

УДК 543.422

Спектр высокого разрешения дейтерированного сероводорода в высоковозбужденных колебательных состоянияхЕ.В. Гаппель

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтерева
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
 Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
 E-mail: evg37@tpu.ru

High-resolution spectrum of deuterated hydrogen sulfide in highly excited vibrational statesE.V. Gappel

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva
 Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
 E-mail: evg37@tpu.ru

Abstract. High-resolution Fourier transform infrared spectrum of D_2S was recorded and analyzed in the region of the $\nu = \nu_1 + \nu_2 / 2 + \nu_3 = 2$ polyad. Experimental transitions were assigned to the $2\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$, and bands with the maximum value of quantum number J equal to 22. The theoretical analysis was fulfilled with the Hamiltonian model which takes into account numerous resonance interactions between all the mentioned vibrational states.

Key words: molecular spectroscopy, deuterated hydrogen sulfide, vibrational-rotational spectrum

Введение

Исследование колебательно-вращательных спектров молекулы H_2S и ее изотопологов представляет большой интерес по ряду причин. Во-первых, анализ спектров таких молекул важен для измерения содержания загрязняющих веществ в атмосфере Земли и для решения прикладных задач астрофизики.[1], например, для изучения атмосферы Венеры, в состав которой входит дейтерированный сероводород [2]. Кроме этого, молекула сероводорода представляет интерес с теоретической точки зрения, потому что является одной из самых легких молекул. Из-за этого, многочисленные спектроскопические эффекты особенно ярко выражены в спектрах молекулы H_2S .

Изучение изотопических разновидностей молекулы сероводорода является эффективным средством сбора ценной дополнительной информации, в частности, касающейся внутримолекулярной динамики. Молекула D_2S является наиболее стабильным изотопологом, поэтому в ее спектрах можно наблюдать наиболее выраженные изотопные эффекты. Все вышеперечисленные причины указывают на то, что исследование спектров высокого разрешения дейтерированного сероводорода является чрезвычайно важной задачей [3, 4].

Колебательные состояния с фиксированным значением квантового числа $V = \nu_1 + \nu_2 / 2 + \nu_3$ образуют так называемые полиады взаимодействующих колебательных состояний. В этом случае состояния в одной и той же полиаде могут сильно возмущать друг друга за счет взаимодействия типа Ферми (Дарлинга-Деннисона) и/или Кориолиса. По этой причине гамильтониан, используемый для анализа экспериментальных данных, должен иметь следующий вид:

$$H^n = E^n + \left[A^n - \frac{1}{2}(B^n + C^n) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^n - C^n) J^2 + \frac{1}{2}(B^n + C^n) J_{xy}^2 - \Delta_K^n J_z^4 - \Delta_{JK}^n J_z^2 J^2 - \Delta_J^n J^4 - \delta_K^n [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^n J^2 J_{xy}^2 + H_K^n J_z^6 + H_{KJ}^n J_z^4 J^2 + H_{JK}^n J_z^2 J^4 + H_J^n J^6 + [J_{xy}^2, h_K^n J_z^4 + h_{JK}^n J_z^2 J^2 + h_J^n J^4] + L_{KJ}^n J_z^8 + L_{KKJ}^n J_z^6 J^2 + L_{JK}^n J_z^4 J^4 + L_{JJK}^n J_z^2 J^6 + L_J^n J^6 + [J_{xy}^2, l_K^n J_z^6 + l_{KJ}^n J_z^4 J^2 + l_{JK}^n J_z^2 J^4 + l_J^n J^6] + P_{KJ}^n J_z^{10} + [J_{xy}^2, p_{KJ}^n J_z^8].$$

Экспериментальная часть

В данном исследовании экспериментальные спектры поглощения молекулы D_2S были зарегистрированы в широком спектральном диапазоне $1600\text{--}9000\text{ см}^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker 125HR (прототип ZP2001 IFS120 HR) при комнатной температуре. Для наиболее полного анализа были исследованы два спектра. Условия снятия спектров представлены в таблице 1 и рис. 1, 2.

Таблица 1

Экспериментальные условия снятия спектров

Спектр	Длина оптического пути, м	Давление, мбар	Температура, °С	Разрешение, см^{-1}
001	12	6	22,4	0,003
002	163	5	23,6	0,005

Молекула D_2S является молекулой типа ассиметричного волчка, группа молекулярной симметрии которой изоморфна группе C_{2v} . Три колебательные координаты q_1 , q_2 и q_3 обладают симметрией A_1 , A_1 , и B_2 , соответственно, и имеют собственные частоты $1896,43$, $855,40$ и $1910,18\text{ см}^{-1}$. Соотношение частот $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2$ определяет структуру колебательного спектра, характеризуемую полиадным числом $V = \nu_1 + \nu_2 / 2 + \nu_3$. В данной работе исследовалась гексада с полиадным числом $V = 2$, включающая шесть состояний.

