

УДК 543.422

**Новая модель эффективного дипольного момента молекул
типа аксиальной симметрии C_{3v} : приложения к исследованию абсолютных
интенсивностей в полосе ν_6 молекулы $CH_3^{35}Cl$**

С.С. Сидько

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sss60@tpu.ru

**A new model of the Effective Dipole Moment Model
for Axially Symmetric C_{3v} Molecules: Application to the Precise Study of Absolute
Line Strengths of the ν_6 Fundamental of $CH_3^{35}Cl$**

S.S. Sidko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sss60@tpu.ru

Abstract. The effective dipole moment model for molecules of axial C_{3v} symmetry is derived on the basis of the symmetry properties of a molecule which, on the one hand, is of the same order of efficiency (but much simpler and clearer in applications) as the analogous models derived on the basis of the irreducible tensorial sets theory, and, on the other hand, mathematically more correct in comparison with concepts like the Herman–Wallis function used in the models. For the ν_6 fundamental of $CH_3^{35}Cl$ the computer code was used for determination of the parameters of the derived effective dipole moment model.

Key words: $CH_3^{35}Cl$; effective rotational and effective dipole moment operators; absolute line positions and strengths; C_{3v} -symmetry molecule

Введение

Метилхлорид (CH_3Cl) является токсичным, бесцветным и легковоспламеняющимся газом, который широко используется в качестве хладагента и имеет многочисленные промышленные применения. В производстве хлористого метила преобладают природные источники, но существуют и более мелкие, важные антропогенные источники, такие как сжигание биомассы и сельскохозяйственная фумигация.

Особый интерес к изучению метилхлорида возник в последние годы как к одному из хлорорганических соединений, оказывающих негативное влияние на процессы промышленной транспортировки и переработки нефтепродуктов [1]. Существуют также теоретические исследования, в которых обсуждались поверхности потенциальной энергии, вычисления уровней колебательной энергии и некоторые другие аспекты колебательно-вращательной теории применительно к молекулам аксиальной симметрии, в частности CH_3Cl [2].

Анализ спектров позволяет получать большие объемы информации, касающейся веществ, входящих в смесь газов, в которых был снят спектр. Так анализ положения линий спектра позволяет идентифицировать вещества, входящие в газовую смесь, а анализ интенсивностей линий позволяет получать концентрацию веществ, парциальное давление, температуру и др.

В общем случае интенсивности колебательно-вращательных линии, обусловленная переходами из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$, определяются выражением [3]:

$$S_{\nu_0} = \frac{8\pi^3 \tilde{\nu}_0}{4\pi\epsilon_0 3hc} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_0}{k_B T}\right) \right] N \frac{g_i}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \mathcal{R}_i^f$$

где $\nu_0 = (E_f - E_i)/hc$ – волновое число перехода, а E_f и E_i – верхняя и нижняя энергии колебательно-вращательного перехода; g_i – статистический вес обусловленный ядерным спином; N – количество поглощающих молекул на единицу объема; $Z(T)$ – статистическая сумма; T – температура; \mathcal{R}_i^f – квадрат матричного элемента оператора дипольного момента.

Использование этой формулы для расчета выше перечисленных параметров газа невозможно без знания матричных элементов оператора дипольного момента.

В данной работе получена модель эффективного дипольного момента, основанная на свойствах симметрии молекулы с осевой симметрией C_{3v} , которая, в качестве иллюстрации работоспособности, была применена для анализа абсолютных интенсивностей полосы ν_6 молекулы $CH_3^{35}Cl$.

Экспериментальная часть

Два спектра CH_3Cl были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвайга в районе $500-1700\text{ cm}^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker (прототип ZP2001 IFS125 HR).

Спектрометр FTIR был объединен с двумя многоходовыми ячейками Уайта, длина основания которых составляет 1.0 и 24 м. ИК-источник излучения глобар, светоделитель KBr, а также детектор на основе антимолида индия (InSb) были использованы с подходящими ИК-фильтрами. Регистрация двух спектров проводилась при температуре $(294,45 \pm 0,3)\text{ K}$ и давлении 50 (спектр 1) и 300 (спектр 2) Па.

