

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ($\nu_5=\nu_{12}=1$) МОЛЕКУЛЫ C_2D_4** М.А. Меркулова

Научный руководитель: профессор, к.ф.-м. н. О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mam36@tpu.ru

**DETERMINATION OF THE ENERGY STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PARAMETERS
OF THE VIBRATION STATE ($\nu_5=\nu_{12}=1$) OF C_2D_4 MOLECULE**M.A. Merkulova

Scientific Supervisor: Prof., PhD, O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mam36@tpu.ru

Abstract. For the first time, high-accurate Fourier-transform infrared spectra of the C_2D_4 molecule were recorded and analyzed in the region of $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ where $\nu_5+\nu_{12}$ band is located. The 529 ro-vibrational energies of the ($\nu_5=\nu_{12}=1$) vibrational state are reproduced by set of 12 fitted spectroscopic parameters with the $d_{rms}=0.0013\text{ cm}^{-1}$.

Введение. Молекула этилена и ее изотопологи интенсивно исследуются экспериментаторами и теоретиками на протяжении последних десятилетий. Как простейший алкен этилен представляется молекулой-прототипом для исследования углеводородов. В связи с этим, информация о внутренних свойствах данной молекулы позволяет более подробно рассмотреть вопрос о взаимосвязанных спектрах, динамике и потенциальных гиперповерхностях многих органических молекул [1]. Знание точного вида внутримолекулярной потенциальной функции молекулы необходимо для изучения проблем динамики химических реакций [2], фрагментации молекул под воздействием излучения [3], моделирования колебательной структуры и идентификации молекул. Последнее невозможно без знания точной спектроскопической информации о вращательных структурах колебательных полос различных изотопологов этилена, в том числе его дейтерированных модификаций [1].

В связи с вышесказанным, целью работы является анализ колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы C_2D_4 в диапазоне $3300-3500\text{ cm}^{-1}$, в котором локализована сильная комбинационная полоса поглощения $\nu_5+\nu_{12}$.

Теоретическая модель исследования. Определение энергетического спектра молекулы при квантовомеханическом рассмотрении подразумевает под собой нахождение собственных значений E оператора энергии молекулы. Знание собственных функций позволяет определить вероятность переходов, рассчитать средние значения физических величин, характеризующих молекулу, и многое другое. В рамках данной работы используются два приближенных метода решения уравнения Шредингера: приближение Борна-Оппенгеймера и метод эффективных гамильтонианов. Как следствие, при решении обратной спектроскопической задачи, в качестве оператора Гамильтона используется

эффективный гамильтониан, имеющий вид оператора Уотсона для изолированного колебательного состояния (см., например, [1]).

Результаты и обсуждение. Спектр молекулы C_2D_4 был зарегистрирован в диапазоне длин волн от 3300 до 3500 cm^{-1} с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125 с разрешением 0.0025 cm^{-1} , в основе работы которого лежит принцип интерферометра Майкельсона. Спектр был записан при следующих экспериментальных условиях: давление образца – 105 Па; оптическая длина пути – 24 м; количество сканирований – 500. Зарегистрированный спектр представлен на рис. 1, центр полосы $\approx 3386 cm^{-1}$.

