high-resolution spectrum of methyl fluoride molecule was registered in the spectral region of 2400–2800 cm⁻¹ for the first time. The structure of the ro-vibrational bands $v_2+v_6(E)$ and $v_5+v_6(A_1, E)$ was described with the model of effective ro-vibrational operators. The author has obtained the set of spectroscopic parameters, which defines the structure of the spectrum. The resonance interactions between the different states are included in the model. The results obtained can be further used for describing the highly excited ro-vibrational states of the molecule as well as for more applied problems of atmospheric optics.

Key words:

Ro-vibrational spectra, methyl fluoride, symmetric top, high resolution spectra.