

УДК 543.422

Анализ интенсивности линий инфракрасного спектра $^{12}\text{CD}_4$ в области пентады

Гуань Синьжань

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н, О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 2498767673@qq.com

Line strength analysis of the $^{12}\text{CD}_4$ infrared spectra in the pentad region

Guan Xinran

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 2498767673@qq.com

Abstract. High accurate ro-vibrational spectra of $^{12}\text{CD}_4$ were measured in the pentad region with a Bruker IFS125 HR Fourier transform infrared (IR) spectrometer at an optical resolution of 0.003 cm^{-1} and different pressures and optical path-lengths. The analysis of 1264 experimental absolute transition strengths belonging to all nine ro-vibrational sub-bands of the $^{12}\text{CD}_4$ pentad was performed using the Voigt profile to simulate the measured line shape and to determine experimental line intensities. A set of 10 parameters was obtained from the weighted fit analysis of experimental data in the frame of the model of an effective dipole moment operator of the $^{12}\text{CD}_4$ pentad. The obtained set of 10 effective dipole moment parameters reproduces the initial 1264 absolute transition strengths with the $d_{\text{rms}} = 4.52\%$.

Key words: Tetradeuteromethane, infrared spectroscopy, high accurate ro-vibrational spectroscopy, absolute transition strengths

Введение

В химической физике метан можно рассматривать как прототип углеводорода, имеющий фундаментальное значение, начиная от теории химической связи, вращательной динамики в симметричных молекулах, нашего понимания структуры потенциальных гиперповерхностей, теории скорости унимолекулярных реакций, фундаментальной динамики бимолекулярных реакций. В последних случаях очень важно знание спектроскопических свойств не только основной модификации CH_4 , но и всех изотопных видов метана. В настоящей работе проводится анализ интенсивностей линий девяти подполос $\nu_3(F_2)$, $2\nu_4(F_2)$, $\nu_2+\nu_4(F_2)$, $\nu_2+\nu_4(F_1)$, $2\nu_4(E)$, $2\nu_2(E)$, $\nu_1(A_1)$, $2\nu_4(A_1)$, и $2\nu_2(A_1)$ молекулы $^{12}\text{CD}_4$.

Молекула CD_4 представляет собой молекулу типа сферического волчка, симметрия которой изоморфна точечной группе симметрии T_d . Как следствие, ее девять колебательных координат обладают следующей симметрией: $q_1 \in (A_1)$ – невырожденная, $q_2 \in (E)$ – дважды вырожденная, $q_3 \in (F_2)$ и $q_4 \in (F_2)$ – трижды вырожденная. Известно (см., например, [1, 2]), что вращательно-колебательные состояния таких молекул разбиваются на группы (полиады) более или менее изолированных состояний, которые взаимодействуют друг с другом внутри полиады. При этом отдельная полиада характеризуется полиадным числом $N = \omega_1 \simeq \omega_3 \simeq 2\omega_2 \simeq 2\omega_4$, а все колебательные состояния ($\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4$, Γ) (здесь Γ – симметрия колебательной функции), удовлетворяющие этому условию, объединяются в полиаду с близкими друг к другу колебательными энергиями.

Экспериментальная часть

Семь спектров чистого CD_4 были измерены с оптическим разрешением $0,003\text{ cm}^{-1}$ в диапазоне волн от 500 до 5000 cm^{-1} с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Bruker IFS125HR (прототип ZP2001) [3]. Три спектра I, II и IV были использованы в нижнем

спектральном диапазоне $500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, содержащем фундаментальные полосы ν_2 и ν_4 и информацию о «горячих переходах» и «горячих полосах», которые вносят вклад в обертоновые и комбинационные полосы, которые играют важную роль для анализа данной работы. Однако в центре внимания оказалась спектральная область $1800\text{--}2400\text{ см}^{-1}$. Обзор трех (спектры III, VI и VII) из семи спектров $^{12}\text{CD}_4$, записанных в области $1800\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, показан на верхней части рис. 1. Ветви P, Q и R полос ν_3 , $\nu_2+\nu_4$ и $2\nu_4$ хорошо видны в спектрах VI и VII. Идентичность молекулы, а также химическая и изотопная чистота видна из спектров.

