

УДК 543.422

**Первые исследования сверхтонкой квадрупольной вращательной структуры
винилхлорида ($C_2H_3^{35}Cl$) в высоковозбужденных вращательных состояниях
вплоть до 1,1 ТГц**

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

**The study of the hyperfine quadrupole rotational structure of vinyl chloride ($C_2H_3^{35}Cl$)
in highly excited rotational states up to 1.1 THz**

Y.V. Khudiakova

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

Abstract. In the present study, the analysis of high-resolution rotational spectra of $C_2H_3^{35}Cl$ was performed. The absorption spectra were registered in submillimeter-wave regions from 170 up to 1100 GHz in Universität zu Köln (Germany). About 5100 line positions for the values of quantum numbers up to $J_{max} = 93$ and $K_{max} = 27$ were assigned to the ground vibrational state. The fit of the parameters of the Hamiltonian and of the quadrupole splitting χ -parameters was made. The obtained set of twenty three rotational and centrifugal distortion parameters and two χ -parameters reproduces quadrupole-rotational transitions with the $d_{rms} = 20$ kHz.

Key words: vinyl chloride, submillimeter-wave spectroscopy, hyperfine structure, rotational spectroscopy.

Введение

Винилхлорид C_2H_3Cl – хлорорганическое соединение, широко используемое в промышленности, преимущественно при производстве поливинилхлорида. Попадание винилхлорида в атмосферу с газовоздушными выбросами – один из факторов, приводящих к разрушению озонового слоя; также соединение канцерогенно, потому необходим контроль его содержания в воздухе [1].

Кроме того, в последнее время важной задачей является оперативное определение хлорорганики в нефти, нефтепродуктах, т.к. наличие в них таких веществ приводит к коррозии оборудования, его износу и, следовательно, – к расходам на ремонт, авариям [2]. Спектроскопические методы позволяют определить не только общее содержание хлора, но и содержание отдельного хлорорганического соединения. Разработки в этой области представляют практический интерес для нефтегазодобывающей и нефтегазоперерабатывающей промышленности. Спектроскопические исследования хлорорганических соединений закладывают фундаментальные основы для создания таких методик.

Ранее изучались спектры винилхлорида в микроволновом [3, 4] и инфракрасном (ИК) диапазоне [5, 6]. Анализ спектров субмиллиметрового (терагерцового) диапазона позволяет получить результаты с существенно большей точностью, чем ИК-исследования: погрешность определения положений линий в таком эксперименте меньше на несколько порядков [7]. В данной работе впервые были исследованы спектры основного колебательного состояния молекулы $C_2H_3^{35}Cl$ вплоть до 1,1 ТГц. Это позволило рассмотреть высоковозбужденные вращательные состояния и их сверхтонкую структуру, а также воспроизвести с помощью параметров, полученных в результате анализа, выполненного в данной работе, положения линий с точностью, в десятки раз превышающей точность, достигнутую в других публикациях.

Экспериментальная часть

Экспериментальный спектр поглощения молекулы (см. рис. 1) был зарегистрирован в Кёльнском университете (Германия) в диапазоне от 170 до 1100 ГГц.

