

АНАЛИЗ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ДУБЛЕТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ: ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ПОЛОСА ν_3 ДИОКСИДА ($^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$) В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ X²B₁

М.А. Меркулова, О.В. Громова, Е.С. Бехтерева, О.Н. Улеников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: mam36@tpu.ru

HIGH RESOLUTION RO-VIBRATIONAL ANALYSIS OF MOLECULES IN DOUBLED ELECTRONIC STATES: THE ν_3 FUNDAMENTAL OF CHLORINE DIOXIDE ($^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$) IN THE X²B₁ ELECTRONIC GROUND STATE

M.A. Merkulova, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, O.N. Ulenikov
National Research Tomsk Polytechnic University

Annotation. The Fourier Transform IR spectra of the ν_3 band of ClO₂ (OClO) have been recorded at 0.0015 cm⁻¹ resolution with essentially Doppler limited resolution at an instrumental linewidth of 0.001 cm⁻¹ using the Zürich prototype ZP2001 Bruker IFS 125 HR Fourier transform infrared spectrometer. Band has been analyzed with an improved effective Hamiltonian and a newly developed computer code for ro-vibrational spectra of open-shell free radical molecules including spin-rotation interactions. More than 4200 transitions belonging to these band have been assigned with $N^{\max} = 21$ and $K_a^{\max} = 68$ provide a set of 30 accurate effective Hamiltonian parameters for the ν_3 fundamental band.

Молекула диоксида хлора интересна как с теоретической точки зрения, так как это одна из немногих стабильных молекул с нечетным числом электронов, так и с более практической точки зрения, поскольку она была обнаружена в стратосферной озоновой дыре (Антарктида). Наблюдение за OClO впервые подтвердило роль хлора в цикле истощения озона в верхних слоях атмосферы [1–3].

Помимо этого, диоксид хлора ClO₂ может быть рассмотрен и в других контекстах. Диоксид хлора используется для отбеливания древесной массы в сочетании с чистым хлором. В настоящее время ClO₂ является наиболее используемым методом отбеливания во всем мире. Двуокись хлора - одно из наиболее эффективных, быстродействующих дезинфицирующих средств, способных уничтожать бактерии, вирусы, биопленки, плесень и споры. Его функции как биоцида, альгицида, фунгицида делают его очень мощным дезинфицирующим средством общего назначения, в то же время щадящим для дезинфицируемых предметов [4, 5].

Зарегистрированный спектр представлен на рис. 1, центр полосы расположен около значения 1110,104 см⁻¹. Исследуемая полоса является полосой *a*-типа, поэтому для нее характерно наличие трех сильных *R*-, *P*- и *Q*-ветвей. Переходы *a*-типа удовлетворяют следующим правилам отбора: $\Delta N = 0, \pm 1$; $\Delta K_a = 0$ [6]. Для интерпретации спектра использовался метод комбинационных разностей. Необходимые для этого данные о колебательно-вращательных уровнях энергии основного колебательного состояния были взяты на основании работы наших коллег, которая на данный момент еще не опубликована. В качестве примера таблице 1 представлен фрагмент определенных колебательно-вращательных переходов для полосы ν_3 , где N , K_a , K_c – квантовые числа уровней основного колебательного состояния; N' , K_a' , K_c' – квантовые числа уровней возбужденного колебательного состояния; δ – разность между экспериментальными и теоретически рассчитанным положением линии.

Переходы, идентифицированные для данной полосы, затем использовались для определения энергетической структуры колебательного состояния ($\nu_3 = 1$).

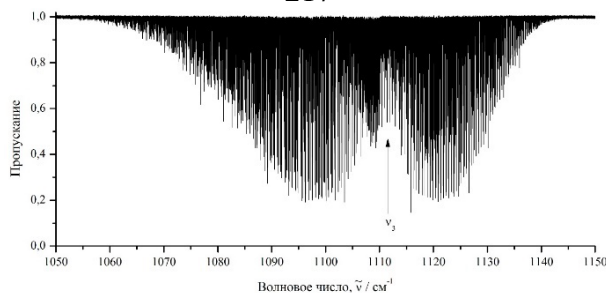


Рис. 1. Спектр молекулы ClO_2 , где локализована полоса ν_3

Большинство линий данной полосы выглядят как дублеты из-за спин-вращательного взаимодействия, присутствующего в этой молекуле. Помимо этого, на протяжении всего спектра наблюдается постепенное «слипание» и «разлипание» дублетных линий, что усложняло их интерпретацию. Данные об этих линиях были включены в окончательное варьирование с весом 0.5, либо не включены вовсе. В результате был определен набор из 30 спектроскопических параметров, который обусловлен 1646 (1527 без учета линий с весом 0) энергетическими уровнями. Итоговое среднеквадратичное отклонение составило $d_{\text{rms}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1 – Фрагмент определенных колебательно-вращательных переходов для полосы ν_3

$N K_a K_c$	$N' K_a' K_c'$	J^*	Положение линии, см^{-1}	$\delta \cdot 10^{-4}, \text{см}^{-1}$
17 15 3	18 15 4	-	1095,3918	3
17 15 3	18 15 4	+	1095,3559	7
19 15 5	20 15 6	-	1094,0494	-1
19 15 5	20 15 6	+	1094,0198	-4
21 15 7	22 15 8	-	1092,6967	-12
21 15 7	22 15 8	+	1092,6714	-11

* J – полный угловой момент, учитывающий спин электрона: $J = N \pm 1/2$, где $J = N + 1/2$ соответствует «+», а $J = N - 1/2$ соответствует «-».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solomon S. The mystery of the Antarctic ozone “hole” //Reviews of Geophysics. – 1988. – vol. 26. – no. 1. – P. 131–148.
2. Solomon S. et al. Visible spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica: 2. Observations of OClO //Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 1987. – vol. 92. – no. D7. – P. 8329–8338.
3. Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion //Nature. – 1990. – vol. 347. – no. 6291. – P. 347–354.
4. White G. C. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants. – Wiley, 2010.
5. Finkelnburg W., Schumacher H. J. Das Spektrum und das photochemische Verhalten des Chlordioxyds // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1931. – vol. 1931. – no. Supplement. – P. 704–716.
6. Ortigoso J. et al. The ν_2 and ν_3 bands and ground state constants of OClO //Journal of Molecular Spectroscopy. – 1992. – vol. 155. – no. 1. – P. 25–43.