

УДК 534.422

**Случайные резонансы в многоатомных молекулах: $\text{H}_2\text{C} = \text{CD}_2$,
состояния $(\nu_2 = 1, A_1)/(\nu_7 = 2, A_1)/(\nu_8 = 2, A_1)$**

Д.А. Кузьминов, П.А. Глушков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтерева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dak97@tpu.ru

**Random resonances in polyatomic molecules: $\text{H}_2\text{C} = \text{CD}_2$,
states $(\nu_2 = 1, A_1)/(\nu_7 = 2, A_1)/(\nu_8 = 2, A_1)$**

D.A. Kuzminov, P.A. Glushkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,
E-mail: dak97@tpu.ru

Abstract. *The work is devoted to the experimental and theoretical study of the deuterated ethylene isotopologue $\text{H}_2\text{C} = \text{CD}_2$. Spectra recorded with high resolution of $0,0025 \text{ cm}^{-1}$ in the region of $13000\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$. The ν_2 , $2\nu_7$ and $2\nu_8$ bands analyzed by use of CD-method. The main contributions to the off-diagonal resonance blocks of the effective Hamiltonian, which describe Coriolis-type resonances, are calculated.*

Key words: *molecular spectroscopy, effective Hamiltonian, random resonances, method of combinational differences.*

Введение

Молекула этилена важна для многочисленных научных и прикладных задач физики, химии, астрофизики, метеорологии, атмосферной оптики. Этилен – это природное ненасыщенное органическое соединение, содержащееся в окружающем воздухе и влияющее на химический состав атмосферы и глобальный климат. В результате реакции с гидроксильным (ОН) радикалом этилен играет значительную роль в химии тропосферы и образовании озона. Этилен является одним из наиболее важных веществ, изучаемых в астрофизике. Он был обнаружен в атмосферах внешних планет Юпитера, Сатурна, Нептуна. Поэтому в течение многих лет молекула этилена и ее различные изотопологи были предметом обширных исследований.

Экспериментальная часть

Исследуемый спектр высокого разрешения молекулы $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$ зарегистрирован в области $1060\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$, где расположены полосы ν_2 , $2\nu_7$ и $2\nu_8$. С помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker IFS-125HR были сняты два спектра, при общих экспериментальных условиях: температуре 294 К и разрешении $0,0025 \text{ cm}^{-1}$. Различие заключается в длине оптического пути – 16 м и 24 м – и давлении – 0,3 мбар и 1,4 мбар, соответственно. Два спектра необходимы для проведения наиболее полного анализа серий переходов с большими значениями квантовых чисел J , K_a , для которых линии становятся слабо интенсивными. На Рисунке 1 приведен обзорный спектр, зарегистрированный с меньшим давлением.

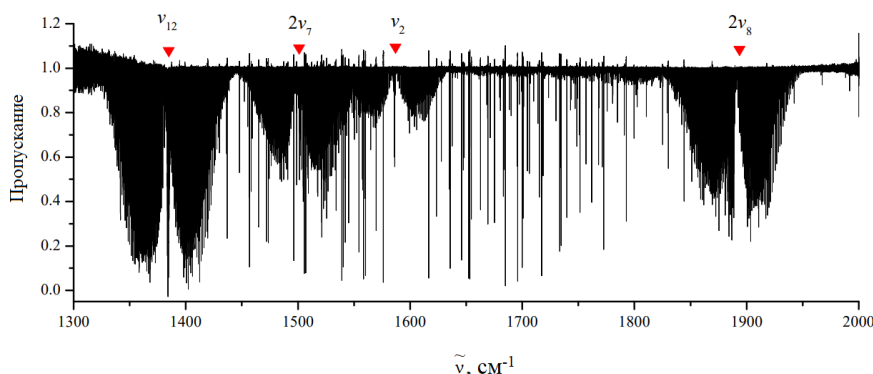


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$, зарегистрированный с давлением 0,3 мбар и длиной пути 16 м при комнатной температуре

Рассматриваемые полосы в заданном диапазоне ν_2 (растяжение $\text{C}=\text{C}$) и $2\nu_7$ (первый обертоном внеплоскостного колебания $\text{CH}_2=\text{CD}_2$) являются полосами a – типа [1]. Правила отбора для таких полос:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 2n; \Delta K_c = 2n + 1.$$

В дальнейшем будет решена обратная спектроскопическая задача: определены вращательные, центробежные и резонансные параметры, которые входят в систему резонирующих состояний.

