

ОБ УЛУЧШЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ $C_2H_2D_2$ –
CIS НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТОЧНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
ДАННЫХ О ПОЛОСАХ ν_{10} , ν_7 , ν_6 И ν_3

Ю.В. Конова

Научный руководитель: профессор, к.ф.-м.н. О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ch-yuliya28@mail.ru

ON THE IMPROVEMENT OF THE GROUND VIBRATIONAL STATE PARAMETERS OF THE
 $C_2H_2D_2$ – CIS MOLECULE ON THE BASIS OF PRECISE EXPERIMENTAL DATA ON THE ν_{10} ,
 ν_7 , ν_6 И ν_3 BANDS

Yu.V. Konova

Scientific Supervisor: Prof., PhD. O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ch-yuliya28@mail.ru

Abstract. $C_2H_2D_2$ -cis is an asymmetric top molecule with twelve different vibrational modes. Because of its symmetry (C_{2v}), all vibrational states of the $C_2H_2D_2$ -cis molecule are divided into 4 groups of the states of different symmetry. In the present study the ν_{10} (A_1), ν_7 (B_2), ν_6 (B_1) and ν_3 (A_1) bands of the $C_2H_2D_2$ -cis are considered. Ground state rotational and centrifugal distortion parameters are improved on the basis of the IR experimental data of the present study. The FTIR spectra were recorded with a Bruker 120HR spectrometer in Technological university of Braunschweig (Germany) at room temperature with a pressure of 0.07, 1.5 and 2.0 mbar, an absorption path length of 4, 4, 24, respectively, and a spectral resolution of 0.0021 cm^{-1} . As the results of the fit of obtained values of the ro-vibrational energy levels, the set of 16 parameters of the ground vibrational state was determined which reproduced the initial energy values with an experimental accuracy.

Введение. Колебательно-вращательная спектроскопия является одним из важнейших источников количественной информации о квантово-механических характеристиках объектов микромира. Изучение тонкой структуры позволяет определить фундаментальные характеристики молекул, которые предоставляют возможность для исследования различных сложных эффектов внутримолекулярной природы. Колебательно-вращательные спектры поглощения высокого разрешения дают наиболее полную информацию о характере внутримолекулярных взаимодействий состояний и свойствах молекул. Определяемые из эксперимента параметры спектральных линий содержат информацию о важнейших структурных и динамических параметрах молекул таких как: структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал, электрический и магнитный моменты. Анализ спектров позволяет определить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых постоянных, энергий диссоциаций и других величин, характеризующих структуру многоатомных молекул. Полученные данные о колебательно-вращательном движении молекул

необходимы для решения различных задач астрофизики, атмосферной оптики, физики полупроводников и других научных и технических проблем [1,2].

Для корректности решения колебательно – вращательной задачи необходимо выполнение как минимум двух главных условий. Это наличие высокоточных экспериментальных данных и корректно определенные параметры математической модели основного колебательного состояния. В связи с этим в данной работе приводятся результаты по уточнению параметров, описывающих вращательную структуру основного состояния молекулы $C_2H_2D_2$ – cis. Уточнение параметров было произведено на основе высокоточной экспериментальной информации о колебательно-вращательных полосах, находящихся в диапазоне инфракрасных длин волн $600 - 1200\text{ см}^{-1}$.

Объект исследования. Молекула $C_2H_2D_2$ – cis является изотопологом молекулы этилена, C_2H_4 , которая в свою очередь представляет интерес для изучения, как с теоретической, так и с практической точки зрения. Молекула этилена является прототипом для различных органических молекул, вследствие чего интенсивно изучается в физической химии. Также этилен и его изотопологи ($C_2H_2D_2$ – cis, $C_2H_2D_2$ – trans, $C_2H_2D_2$ – as и др.) являются объектами исследований в астрофизике и планетологии, т.к. были обнаружены в атмосферах планет гигантов (Юпитер, Сатурн, Нептун) и экзо – планет.