Два типа колебательно-вращательных полос возможно наблюдать в поглощении:

- параллельные – полосы с четным ν_3 , правила отбора
 $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K_a = \pm(2n + 1)$; $\Delta K_c = \pm(2m + 1)$
- перпендикулярные – полосы с нечетным ν_3
 $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K_a = \pm 2n$; $\Delta K_c = \pm(2m + 1)$

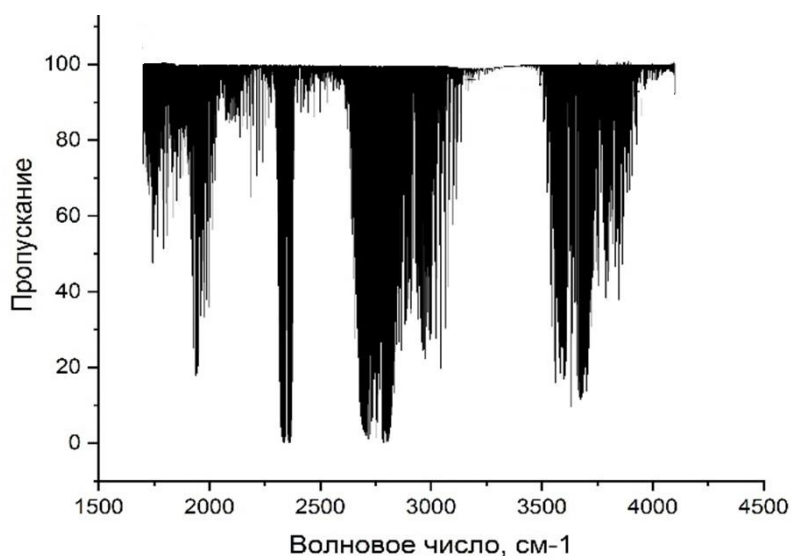


Рис. 1. Обзорный спектр 001 в диапазоне $1600\text{--}4200\text{ см}^{-1}$

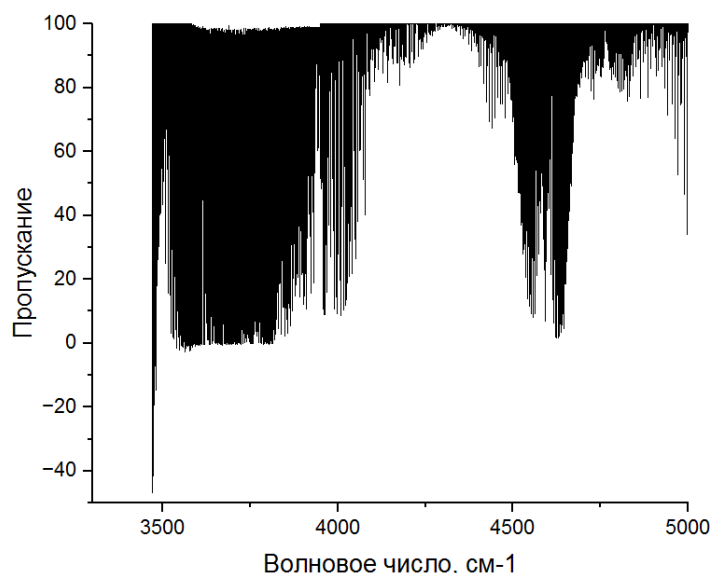


Рис. 2. Обзорный спектр 002 в диапазоне 3600–5000 см⁻¹

Для анализа переходов был применен метод комбинационных разностей, в котором использовалось основное состояние молекулы из работы [5].

Результаты

Всего проинтерпретировано и отнесено к исследуемым полосам 4200 переходов. Были определены энергии трех колебательно-вращательных состояний (021), (101), (200) с максимальными значениями квантовых чисел $J=22$ и $K_a=9$. Решена обратная спектроскопическая задача. Определены параметры эффективного гамильтониана.

Заключение

В данной работе был исследован колебательно-вращательный спектр молекулы D_2S в области первой гексады. Полученное решение колебательно-вращательной задачи будет использовано при решении обратной задачи по определению параметров дипольного момента.

Список литературы

1. Castets A., Ceccarelli C., Lefloch B., Caux E., Pagani L. Sulphur-bearing species in the star forming region L1689N // *AstronAstrophys.* – 2004. – V. 413. – P. 609–622.
2. Vastel C., Phillips T.G., Ceccarelli C., J. Pearson First detection of doubly deuterated hydrogen sulfide // *Astrophys. J.* – 2003. – Vol. 593. – P. L97–L100.
3. Liu A.-W., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Wan L., Hao L.-Y., Hu S.-M., Flaud J.-M. Global fit of the high-resolution infrared spectrum of D_2S // *Journal of molecular spectroscopy* – 2006. – V. 238. – P. 11–28.
4. Gillis J.R., Blatherwick R.D., Bonomo F.S. Analysis of ν_2 of D_2S // *Ohio State University.* – 1985. – 55 p.
5. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Lechuga-Fossat L. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of $D_2^{32}S$, $D_2^{34}S$, $HD^{32}S$ and $HD^{34}S$ // *Journal of molecular spectroscopy.* – 1985. – V. 109, Iss 2. – P. 300–333.