Теоретический метод исследования

В данном диапазоне присутствуют полосы $\nu_{12}(A_1)$, $2\nu_{10}(A_1)$, $\nu_7+\nu_{10}(A_2)$, $\nu_4+\nu_{10}(B_2)$, $\nu_4+\nu_7(B_1)$ соответствующие состояния которых резонируют по типам Ферми, Дарлинг-Деннисона и Кориолиса [3], которые образуют систему резонирующих состояний. В рассматриваемом диапазоне энергий расположено 16 таких полос, из которых ν_2 , $2\nu_7$ и $2\nu_8$ являются одними из самых ярких и интенсивных. Энергии верхних состояний полос ν_2 и $2\nu_7$ уже рассчитаны, производится расчёт энергий нового состояния, которое также важно, так как даст большой вклад в расчёт гамильтониана - $2\nu_8$, центр полосы для которой рассчитан на основе параметров из работы [2].

Метод эффективных операторов, используемый для теоретического анализа, включая описание резонансных взаимодействий построен для 8 состояний. Матрица эффективного оператора, при этом, имеет вид, приведенный на Рисунке 2.

		A_1				A_2		B_1	B_2
		ν_{12}	$2\nu_7$	ν_2	$2\nu_8$	$\nu_7+\nu_{10}$	$\nu_8+\nu_{10}$	$\nu_4+\nu_7$	$\nu_4+\nu_{10}$
A_1	ν_{12}	W	F	F	F	C_Z		C_y	C_x
	$2\nu_7$		W	F	DD				
	ν_2			W	F			C_y	C_x
	$2\nu_8$				W				
A_2	$\nu_7+\nu_{10}$					W		C_x	C_y
	$\nu_8+\nu_{10}$						W		
B_1	$\nu_4+\nu_7$							W	C_Z
B_2	$\nu_4+\nu_{10}$								W

Рис. 2. Матрица эффективного оператора

$$H_{\text{eff}} = \sum_{vv'} H^{vv'} \quad (1)$$

Эффективный гамильтониан (1) содержит в диагональной части W – гамильтониан Уотсона [1]:

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

A^v, B^v, C^v – эффективные вращательные параметры с колебательным состоянием v , а другие параметры представляют собой коэффициенты центробежных искажений разного порядка.

Между атомами возникает связь, и за счёт передвижения по ним электронов возникают ангармонические силовые колебания. Происходит колебание атомов, а именно удлинение/укорачивание связей и изменение угла между ними. Потенциальная энергия, входящая в состав гамильтониана, складывается из этих силовых параметров.

Анализ спектра молекулы $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$ полос v_2 , $2v_7$ и $2v_8$ выполнен с использованием метода комбинационных разностей до максимального значения квантового числа $K_a = 12$, квантовое число в некоторых сериях достигает значений $J^{\text{max}} = 41$. Параметры основного состояния и его структура были взяты из работы [3].

Результаты

Проведен анализ колебательно-вращательных переходов в полосах v_2 , $2v_7$ и $2v_8$. Всего найдено 3015 переходов. Количество экспериментально определенных колебательно-вращательных уровней составило 722.

Заключение

Выполненный анализ колебательно-вращательных полос дает информацию о положениях линий поглощения этилена $\text{H}_2\text{C} = \text{CD}_2$ в спектральной области $1300\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$. Полученная информация используется для решения обратной спектроскопической задачи в модели эффективных операторов с учетом резонансных взаимодействий типа Ферми и Кориолиса.

Список литературы

1. Bézard B., Moses J.L., Lacy J., Greathouse T., Richter M., Griffith C. Detection of ethylene (C_2H_4) on Jupiter and Saturn in non-auroral regions // Bull. Am. Astron. Soc. – 2001. – Vol. 33. – P.1079.
2. Martin, Jan M. L. et al. The anharmonic force field of ethylene, C_2H_4 , by means of accurate ab initio calculations // The Journal of chemical physics. – 1995. – Vol. 103, № 7. – P.2589–2602.
3. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Berezkin K.B., Sklyarova E.A, Maul C. Study of the High Resolution FTIR Spectrum of $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ in the Region of $1300\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$: the v_{12} (A1) and $2v_{10}$ (A1) Bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2015. – Vol. 161. – P.180–96.
4. Harper J., Duncan J.L. High-resolution infrared study of ethylene-1,1-D2 in the 2000 to 1200 см^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. – 1982. – Vol. 95. – P.413–31.