

УДК 543.422

Глобальный анализ квадрупольной сверхтонкой структуры в высоковозбужденных колебательных состояниях молекулы метилхлорида

В.Е. Николаева, Е.Д. Горбачева

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Громова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ven9@tpu.ru

Global analysis of quadrupole hyperfine structure in highly excited vibrational states of methyl chloride molecule

V.E. Nikolaeva, E.D. Gorbacheva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova

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

E-mail: ven9@tpu.ru

Abstract. In the present work, the effective Hamiltonian parameters of the $\text{CH}_2\text{Cl}_2^{35}$ molecule have been obtained by measuring the energies of vibrational-rotational transitions of the highly excited $2\nu_4$ band. The methyl chloride molecule is interesting to study due to its effect on ozone depletion, which makes it necessary to record these molecules, with which high-resolution molecular spectroscopy can help. In addition, the deposition of organochlorine compounds, of which the molecule in question is one, in oil pipelines and their subsequent contamination is a problem.

Key words: high resolution molecular spectroscopy, quadrupole splitting in methylene chloride, rotational and centrifugal distortion parameters.

Введение

Молекула метилхлорида интересна для изучения в связи с ее влиянием на разрушение озонового слоя, из-за чего возникает необходимость регистрировать эти молекулы, с чем может помочь молекулярная спектроскопия высокого разрешения. Помимо этого, проблему представляет отложение хлорорганических соединений, одним из которых является рассматриваемая молекула, в нефтепроводах и их последующее загрязнение.

В настоящей работе по результатам измерения энергий колебательно-вращательных переходов высоковозбужденной полосы $2\nu_4$ получены параметры эффективного гамильтониана молекулы $\text{CH}_2\text{Cl}_2^{35}$ [1].

Экспериментальная часть

Измерения энергий колебательно-вращательных переходов дважды возбужденного колебания ν_4 были выполнены в интервале от 0,075 до 1,090 ТГц на спектрах поглощения, полученных в лабораториях университета Кельна (Германия) и университета Лилля (Франция). Для покрытия областей 110–175 ГГц (спектр I), 500–740 ГГц (спектр IV) и 770–1090 ГГц (спектр V) использовались две различные системы спектрометра с диодом Шоттки в качестве детектора и InSb болометром замкнутого цикла с гелиевым охлаждением.

Молекула CH_2Cl_2 представляет собой асимметричный волчок, симметрия которого изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} . Если также учесть наличие двух симметрично эквивалентных ядер хлора и использовать схему связи I , F ядерных спинов $I = I(\text{Cl}_1) + I(\text{Cl}_2)$ с молекулярным угловым моментом $F = I + J$, то чисто вращательные, «разрешенные» переходы в основном колебательном состоянии CH_2Cl_2 удовлетворяют следующим правилам отбора:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1, \Delta F = \Delta J, \quad (1)$$

где J , K_a и K_c – квантовые числа, I – ядерный спин, F – молекулярный угловой момент.