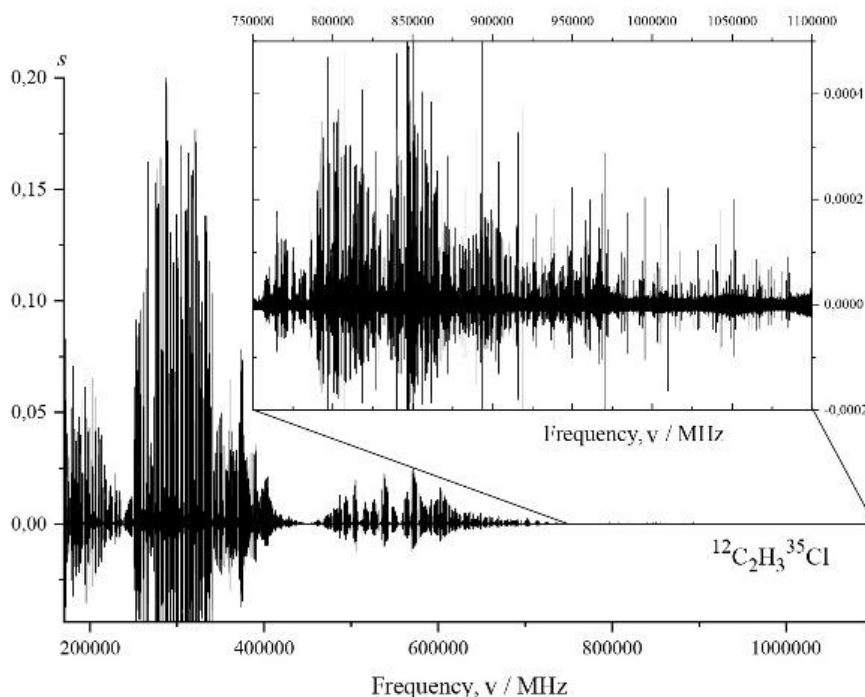


Рис. 1. Фрагмент спектра молекулы $C_2H_3^{35}Cl$

Винилхлорид C_2H_3Cl относится к молекулам типа асимметричного волчка с группой симметрии, изоморфной точечной группе C_s . В данной работе исследовалась вращательная структура основного колебательного состояния его изотополога, $C_2H_3^{35}Cl$. В результате было проинтерпретировано около 5100 линий с квантовыми числами до $J_{max} = 93$ и $K_{a\ max} = 27$ в соответствии с правилами отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K_a = 0$, $\Delta K_c = \pm 1$ (для переходов типа a) и $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K_a = \pm 1$, $\Delta K_c = \pm 1$ (для переходов типа b).

Для решения обратной спектроскопической задачи требуется провести расчет параметров эффективного гамильтониана Уотсона, имеющего следующий вид [8]:

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

где A^v , B^v , C^v – вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями v ; остальные параметры являются параметрами центробежного искажения различных порядков.

Исследуемый спектр винилхлорида также позволяет наблюдать сверхтонкую структуру спектральных линий, обусловленную эффектом квадрупольного расщепления, который возникает, так как молекула имеет ядро со значением спина I больше, чем $1/2$: $I(Cl) = 3/2$ [9]. Была проведена интерпретация расщепленных линий (дублетов), при этом выполнялось правило отбора $\Delta F = \Delta J$ (здесь $F = I + J$). Затем сверхтонкая структура была описана с помощью двух параметров χ .

Результаты

Было проинтерпретировано около 5100 вращательных переходов, отнесенных к основному колебательному состоянию молекулы $C_2H_3^{35}Cl$, в том числе дублетов. Максимальные значения квантовых чисел составили $J_{max} = 93$ и $K_{a\ max} = 27$. Был получен набор из двадцати трех параметров эффективного гамильтониана и двух χ -параметров, описывающих квадрупольное расщепление, воспроизводящих положения экспериментальных линий со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 20$ кГц, что более чем на три порядка лучше, чем в предыдущих исследованиях молекулы винилхлорида.

Заключение

В результате анализа спектра высокого разрешения молекулы $C_2H_3^{35}Cl$ в субмиллиметровом диапазоне от 170 до 1100 ГГц были определены положения около 5100 спектральных линий, при этом были рассмотрены высоковозбужденные вращательные состояния. Полученные данные были использованы для решения обратной спектроскопической задачи на основе модели эффективных операторов, для определения параметров, описывающих квадрупольную структуру спектра.

Список литературы

1. Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions // Chemical Reviews. – 1986. – Vol. 86, № 1. – P. 69–201.
2. Mitra, S. Organic Chlorides in Petroleum Crude Oil: Challenges for Refinery and Mitigations // ChemBioEng Reviews. – 2022. – Vol. 9, № 3. – P. 319–332.
3. Merke I. et al. The millimeter-wave spectrum and structure of vinyl chloride // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1996. – Vol. 177, №. 2. – P. 232–239.
4. Demaison J. et al. Microwave and high resolution infrared spectra of vinyl chloride, ab initio anharmonic force field and equilibrium structure // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2005. – Vol. 232, № 2. – P. 174–185.
5. De Lorenzi A., Giorgianni S., Bini R. High-resolution FTIR spectrum of vinyl chloride: rovibrational analysis of the ν_{10} and ν_{11} fundamental bands // Molecular Physics. – 2000. – Vol. 98, № 6. – P. 355–362.
6. De Lorenzi A., Giorgianni S., Bini R. High-resolution FTIR spectroscopy of the C-Cl stretching mode of vinyl chloride // Molecular Physics. – 1999. – Vol. 96, № 1. – P. 101–108.
7. Ulenikov O. High-resolution spectroscopy of C_2H_3D : Line positions and energy structure of the strongly interacting ν_{10} , ν_7 , ν_8 , ν_4 and ν_6 bands // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – Vol. 279. – P. 121401.
8. 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.
9. Hayashi M., Inagusa T. Microwave spectrum, structure and nuclear quadrupole coupling constant tensor of ethyl chloride and vinyl chloride // Journal of molecular structure. – 1990. – Vol. 220. – P. 103–117.