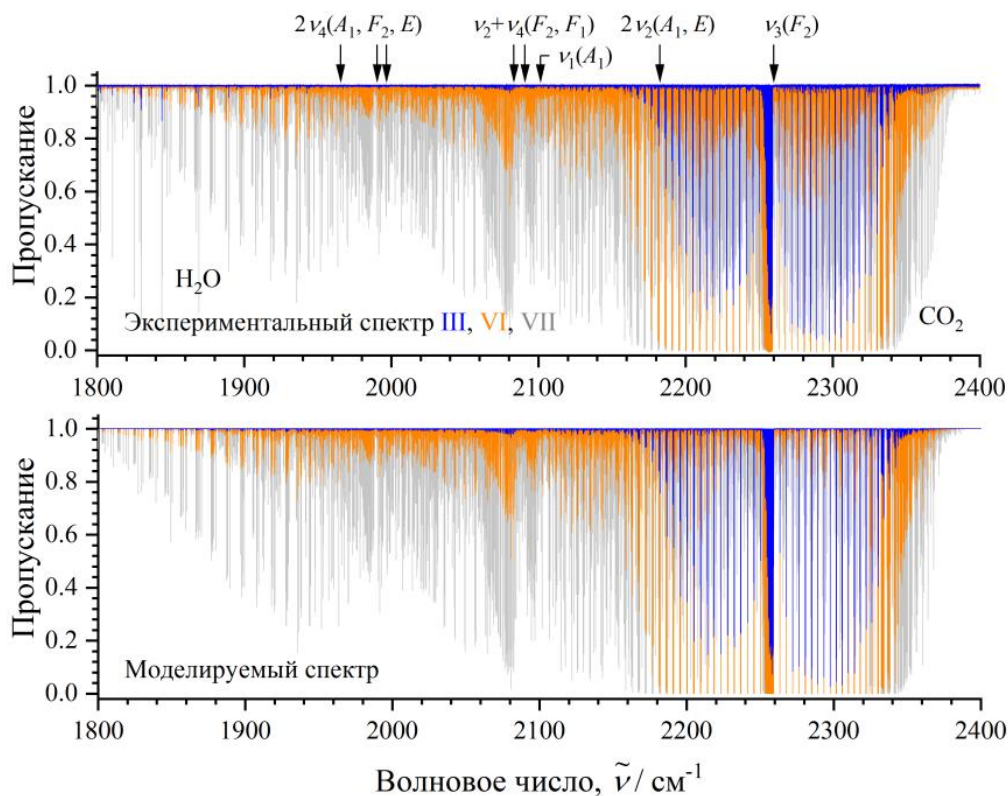


Рис. 1. Верхняя часть: Обзорные спектры III (синий), VI (оранжевый) и VII (серый) $^{12}\text{CD}_4$ в области пентадных полос; Нижняя часть показывает смоделированные спектры $^{12}\text{CD}_4$

Доплеровское уширение для $^{12}\text{CD}_4$ при температуре около 294 К находится в диапазоне от $0,005$ до $0,0066\text{ см}^{-1}$ для области между 1800 и 2400 см^{-1} ; полная ширина линии при давлении 352 Па составляет $0,00080\text{ см}^{-1}$ для спектра с самым высоким давлением, что практически незначительно; а инструментальная ширина линии составляет $0,0020\text{ см}^{-1}$, являясь произведением номинального инструментального разрешения $0,003\text{ см}^{-1}$ и коэффициента аподизации Боксар 0,68. Таким образом, общая ширина линии в анализируемой области для семи зарегистрированных спектров находится в диапазоне от $0,00536$ до $0,00696\text{ см}^{-1}$ (что может быть аппроксимировано корнем квадратным из свертки доплеровской ширины, уширение линии давлением и инструментальной ширины линии). Калибровка положений спектральных линий проводилась по линиям CO_2 и H_2O [3–5].

Давление измерялось с помощью манометров с емкостным датчиком Pfeiffer CMR, изготовленных по керамической технологии, с диапазоном давления до 100 и 1000 гПа. Они имеют температурную компенсацию, заводскую калибровку, устойчивы к агрессивным газовым средам и не зависят от вида газа.

Используя закон Беера-Ламберта, сила линии S может быть выведена из площади одной линии поглощения A_{Line} , постоянной Больцмана k_B , (парциального) давления P газа $^{12}\text{CD}_4$, температуры T в (К) и оптической длины пути L (м):

$$S = \frac{k_B T}{PL} A_{Line} \quad (1)$$

где (с применением декадного логарифма $lg = \log_{10}$), e – естественная константа (около 2,71828), $I_0(\nu)$ – интенсивность полосы ν , $I(\nu)$ – интенсивность полосы ν после поглощения, $d\nu$ – интегральный микроэлемент частоты ν .

$$A_{Line} = \frac{1}{lg(e)} \int lg \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right) d\nu \quad (2)$$

Интенсивности линий были получены прямым интегрированием измеренных эффективных линий поглощений, которые хорошо согласуются с профилем Фойгта.

Результаты

Были получены 1264 индивидуальных абсолютных интенсивности линий, относящихся ко всем девяти колебательно-вращательным подполосам пентады $^{12}\text{CD}_4$.

Заключение

Был проведен анализ абсолютных интенсивностей переходов в ИК-Фурье-спектре высокого разрешения $^{12}\text{CD}_4$, которые были зарегистрированы на спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker IFS 125HR в области пентады. 1264 индивидуальных абсолютных интенсивности линий, относящихся ко всем девяти колебательно-вращательным подполосам пентады $^{12}\text{CD}_4$ с использованием профиля Фойгта для моделирования формы измеренных линий. Из взвешенного анализа экспериментальных данных в рамках модели оператора эффективного дипольного момента был получен набор из 10 параметров. Полученный набор из 10 параметров эффективного дипольного момента воспроизводит исходные 1264 абсолютные интенсивности линий с $d_{rms} = 4,52\%$.

Список публикаций

1. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Sennikov P.G., Koshelev M.A., Velmuzhova I.A., Velmuzhov A.P., Bulanov A.D. High resolution study of $^M\text{GeH}_4$ ($M = 76,74$) in the dyad region // J Quant Spectrosc Radiat Transfer. – 2014. – Vol. 144. – P. 11–26.
2. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Kashirina N.V., Fomchenko A.L., Sydow C., Bauerecker S. High resolution study of $^M\text{SiH}_4$ ($M = 28, 29, 30$) in the dyad region: Analysis of line positions, intensities and half-widths // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 203. – P. 496–510.
3. Albert S., Keppler Albert K., Quack M. High-resolution Fourier transform infrared spectroscopy. // Handbook of high resolution spectroscopy. John Wiley & Sons. – 2011. – P. 965–1020.
4. Maki A.G., Wells J.S. Wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements // National Institute of Standards and Technology. – 1991. – 668 p.
5. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., R. Hashemi et al. The HITRAN2020 Molecular Spectroscopic Database // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2022. – Vol. 277 (11). – P. 107949.