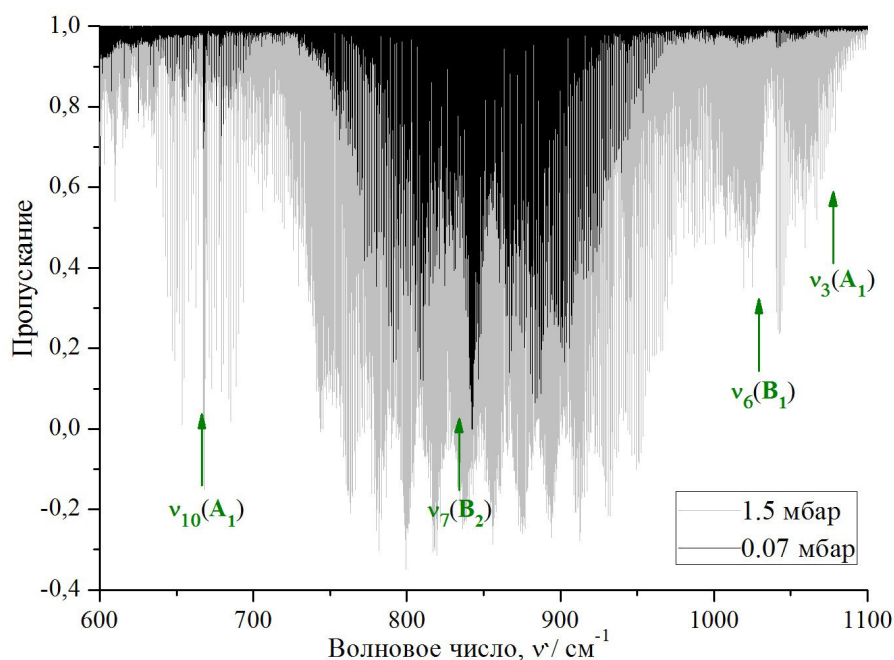


Рис. 1. Спектр пропускания $C_2H_2D_2$ – cis в диапазоне $600-1100\text{ см}^{-1}$

Экспериментальная часть. Для анализа высокоточных экспериментальных данных использовались три спектра молекулы $C_2H_2D_2$ – cis диапазона длин волн $580-1210\text{ см}^{-1}$. Спектры были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120 в Техническом университете г. Брауншвейга (Германия), в основе работы которого лежит принцип интерферометра Майкельсона. Исследуемый образец находился в газообразном состоянии при комнатной температуре при давлении 0.07, 1.5 и 2.0 мбар, оптическая длина пути составляла 4, 4 и 24 м соответственно. Процедура детектирования спектра осуществлялась МСТ (Mercury-Cadmium-Telluride) детектором. Используемый при регистрации спектров образец газа молекулы cis- $C_2H_2D_2$ был приобретен у Кембриджской изотопной лаборатории (Cambridge Isotope Laboratories). Химическая и изотопическая чистота образца оценивается более чем в 99%.

Экспериментальное разрешение прибора составляет $0,0021 \text{ см}^{-1}$. Спектры были откалиброваны с помощью спектральных линий молекул N_2O и H_2O .

Методы исследования. Молекула $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ – является молекулой типа ассиметричный волчок, имеет 12 нормальных колебаний и 4 неприводимых представления [3] и принадлежит группе симметрии, изоморфной точечной группе C_{2v} . Для описания экспериментальных данных была использована модель эффективного гамильтониана с учетом резонансов между исследуемыми состояниями [4]:

$$H^{\text{vib.-rot.}} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v\tilde{v}},$$

где $|1\rangle = (v_{10} = 1, A_1)$, $|2\rangle = (v_7 = 1, B_2)$, $|3\rangle = (v_6 = 1, B_1)$, $|4\rangle = (v_3 = 1, A_1)$.

В ходе проделанной работы были исследованы вращательные структуры полос v_7 , v_6 (ранее были исследованы в работах [5,6]) и v_{10} , v_3 , структуры которых были исследованы впервые. Вращательные энергии основного состояния были рассчитаны с параметрами из работы [7]. Корректность интерпретации контролировалась построением соответствующих «экспериментальных» комбинационных разностей основного состояния (КРОС). Было обнаружено, что начиная с квантовых чисел $J=20-22$, разницы между значениями КРОС, полученные из экспериментальных переходов и рассчитанных при помощи [7], начинает увеличиваться с возрастанием главного квантового числа. По этой причине было сделано уточнение параметров основного колебательного состояния. Для улучшения параметров было использовано более чем 800 комбинационных разностей с максимальными значениями квантовых чисел $J_{\text{max}}=38$ $K_a^{\text{max}}=17$. На основе полученных колебательно-вращательных энергий была решена обратная спектроскопическая задача и определен набор параметров эффективного гамильтониана для основного состояния, который позволяет воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $0,0001 \text{ см}^{-1}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-00-00001 мол_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1989. – С. 71-74.
2. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational – Rotational spectra. – Elsevier: Amsterdam, 1982.
3. Макушкин Ю.С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул /Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников, А.Е. Чеглоков . - Томск : Изд-во Том. Ун-та, 1990.-224с.
4. Watson. J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric – top molecules. - J. Chem. Phys. – 1967. –Т. 46 – С.1935-1949.
5. Tan T.L., Lebron G.B. High-resolution infrared analysis of the v_7 band of cis-ethylene- d_2 (cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$)// J. Mol. Spectrosc. 2010; 261:87-90.
6. Tan T.L., Gabona M.G. Analysis of the Coriolis interaction between v_6 and v_4 bands of ethylene-cis- d_2 (cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$) by high-resolution FTIR spectroscopy// J. Mol. Spectrosc. 2012; 272:51-4.
7. Hegelund F., Nicolaisen F.M. the Infrared Spectrum of Gaseous cis- d_2 -ethylene below 1400 cm^{-1} // J. Mol.Spectrosc. 1987; 126:32-57.