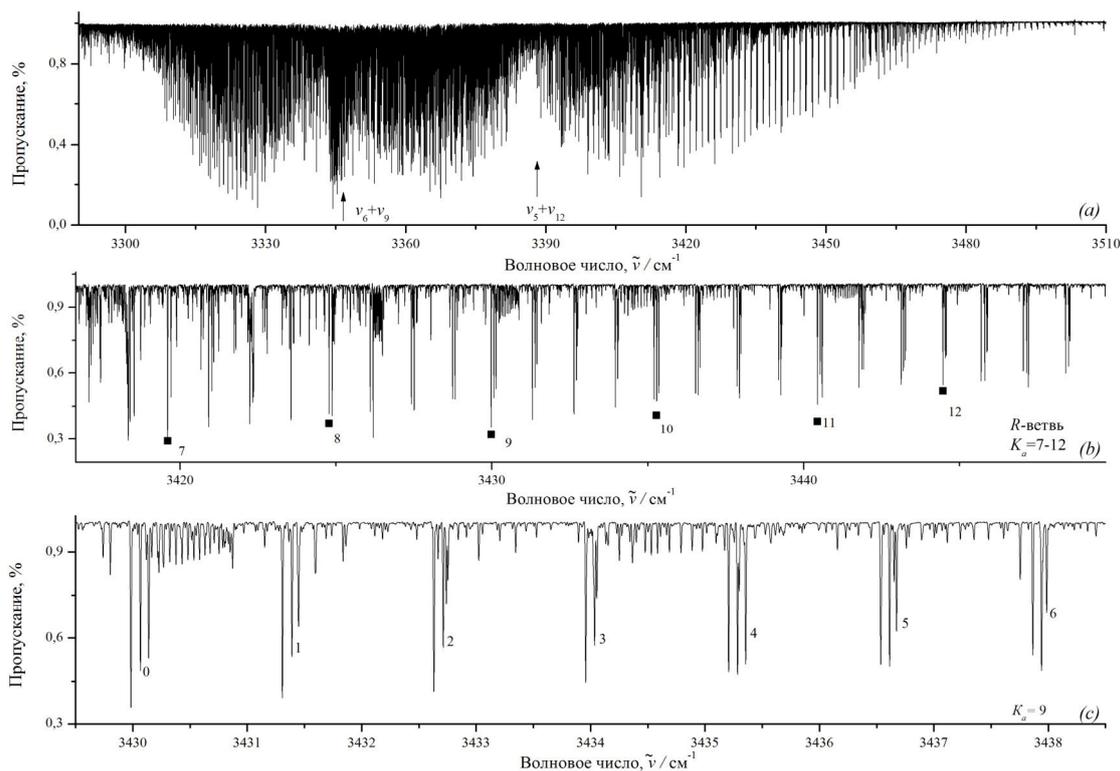


Рис. 1 - Спектр молекулы C_2D_4 в диапазоне 3300-3500 cm^{-1}

Исследуемая полоса является полосой b типа и имеет следующие правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K_a = \pm 1, \pm 3, \dots$ и $\Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$ [4]. Для интерпретации спектра был использован метод комбинационных разностей [5]. Информация об энергетических уровнях основного колебательного состояния была получена из работы [6]. В качестве наглядного примера проведенной интерпретации на рис. 1 (b) и (c) можно наблюдать структуру R ветви исследуемой полосы.

В результате работы с помощью метода комбинационных разностей проинтерпретировано 2080 колебательно-вращательных переходов, соответствующих 529 энергиям до $J^{max} = 22$ и $K_a^{max} = 12$. В результате решения обратной задачи впервые получены спектроскопические параметры колебательного состояния ($v_5=v_{12}=1$), которые позволяют воспроизводить колебательно-вращательные уровни энергий с точностью $0.13 \cdot 10^{-2} cm^{-1}$. В качестве иллюстрации часть найденных переходов представлена в таблице 1. Полученный набор из 12 спектроскопических параметров, обусловленный 177 уровнями, представлен в табл. 2.

Таблица 1

Часть переходов, соответствующих полосе $\nu_5 + \nu_{12}$ молекулы C_2D_4

| $J K_a K_c$ | $J' K_a' K_c'$ | Переход, cm^{-1} | Пропускание, % | Энергия, cm^{-1} | Среднее значение, cm^{-1} | $\delta \cdot 10^{-4}, cm^{-1}$ |
|-------------|----------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 12 9 3 | 11 8 4 | 3250.3321 | 52.1 | 3450.7964 | 3450.7963 | 1 |
| | 12 10 2 | 3170.4201 | 58.2 | 3450.7964 | | |
| | 13 10 4 | 3153.4827 | 63.3 | 3450.7963 | | |
| 13 9 4 | 12 8 5 | 3251.5536 | 55.1 | 3467.6702 | 3467.6701 | -3 |
| | 13 10 3 | 3170.3564 | 83.5 | 3467.6701 | | |
| | 14 10 5 | 3152.1095 | 66.2 | 3467.6697 | | |
| 11 10 1 | 10 9 2 | 3253.1920 | 56.8 | 3469.6828 | 3469.6826 | 2 |
| | 11 11 0 | 3167.4468 | 94.0 | 3469.6824 | | |
| | 12 11 2 | 3151.8256 | 68.9 | 3469.6825 | | |
| 12 10 2 | 11 9 3 | 3254.4283 | 59.8 | 3485.2493 | 3485.2491 | 2 |
| | 12 11 1 | 3167.3919 | 91.7 | 3485.2489 | | |
| | 13 11 3 | 3150.4645 | 71.5 | 3485.2490 | | |

Таблица 2

Спектроскопические параметры колебательного состояния ($\nu_5 = \nu_{12} = 1$) молекулы C_2D_4

| Параметр | $(\nu_5 = \nu_{12} = 1) C_2D_4, cm^{-1}$ | Параметр | $(\nu_5 = \nu_{12} = 1) C_2D_4, cm^{-1}$ |
|--------------------------|--|-------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| E | 3386.14881(69) | $\Delta_J \cdot 10^4$ | 0.01156(86) |
| A | 2.46485(25) | $H_J \cdot 10^8$ | 0.105(23) |
| B | 0.737601(80) | $L_{JK} \cdot 10^{11}$ | -0.87(11) |
| C | 0.562587(93) | $P_K \cdot 10^{11}$ | -0.2370 (62) |
| $\Delta_K \cdot 10^4$ | 0.4648 (28) | $P_{KKJ} \cdot 10^{11}$ | 0.2407 (37) |
| $\Delta_{JK} \cdot 10^4$ | 0.0049(13) | $\delta_J \cdot 10^4$ | 0.0064(16) |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulenikov O.N. et al. High resolution analysis of C_2D_4 in the region of 600 – 1150 cm^{-1} // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 182. – 2016. – P. 55 – 68.
2. Аминова Р.М. и др. Поверхности потенциальной энергии молекулярных систем. Квантово-химические методы анализа ППЭ: учебно-методическое пособие. – 2009.
3. Тулуб А.В., Симон К.В. Фрагментация молекул под воздействием мгновенного возмущения на примере молекулы пропана // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 102., №. 2. – С. 219-226.
4. O.N.Ulenikov et al. High resolution analysis of C_2D_4 in the region of 600 – 1150 cm^{-1} // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 182. – 2016. – P. 56 – 57.
5. А.П. Щербаков и др. Спектральный логический обработчик для научных работников. Программный комплекс // Институт оптики атмосферы СО РАН. – Томск, 2013. – 37 с.
6. Rothman L.S. et al. The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2003. – V. 82. – P. 50 – 67.