

УДК 534.422

**СЛУЧАЙНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ: $H_2C = CD_2$,
СОСТОЯНИЯ ($v_2 = 1, A_1$) / ($v_7 = 2, A_1$)**

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: $H_2C = CD_2$,
STATES ($v_2 = 1, A_1$) / ($v_7 = 2, A_1$)**

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 $H_2C = CD_2$. The analysis of vibrational-rotational absorption bands v_2 and $2v_7$, registered in the range of 1060-2000 cm^{-1} with a high resolution of 0.0025 cm^{-1} , was performed. The main contributions to the off-diagonal resonance blocks of the effective Hamiltonian, which describe Coriolis-type resonances, are calculated.*

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.

Экспериментальное исследование. Исследуемый спектр высокого разрешения молекулы $CH_2 = CD_2$ зарегистрирован в области 1060-2000 cm^{-1} , где расположены полосы v_2 и $2v_7$. С помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker IFS-125HR были сняты два спектра, при общих экспериментальных условиях: температуре 294 К и разрешении 0.0025 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.

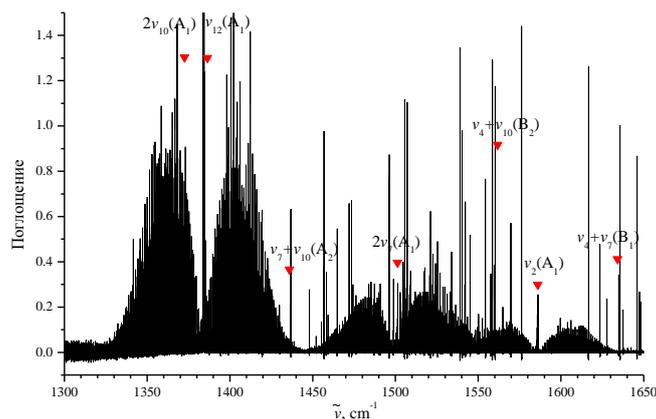


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$, зарегистрированный с давлением 0,3 мбар и длиной пути 16 м при комнатной температуре

Рассматриваемые полосы в заданном диапазоне ν_2 (растяжение $\text{C} = \text{C}$) и $2\nu_7$ (первый обертона 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.

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 [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
		$2\nu_{10}$	ν_{12}	$2\nu_7$	ν_2	$\nu_7+\nu_{10}$	$\nu_8+\nu_{10}$	$\nu_4+\nu_7$	$\nu_4+\nu_{10}$
A_1	$2\nu_{10}$	W		DD	F	$\xi_{7,10}^z$	$\xi_{8,10}^z$		$\xi_{4,10}^x$
	ν_{12}		W						
	$2\nu_7$			W	F			$\xi_{4,10}^y$	
	ν_2				W				
A_2	$\nu_7+\nu_{10}$					W		$\xi_{4,10}^x$	$\xi_{4,7}^y$
	$\nu_8+\nu_{10}$						W		$\xi_{4,8}^y$
B_1	$\nu_4+\nu_7$						W	$\xi_{10,7}^z$	
B_2	$\nu_4+\nu_{10}$								W

Рис. 2. Матрица эффективного оператора

$$H_{eff} = \sum_{v\nu'} H^{v\nu'} \quad (1)$$

Эффективный гамильтониан (1) содержит в диагональной части W- гамильтониан Уотсона [2]:

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

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

Для резонансных блоков, отвечающих за взаимодействие типа Ферми вид оператора

$$H_{v\bar{\nu}} = {}^{v\bar{\nu}}F_0 + {}^{v\bar{\nu}}F_K J_z^2 + {}^{v\bar{\nu}}F_J J^2 + {}^{v\bar{\nu}}F_{KK} J_z^4 + {}^{v\bar{\nu}}F_{KJ} J_z^2 J^2 + {}^{v\bar{\nu}}F_{JJ} J^4 + \dots + {}^{v\bar{\nu}}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + \\ {}^{v\bar{\nu}}F_{Kxy} [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)] + {}^{v\bar{\nu}}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots$$

где ${}^{v\bar{\nu}}F_0$ – параметр чисто колебательного взаимодействия. Все остальные параметры описывают колебательно-вращательную часть Ферми-взаимодействия.

Резонанс типа Кориолиса имеет вид

$$H_{v\bar{\nu}} = iJ_y H_{v\bar{\nu}}^{(1)} + H_{v\bar{\nu}}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z] + [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + H_{v\bar{\nu}}^{(3)} + H_{v\bar{\nu}}^{(3)} [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots,$$

где J_α ($\alpha = x, y, z$) являются компонентами оператора углового момента, значения $H_{v\bar{\nu}}^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3$) являются операторами.

Анализ спектра молекулы $\text{CH}_2 = \text{CD}_2$ полос ν_2 и $2\nu_7$ выполнен с использованием метода комбинационных разностей до максимального значения квантового числа $K_a = 10$, квантовое число в некоторых сериях достигает значений $J^{\max} = 35$. Параметры основного состояния и его структура были взяты из работы [2].

Результаты. Проведен анализ колебательно-вращательных переходов в полосах ν_2 и $2\nu_7$. 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 1300-1650 cm^{-1} . Полученная информация используется для решения обратной спектроскопической задачи в модели эффективных операторов с учетом резонансных взаимодействий типа Ферми и Кориолиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulz B., Encrenaz T., Bézard B., Romani P., Lellouch E., Atreya S.K. Detection of C_2H_4 in Neptune from ISO/PHTS observations // *Astronomy and Astrophysics*. – 1999. – V. 350. – L13–L17. – P. 1-6.
2. 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 // *Bulletin of the American Astronomical Society*. – 2001. – V. 33. – P. 1079.