

УДК 543.422

**Исследование субмиллиметрового спектра высокого разрешения молекулы  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$** Ю.В. Худякова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Громова  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [yvh7@tpu.ru](mailto:yvh7@tpu.ru)

**Submillimeter-wave spectrum of  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$ : analysis**Y.V. Khudiakova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [yvh7@tpu.ru](mailto:yvh7@tpu.ru)

**Abstract.** *In the present study, the analysis of high-resolution rotational spectra of  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$  was performed. The absorption spectra were registered in submillimeter-wave regions from 0.075 up to 1.090 THz in Universität zu Köln (Germany) and Université de Lille (France). 1466 multiplet centrum frequencies for the values of quantum numbers up to  $J_{\max} = 101$  and  $K_{\max} = 19$  were assigned to the  $\nu_4$  band.*

**Key words:** *methylene chloride, submillimeter-wave spectroscopy, absorption, rotational spectroscopy*

**Введение**

Метиленхлорид (дихлорметан)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  относится к хлорорганическим соединениям (а именно, хлороалканам), это летучее, токсичное вещество. Дихлорметан широко применяется в промышленности в качестве растворителя, его попадание в окружающую среду с газоздушными выбросами – один из факторов, приводящих к образованию озоновых дыр [1, 2].

Актуальной задачей в настоящее время является оперативный контроль содержания дихлорметана в нефти, нефтепродуктах, т.к. наличие в них хлорорганических соединений приводит к коррозии оборудования, его износу и, как следствие, - к значительным расходам на ремонт, к авариям [3, 4]. Разработки в этой области представляют большой практический интерес для нефтеперерабатывающей промышленности. Спектроскопические исследования закладывают фундаментальные основы таких методик и приборов контроля.

Выбор для анализа молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  обусловлен ее недостаточной изученностью по сравнению с другими соединениями из класса хлороалканов. Ранее изучались спектры дихлорметана в среднем и дальнем инфракрасном (ИК), микроволновом диапазоне [5–7]. Интерпретация вращательных переходов в терагерцовой области для молекулы метиленхлорида до настоящего момента не проводилась.

Использование для анализа спектров субмиллиметрового (терагерцового) диапазона позволяет получить результаты с существенно большей точностью, чем ИК-исследования. Положения линий в таком эксперименте могут быть определены с погрешностью порядка 0,01 МГц, или  $10^{-7} \text{ см}^{-1}$ , в то время как для ИК-области характерны значения порядка  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [8]. В настоящей работе впервые проанализированы данные такой высокой точности для состояния  $\nu_4 = 1$  молекулы  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Экспериментальная часть**

Экспериментальный спектр был зарегистрирован в Кёльнском университете (Германия) и Университете Лилль (Франция) в диапазоне 0,075–1,090 ТГц.

Измерения проводились при комнатной температуре, при давлениях 1,5–10 Па, с использованием генератора сигнала R&S@SMF100A в качестве источника излучения и, в

зависимости от спектральной области, диода Шоттки либо охлаждаемого жидким гелием InSb (QMC Instruments Ltd) в качестве приемника.

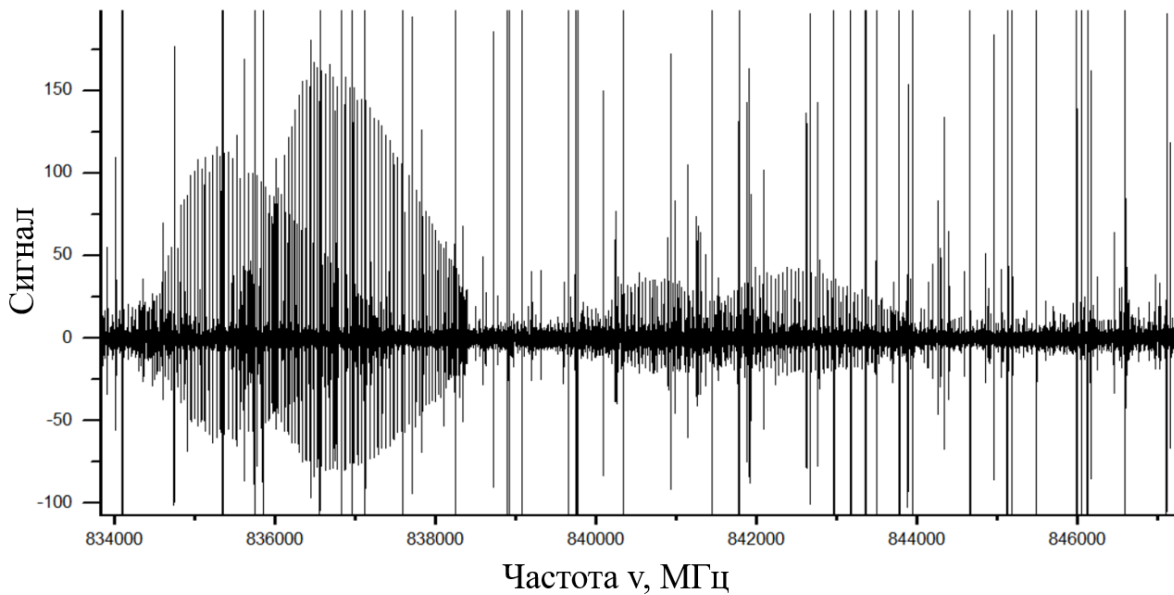


Рис. 1. Фрагмент спектра полосы  $\nu_4$  молекулы  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$

Дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  относится к молекулам типа асимметричного волчка с группой симметрии, изоморфной точечной группе  $C_{2v}$ . Исследовалась вращательная структура колебательного состояния  $\nu_4 = 1$  (полносимметричное ножничное колебание Cl-C-Cl, первое возбужденное состояние) изотополога  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$ . Для искомым переходов в Q-ветви выполнялись правила отбора  $\Delta J = 0, \Delta K_a = \pm 1$ .

Для решения обратной спектроскопической задачи требуется провести расчет параметров эффективного гамильтониана Уотсона, имеющего следующий вид [9]:

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

где  $J_x, J_y$  и  $J_z$  – компоненты оператора углового момента в молекулярно–фиксированной системе координат;  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ; квадратными скобками [..., ...] обозначены антикоммутаторы;  $E^v$  – колебательная энергия;  $A^v, B^v, C^v$  – вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями  $\nu$ ; остальные параметры являются параметрами центробежного искажения различных порядков.

Исследуемый спектр дихлорметана также позволяет наблюдать сверхтонкую структуру спектральных линий, обусловленную эффектом квадрупольного расщепления. Данный эффект характерен для молекул, в состав которых входят ядра со значением спина больше, чем 1/2 (для Cl ядерный спин равен 3/2) [10, 11]. В настоящей работе определялись положения только центров мультиплетов, сверхтонкая структура будет проанализирована в дальнейшем. Исследование квадрупольного расщепления спектральных линий, отвечающих переходам между вращательными уровнями состояния  $\nu_4 = 1$ , будет проведено впервые.

Интерпретация проводилась вплоть до значений  $J_{max} = 101$  и  $K_{a max} = 19$ , т.к. только линии, отвечающие переходам на данные  $K_a$ , присутствовали в зарегистрированном диапазоне.

В дальнейшем будут рассмотрены менее интенсивные линии двух других изотопологов дихлорметана,  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2$ , также наблюдаемые в экспериментальном спектре.

### Результаты

Проведена интерпретация спектра молекулы  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$ , в ходе которой определены положения 1466 вращательных переходов, отнесенных к полосе  $\nu_4$ .

### Заключение

В результате анализа вращательного спектра высокого разрешения молекулы  $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$  в диапазоне 0,075–1,090 ТГц определены положения 1466 спектральных линий. Полученные данные необходимы для решения обратной спектроскопической задачи на основе модели эффективных операторов.

### Список литературы

1. Sun, X. Removal of gaseous volatile organic compounds via vacuum ultraviolet photodegradation: Review and prospect // *Journal of Environmental Sciences*. – 2023. – Vol. 125. – P. 427–442.
2. Thurston, G.D. Outdoor Air Pollution: Sources, Atmospheric Transport, and Human Health Effects / G.D. Thurston – Text : direct // *International Encyclopedia of Public Health*. 2017. – P. 367–377.
3. Mitra, S. Organic Chlorides in Petroleum Crude Oil: Challenges for Refinery and Mitigations // *ChemBioEng Reviews*. – 2022. – Vol. 9, № 3. – P. 319–332.
4. Лестев, А.Е. Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования // *Бутлеровские сообщения*. – 2022. – Т. 72, № 12. – С. 68–73.
5. Duncan, J.L., Nivellini G.D., Tullini F. Methylene chloride: The mid-infrared spectrum of an almost vibrationally unperturbed molecule // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1986. – Vol. 118, № 1. – P. 145–162.
6. Myers, R.J., Gwinn W.D. The Microwave Spectra, Structure, Dipole Moment, and Chlorine Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Methylene Chloride // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – Vol. 120, № 9. – P. 1420–1427.
7. Tullini, F. The far-infrared spectrum of methylene chloride // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1989. – Vol. 138, № 2. – P. 355–374.
8. Ulenikov, O. High-resolution spectroscopy of  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ : Line positions and energy structure of the strongly interacting  $\nu_{10}$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_4$  and  $\nu_6$  bands // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2022. – Vol. 279. – P. 121401.
9. Watson, J. K. G. Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – Vol. 46. № 5. – P. 1935–1949.
10. Kisiel, Z., Białkowska-Jaworska E., Pszczółkowski L. Nuclear quadrupole coupling in  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$  and  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ : Evidence for systematic differences in orientations between internuclear and field gradient axes for terminal quadrupolar nuclei // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109, № 23. – P. 10263–10272.
11. Mallick, P.K. Rotational Spectra // *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* / ed. P.K. Mallick. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. – P. 13–53.