

УДК:530.145

**КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛОСЫ $\nu_1+\nu_3$ МОЛЕКУЛЫ
ДИОКСИДА ХЛОРА В ДУБЛЕТНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ**

А.Н. Какаулин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ank41@tpu.ru

**RO-VIBRATIONAL ANALYSIS OF THE $\nu_1+\nu_3$ BAND OF THE CHLORINE DIOXIDE
MOLECULE IN DOUBLET ELECTRONIC STATE**

A.N. Kakaulin

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

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

E-mail: ank41@tpu.ru

Abstract. We report the spectrum of the $\nu_1+\nu_3$ band of chlorine dioxide centered in the infrared atmospheric window at 2038.934 cm^{-1} measured with essentially Doppler limited resolution at the instrumental line width of 0.003 cm^{-1} using the Bruker IFS 125 HR Fourier transform infrared spectrometer. The number of 2000 assigned transitions for the $\nu_1+\nu_3$ band with $N^{max} = 59$ and $K_a^{max} = 15$ provide a set of 22 accurate effective Hamiltonian parameters for the $\nu_1+\nu_3$ band.

Введение. Хлор имеет большое разнообразие оксидов, которые представляют интерес с точки зрения исследования фундаментальных аспектов химической связи и электронной структуры, а также с точки зрения изучения процессов, протекающих в атмосфере [1-6]. Диоксид хлора участвует в разрушении стратосферного озонового слоя через каталитический цикл [7]. Диоксид хлора является дезинфицирующим средством, позволяющим уничтожить вирусы, бактерии, плесень, а также это окислитель, который используют для отбеливания в целлюлозно-бумажной промышленности [8, 9]. Весьма актуальным является дискуссионное обсуждение роли ClO_2 как мощного дезинфицирующего средства в борьбе с пандемией COVID – 19.

В связи с вышесказанным, целью работы является анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы ClO_2 в диапазоне $1980\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, в котором локализована комбинационная полоса поглощения $\nu_1+\nu_3$.

Экспериментальная часть. Спектр молекулы ClO_2 был зарегистрирован в газовой фазе в диапазоне волновых чисел от 1980 до 2100 cm^{-1} с помощью инфракрасного спектрометра Bruker IFS 125 с преобразованием Фурье с разрешением $0,003\text{ cm}^{-1}$. Калибровка положений спектральных линий проводилась по линиям H_2O , OCS , CO . Спектр был записан при следующих экспериментальных условиях: количество сканирований – 2000; давление образца – 250 Па; Оптическая длина пути – 6,4 м; В качестве иллюстрации на рис 1 представлены спектр, где локализована полосы $\nu_1+\nu_3$.

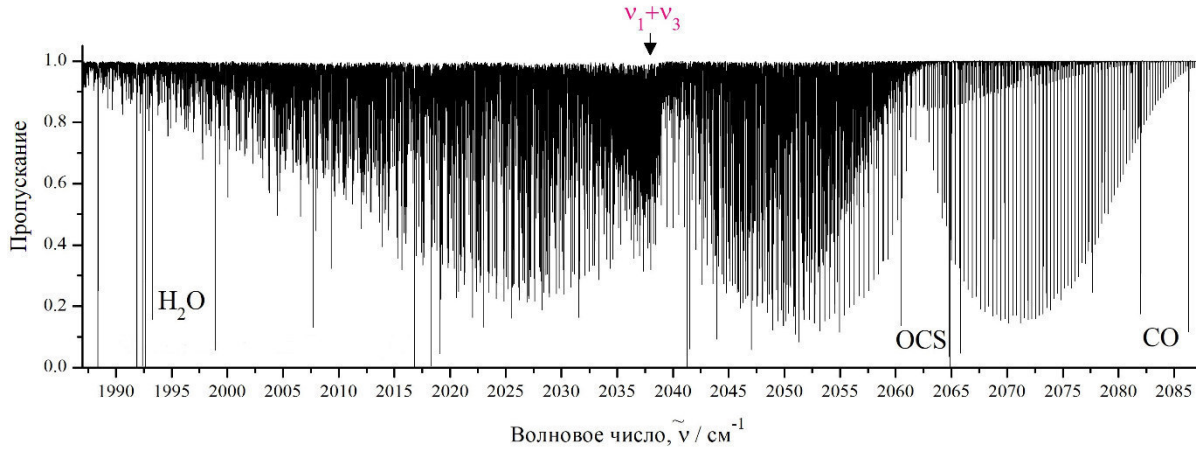


Рис. 1. Спектр молекулы ClO_2

Теоретические основы. Теоретический анализ основан на фундаментальных работах Ван Флека [10], Рейнса [11], Брауна и Сирса [12]. Спин-вращательно-колебательный гамильтониан Ван-Флека подвергается унитарному преобразованию на основе модификации операторной теории возмущений и дает эффективный спин-вращательный гамильтониан $H_{эфф}^v$ для отдельного колебательного состояния $|v\rangle$ в следующем общем виде: $\frac{+1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p)$,

$$\begin{aligned}
 H_{эфф}^v &= H_{вращ}^v + H_{спин-вращ}^v + H_{спин}^v \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r N_{\delta}^n + N_{\delta}^n N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,n} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \kappa_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (S_{\alpha}^p S_{\beta}^q S_{\gamma}^r S_{\delta}^n + S_{\delta}^n S_{\gamma}^r S_{\beta}^q S_{\alpha}^p)
 \end{aligned} \quad (1)$$

