

АНАЛИЗ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$
В ДИАПАЗОНЕ $1550 - 1950 \text{ CM}^{-1}$

Фанцэ Чжан

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1946529618@qq.com

HIGH RESOLUTION FTIR SPECTROSCOPY OF $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ IN THE $1550 - 1950 \text{ CM}^{-1}$ REGION

Fangce Zhang

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 1946529618@qq.com

Abstract. *In the present study, the high resolution infrared spectra of the $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecule were recorded for the first time with a Bruker IFS 120 HR Fourier transform interferometer and analyzed in the region of $1550 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ where the bands $\nu_1+\nu_2$ and $\nu_2+\nu_3$ are located. Around 1050 and 1570 transitions were assigned in the experimental spectra with the maximum values of quantum numbers $J^{\text{max.}} / K_a^{\text{max.}}$ equal to 64/16 and 58/19 to the bands $\nu_1+\nu_2$ and $\nu_2+\nu_3$, respectively. The subsequent weighted fit of experimentally assigned transitions was made with the Hamiltonian model, which considers the resonance interactions between the studied vibrational states. As the result, a set of 16 fitted parameters was obtained which reproduces the initial 1442 ro-vibrational energy values obtained from the assigned transitions with the $d_{\text{rms}} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.*

Введение. Высокий уровень развития колебательно-вращательной спектроскопии молекул позволяет адекватно описывать полученную экспериментальную информацию и предсказывать свойства спектров молекул в других, отличных от исходных, спектральных диапазонах. Анализ спектров позволяет определить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых постоянных, энергий диссоциации и других величин, характеризующих свойства многоатомных молекул. Идентификация спектра объясняет происхождение каждой линии спектра, то есть указывает между какими состояниями происходит переход, соответствующий данной линии. Таким образом, регистрируя и анализируя спектры молекул, можно получить информацию об ее энергетических уровнях. Положение уровней, в свою очередь, определяется физическими свойствами молекул.

Диоксид серы – одно из важнейших химических соединений, которое используется в научных исследованиях в таких областях как химия, астрофизика, лазерная физика и т.д. Исследование спектров высокого разрешения диоксида серы имеет важное значение для планетологии, в частности, физики и химии атмосферы Венеры, где содержание двуокиси серы в миллионы раз выше, чем в земной атмосфере [1]. Как следствие, в течение многих лет проводятся спектроскопические исследования данной молекулы в микроволновой, субмиллиметровой и инфракрасной областях.

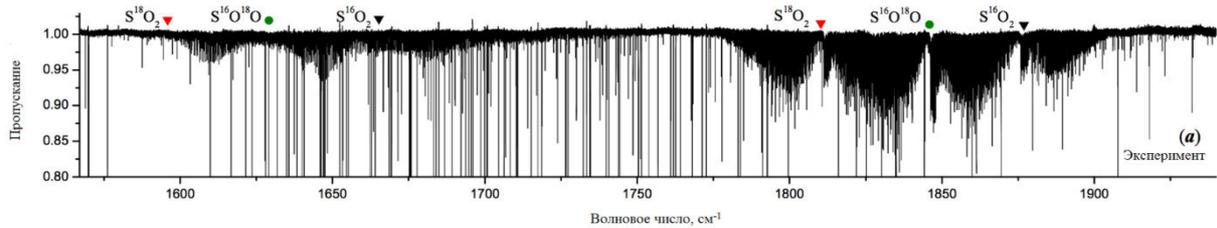


Рис. 1. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в диапазоне $1550 - 1950 \text{ см}^{-1}$

В данном исследовании экспериментальные спектры высокого разрешения были зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре Bruker IFS120HR при температуре 298.15 К с разрешением между $0,0034 \text{ см}^{-1}$ (в 1500 см^{-1}) и $0,0040 \text{ см}^{-1}$ (в 2000 см^{-1}) при разных давлениях и эффективных длинах оптической пути 5 Па, 450 Па и 4 метра, 24 метра. Полученный в результате экспериментальной регистрации спектр в диапазоне $1550 - 1950 \text{ см}^{-1}$ показан на рисунке 1.