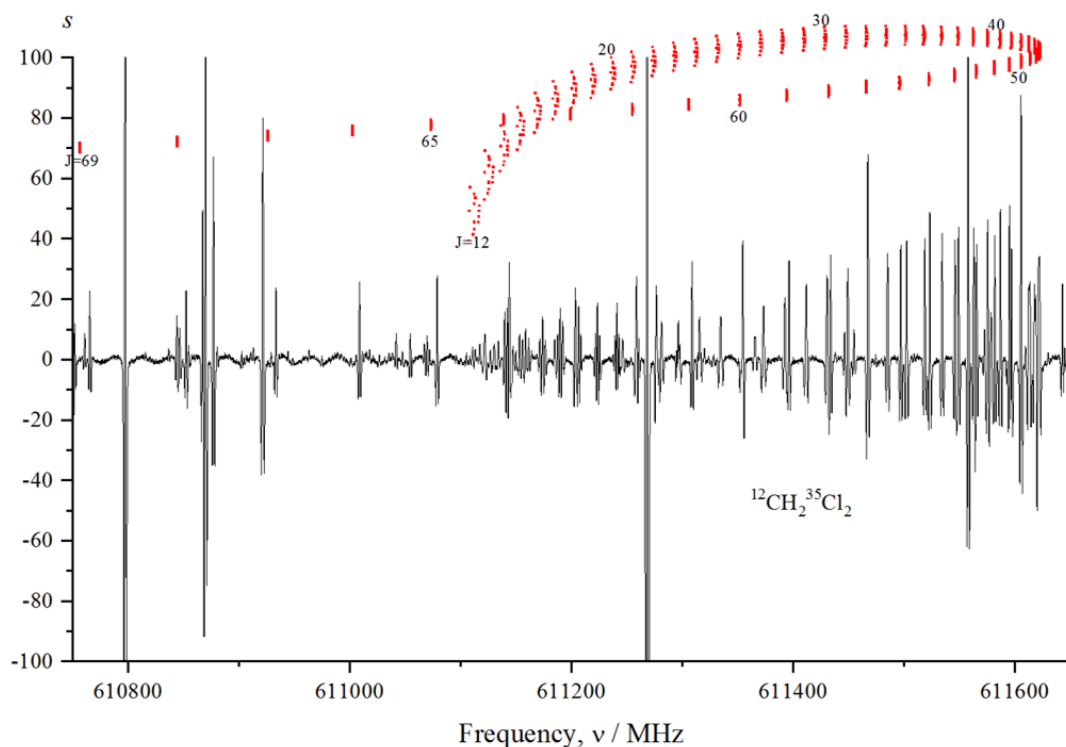


Рис. 1. Фрагмент экспериментального спектра, содержащий переходы Q -ветви для промежутка от $J = 12$ до $J = 69$. Красными точками обозначены интенсивности соответствующих переходов

На рис. 1 представлена часть экспериментального спектра, демонстрирующая переходы, удовлетворяющие условию $\Delta J = 0$ для квантовых чисел от $J = 12$ до $J = 69$. Красными точками над линиями переходов обозначены интенсивности соответствующих переходов. Экспериментальный спектр представляет собой набор синглетов (одиночных линий) и триплетов (линий, из-за квадрупольного расщепления, разделившихся на три линии); у триплетов измерялись частоты как центральных переходов, так и периферийных.

Используемый при расчетах гамильтониан приведен ниже (уравнение 2), он учитывает не только взаимодействия между электронами и ядрами, но и эффекты, связанные с вращением и колебаниями молекулы.

$$H = H_R + H_D + H_{D'} + H_{D''} \quad (2)$$

$$H_R = E^v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 \quad (3)$$

$$H_D = -\Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \quad (4)$$

$$H_{D'} = H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4] \quad (5)$$

$$H_{D''} = L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6] + P_K^v J_z^{10} \dots \quad (6)$$

Предварительные параметры были получены на основе информации о полосе ν_4 и основном колебательном состоянии, взятой из недавней работы [2], где анализировалось основное колебательное состояние молекулы $CH_2Cl_2^{35}$. Проанализированы 2760 частот, соответствующих 28370 переходам.

При помощи программного обеспечения Origin уточнены предсказания для центров переходов, а с использованием Loomis-Wood Program Software рассчитаны и измерены центры квадрупольных расщеплений. По полученным данным решена обратная задача: определены параметры эффективного гамильтониана для дважды возбужденного состояния $2\nu_4$.

На следующем этапе анализа (с целью улучшения параметров вращательного и центробежного искажения и определения χ -параметров квадрупольного расщепления) полученные 2760 экспериментальных положений линий периферийных компонентов всех мультиплетов были добавлены к исходному набору экспериментальных данных. Для обработки и анализа этих данных был использован специализированный программный пакет SPFIT/SPCAT Pickett [3], позволяющий эффективно обрабатывать большие массивы экспериментальных данных. Уточнение этих параметров необходимо для точного описания молекулярных уровней энергии и их взаимодействий, что с большей точностью моделировать поведение молекулы в различных условиях и предсказывать её спектроскопические переходы.

Результаты

В результате решения обратной спектроскопической задачи (с гамильтонианом (2)), получен набор из 27 параметров вращательного и центробежного искажения, которые воспроизводят исходные экспериментальные данные для $s_{\text{rms}} = 34$ кГц во всей области. В результате получен набор параметров, которые воспроизводят экспериментальные данные с экспериментальной точностью.

Заключение

В ходе нашего исследования была проведена работа по измерению значений частот, на которые приходятся одиночные линии и центры триплетов. Эти измерения были выполнены с значительно большей точностью по сравнению с ранее опубликованными данными, что позволяет нам более детально анализировать спектроскопические характеристики исследуемых систем.

На основе полученных данных, которые были получены в результате решения обратной спектроскопической задачи с использованием гамильтониана (2), был определен набор из 27 параметров вращательного и центробежного искажения. Эти параметры позволяют воспроизвести исходные экспериментальные данные с высокой степенью точности, достигая значения $s_{\text{rms}} = 34$ кГц во всей области исследования.

Список литературы

1. O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, H.S.P. Müller, L. Margulès. Submillimeter wave spectrum of methylene chloride, $^{12}\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$, $^{12}\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, and $^{12}\text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2$ up to 1.1 THz // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2024. – № 319.
2. Kisiel Z. Isotopic species, vibrational states and nuclear quadrupole splittings in CH_2Cl_2 from rotational spectroscopy at 8–18 GHz // J Mol Spectrosc. – 2024. – Vol. 406 – P. 111954.
3. Pickett HM. The fitting and prediction of vibration–rotation spectra with spin interactions // J Mol Spectrosc. – 1991. – Vol. 148. – P. 371–377.
4. А.Д. Быков, Л.Н. Сеница, В.И. Стариков Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекулы водяного пара. – Новосибирск: Издательство Сибирского отделения Российской академии наук, 1999.