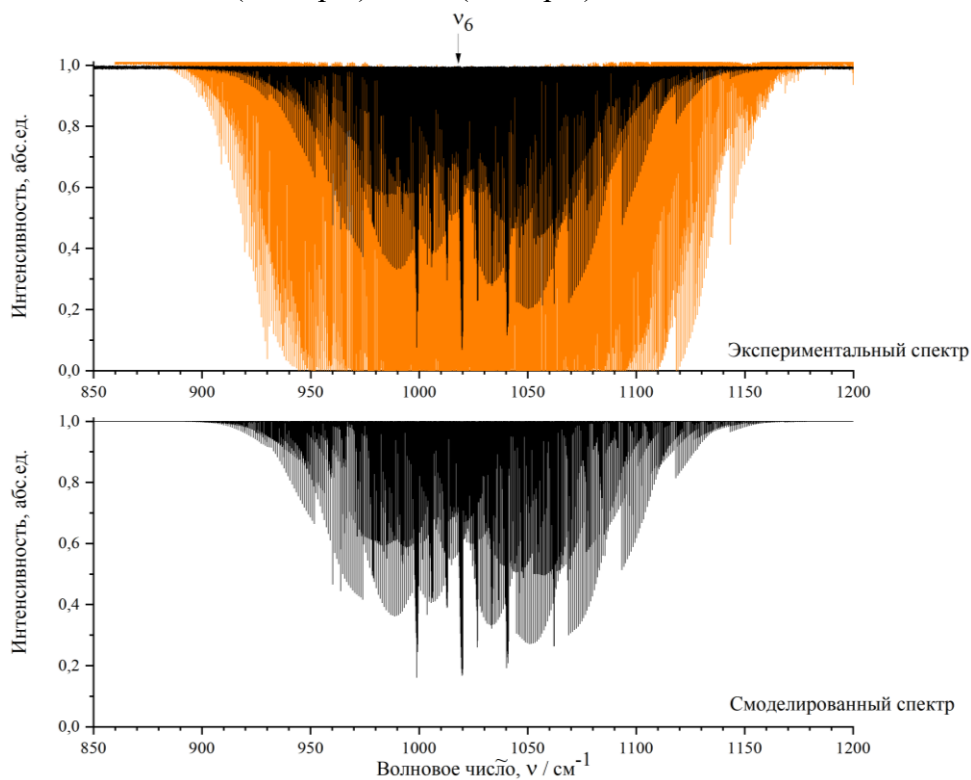


Рис. 1 Верхняя диаграмма: экспериментальные спектры 1 (черный) и 2 (оранжевый) CH_3Cl в области полосы ν_6 (условия эксперимента приведены выше). Нижняя диаграмма: смоделированный спектр 1

Специальные условия эксперимента (высокоточный контроль давления и температуры, а также обеспечение минимальных флуктуаций) были реализованы для экспериментального определения абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных линий поглощения молекулы $CH_3^{35}Cl$ на основе использования контура спектральной линии Артамана-Тран [4].

Анализ энергетической структуры осуществлялся с помощью метода комбинационных разностей (см., например, в [5]).

Эффективный гамильтониан, который используется в исследовании, был получен с учетом результатов и теорем теории неприводимых тензорных систем [6] и симметрии C_{3v} молекулы CH_3Cl .

Результаты

Модель эффективного дипольного момента для молекул с осевой симметрией C_{3v} получена на основе свойств симметрии молекулы. Эта модель учитывает поправки четвертого порядка к основному параметру дипольного момента. Полученный оператор оказался намного более простым и понятным для использования в приложениях по сравнению с существующими моделями.

Благодаря усовершенствованной модели и значительно лучшими экспериментальными данными по сравнению с теми, что были выполнены ранее, нам удалось проинтерпретировать в полосе ν_6 более 5100 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J = 68$ и $k = 21$, что более чем в 1,5 раза больше по сравнению с тем, чем было до того известно в мировой литературе. Выполненный методом наименьших квадратов анализ позволил воспроизвести весь объем экспериментальных данных со среднеквадратичным отклонением $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, что в 2 раза лучше, чем было известно до сих пор.

Абсолютные интенсивности более 2080 переходов были получены из соответствия их форм профилю Артмана-Тран, а параметры эффективного дипольного момента полосы ν_6 были определены с помощью компьютерной программы, созданной на основе теоретической модели. Средняя воспроизводимость экспериментальных данных составила порядка 3,4 %, что в несколько раз лучше, чем было ранее известно в литературе.

Заключение

В данной работе был получен новый эффективный оператор дипольного момента, учитывающий поправки четвертого порядка к основному параметру дипольного момента. Полученные результаты были использованы для точного анализа абсолютных интенсивностей 2080 отдельных переходов $CH_3^{35}Cl$ в области его полосы ν_6 на основе профиля линии Артмана-Тран.

На основе экспериментальных данных, полученных из анализа Фурье-спектра высокого разрешения в районе поглощения полосы ν_6 молекулы $CH_3^{35}Cl$ в модели профиля линии Артмана-Тран были определены экспериментальные абсолютные интенсивности более 2080 переходов, а также на основе метода комбинационных разностей были определены положения более 5100 линий.

Список литературы

1. Gutzeit, Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion // NACE–International corrosion conference series – Corrosion. – 2000. – P. 135866.
2. A.S. Grossman, K.E. Grant, W.E. Blass, D.J. Wuebbles, Radiative forcing calculations for CH_3Cl and CH_3Br // J. Geophys. – Res. 102 – 1997. – P. 13651–13656.
3. Flaud, J.; Camy-Peyret, C. Vibration–rotation intensities in H_2O –type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1 , ν_3 band of $H_2^{16}O$. // J. Mol. Spectrosc. – 1975. – 55. – P. 278–310. URL: [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(75\)90270-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(75)90270-2).
4. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.–M., Efficient computation of some speed–dependent isolated line profiles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2013. – 129. – P. 199–203. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.06.015>.
5. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S., High resolution FTIR study of $^{34}S^{16}O_2$: The bands $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ // J. Mol. Spectrosc. – 2015. – 318. – P. 26–33. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.09.009>
6. Fano U., Racah G., Irreducible tensorial sets // Academic Press. – New York. – 1959.