Методы исследования. Молекула $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ является молекулой типа асимметричного волчка с величиной параметра асимметрии $k = (2B - A - C)/(A - C) \cong -0,945$, и группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии Cs [2]. Правила отбора в данной молекуле: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta K_a = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$ для любой полосы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ [3].

Для анализа экспериментальных данных была использована модель эффективного гамильтониана, который учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид [4]:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v, \tilde{v}} \quad (1)$$

Диагональные блоки гамильтониана в данном выражении, описывающие вращательную структуру невозмущённых колебательных состояний, имеют вид оператора Уотсона [5]:

$$\begin{aligned} H^{vv} = & E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4]_+ \\ & + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J_z^8 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

где $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; $[A, B]_+ = AB + BA$; E – центр полосы; A^v, B^v, C^v – эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями (v); $\Delta_K^2, \Delta_{JK}^2, \Delta_J^2$ – параметры центробежного искажения различного порядка.

Недиагональный блок описывает резонансные взаимодействия между колебательными состояниями $v_1 + v_2$ и $v_2 + v_3$ и имеет вид

$$H^{12} = H_F^{12} + H_{Cy}^{12}. \quad (3)$$

Два оператора в правой стороне описывают резонансные взаимодействия типа Ферми и Кориолиса

$$H_F^{12} = {}^{12}F_0 + {}^{12}F_K J_z^2 + {}^{12}F_J J^2 + \dots + {}^{12}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + \dots \quad (4)$$

$$H_{Cy}^{12} = iJ_x H_{12}^{(1)} + H_{12}^{(1)} iJ_x + [J_y, J_z]_+ H_{12}^{(2)} + H_{12}^{(2)} [J_y, J_z]_+ + \dots \quad (5)$$

где

$$H_{12}^{(i)} = \frac{1}{2} {}^{12}C^i + {}^{12}C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} {}^{12}C_J^i J^2 + {}^{12}C_{KK}^i J_z^4 + {}^{12}C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} {}^{12}C_{JJ}^i J^4 + \dots \quad (6)$$

Результаты. В данной работе выполнен теоретический анализ впервые зарегистрированных спектров высокого разрешения молекула $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в спектральном диапазоне 1550 – 1950 см^{-1} , где расположены полосы $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$. Было проинтерпретировано около 1050 и 1570 переходов полос $\nu_1+\nu_2$ и $\nu_2+\nu_3$, с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{max.}}/K_a^{\text{max.}}$, равными 64/16 и 58/19, соответственно.

В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены параметры эффективного гамильтониана, который учитывает резонансные взаимодействия между исследуемыми полосами. В результате анализа набор из 16 спектроскопических параметров получен из «подгонки» со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1

Спектроскопические параметры колебательных состояний (110) и (011) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (в см^{-1})

Параметр	$\nu_1+\nu_2$ (110)	$\nu_2+\nu_3$ (011)
E	1628,186942(51)	1846,149452(27)
A	2,01016454(77)	1,98799762(52)
B	0,32291319(19)	0,32337318(14)
C	0,276260917(94)	0,27626904(11)
$\Delta_K \times 10^4$	0,915302(85)	0,886838(91)
$\Delta_{JK} \times 10^5$	-0,36439(81)	-0,39245(86)
$\Delta_J \times 10^6$	0,19657(12)	0,19926(11)
${}^{12}C_K^1 \times 10^4$	0,228(56)	-
${}^{12}C_J^1 \times 10^6$	0,382(79)	-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Marcq, J.-L. Betraux, F. Montmessin, D. Belyaev // Nat Geosci. 2013. № 6. С.25–28.
2. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. –М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. – 647 с.
3. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. // Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул, Ч. 1. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. – 248 с.
4. Макушкин Ю.С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. // Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул, Ч. 2. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. – 234 с.
5. Watson J. K. G. // Mol. Phys. 1968. V 15. P 479.