Чтобы получить уравнение (1), были учтены коммутационные соотношения [10] для фиксированных молекул компонентов операторов $N \dots$ и $S \dots$:

$$\begin{aligned}
 [N_{\alpha}, N_{\beta}] &= -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} N_{\gamma} \\
 [N_{\alpha}, S_{\beta}] &= -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} N_{\gamma}
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$[N_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma} \quad [N_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma} \quad (3)$$

$$[S_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma} \quad [S_{\alpha}, S_{\beta}] = -i \sum_{\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_{\gamma} \quad (4)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{p,q,r} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} v_{\alpha\beta\gamma\delta}^v (N_{\alpha}^p N_{\beta}^q N_{\gamma}^r S_{\delta} + S_{\delta} N_{\gamma}^r N_{\beta}^q N_{\alpha}^p)$$

В уравнениях (2) - (4), $i = \sqrt{-1}$; значения N и $S \dots$ обозначают компоненты операторов вращательного и полного спина электрона в молекула – фиксированной системе координат; индексы α, β, γ соответствуют x, y или z ; индекс $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ обозначает полностью антисимметричный тензор; а $[A, B]$ обозначает антикоммутатор ($AB + BA$).

Результаты. Было определено около 2000 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $N^{\text{макс}} = 59$ и $K_a^{\text{макс}} = 15$ в полосе $\nu_1 + \nu_3$, также были получены новые параметры изучаемого колебательного состояния. Интерпретация переходов была сделана на основе метода комбинационных разностей основного состояния. Новый набор параметров основного состояния дает возможность воспроизвести все начальные экспериментальные комбинационные разности с точностью, близкой к экспериментальной точности.

Заключение. В результате анализа спектров молекулы ClO_2 в области $1980\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$ было проинтерпретировано порядка 2000 переходов, принадлежащих полосе $\nu_1 + \nu_3$. При решении обратной спектроскопической задачи получено 22 спектроскопических параметра.

Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации № 291-м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tung K.K. Ko M.KW, Rodriguez J.M., Sze N.D. Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry // *Nature* –1986. – V. 322. – P. 811–814.
2. Solomon S., Mount G.H., Sanders R.W., Schmeltekopf A.L. Visible spectroscopy an McMudro Station, Antarctica: 2. Observations of OCIO // *J. Geophys. Res.* –1987. –V. 92, –P. 8329–8338.
3. Solomon S. The mystery of the Antarctic ozone «hole» // *Reviews of Geophysics* –1988. – V. 26., No 1, – P. 131-148.
4. Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion // *Nature.* –1990. – V. 347., No. 6291. – P. 347-354.
5. Lin, Jim J.; Chen, Andrew F.; Lee, Yuan T. UV Photolysis of ClOOCl and the Ozone Hole // *Chemistry - An Asian Journal* –2011. – V. 6. – P. 1664-1678.
6. Burkholder J.B., James B., Cox, R.A., Ravishankara, A. R. Atmospheric Degradation of Ozone Depleting Substances, Their Substitutes, and Related Species // *Chemical Reviews.* – 2015. – V. 115, – P. 3704–3759.
7. Molina L.T. and Molina M. J. Production of chlorine oxide (Cl_2O_2) from the self-reaction of the chlorine oxide (ClO) radical. // *J. Chem. Phys.* –1987. –V. 91, – P.433–436.
8. Popp D., Hafner T., Johnstone N. Environmental policy vs. public pressure: Innovation and diffusion of alternative bleaching technologies in the pulp industry // *Research Policy.* –2011. –V. 40., No. 9. pp. 1253–1268.
9. White G.C. White's handbook of chlorination and alternative disinfectants // *Wiley.* – 2010. – p. 1062.
10. Van Vleck J. H. The coupling of angular momentum vectors in molecules // *Reviews of Modern Physics.* – 1951. –V. 23., No. 3. – p. 213.
11. Raynes W. T. Spin splittings and rotational structure of nonlinear molecules in doublet and triplet electronic states // *The Journal of Chemical Physics.* –1964. –V. 41., No. 10. – P. 3020-3032.
12. Brown J. M., Sears T. J. A reduced form of the spin-rotation Hamiltonian for asymmetric-top molecules, with applications to HO_2 and NH_2 // *Journal of Molecular Spectroscopy.* – 1979. – V. 75., No. 1. – P. 111-133.