

УДК 543.422

**КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
ПОЛОСЫ V_2+V_3 МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛХЛОРИДА CH_3Cl : ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И АБСОЛЮТНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ**С.С. Сидько

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sss60@tpu.ru

**RO-VIBRATIONAL HIGH RESOLUTION INFRARED SPECTROSCOPY
OF THE V_2+V_3 BAND OF CH_3Cl : LINE POSITIONS AND ABSOLUTE LINE STRENGTHS**S.S. Sidko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sss60@tpu.ru

***Abstract.** In this paper, the position of the lines, the energy structure and the absolute line strengths of the $^{12}CH_3^{35}Cl$ molecule in the absorption region of the band $v_2 + v_3$ are analyzed. High resolution infrared spectra, used for the analysis, were recorded with the Zurich prototype ZP2001 (Bruker IFS125 HR) Fourier transform interferometer at a resolution of 0.001 cm^{-1} in the region of $1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$. Finding the position of lines was made with the derived Hamiltonian which takes into account different types of ro-vibrational effects in the C_{3v} -symmetry molecule. Absolute strengths of 275 lines were obtained from the fit of their shapes both with the Hartmann-Tran profile. The positions of 294 lines were obtained by the method of combinational differences.*

Введение. Метилхлорид (CH_3Cl) является токсичным, бесцветным и легковоспламеняющимся газом, который широко используется в качестве хладагента и имеет многочисленные промышленные применения. В производстве хлористого метила преобладают природные источники, но существуют и более мелкие, важные антропогенные источники, такие как сжигание биомассы и сельскохозяйственная фумигация.

Метилхлорид особенно важен при глобальном изучении атмосферы как основной естественный источник хлора в стратосфере [1], соединения которого участвуют в разрушении озонового слоя [2]. Как поглотитель инфракрасного излучения, хлористый метил представляет интерес из-за его потенциального влияния на энергетический баланс тропосферы и обогрев теплиц, а также из-за химических взаимодействий.

Особый интерес к изучению метилхлорида возник в последние годы как к одному из хлорорганических соединений, оказывающих негативное влияние на процессы промышленной транспортировки и переработки нефтепродуктов [3]. Существуют также теоретические исследования, в которых обсуждались поверхности потенциальной энергии, вычисления уровней колебательной энергии и некоторые другие аспекты колебательно-вращательной теории применительно к молекулам аксиальной симметрии, в частности CH_3Cl [4].

В данной работе выполнен анализ положения линий, энергетической структуры и абсолютных интенсивностей линий молекулы $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ в области поглощения полосы $\nu_2+\nu_3$.

Экспериментальная часть. Спектр CH_3Cl был зарегистрирован в Техническом университете Брауншвайга в районе $1900\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker (прототип ZP2001 IFS125 HR).

Спектрометр FTIR был объединен с двумя многоходовыми ячейками Уайта, длина основания которых составляет 1.0 и 24 м. ИК-источник излучения глобар, светоделитель KBr и CaF_2 , а также детектор на основе антимонида индия (InSb) были использованы с подходящими ИК-фильтрами. Регистрация спектра проводилась при температуре 294.45 К и давлении 300 Па.

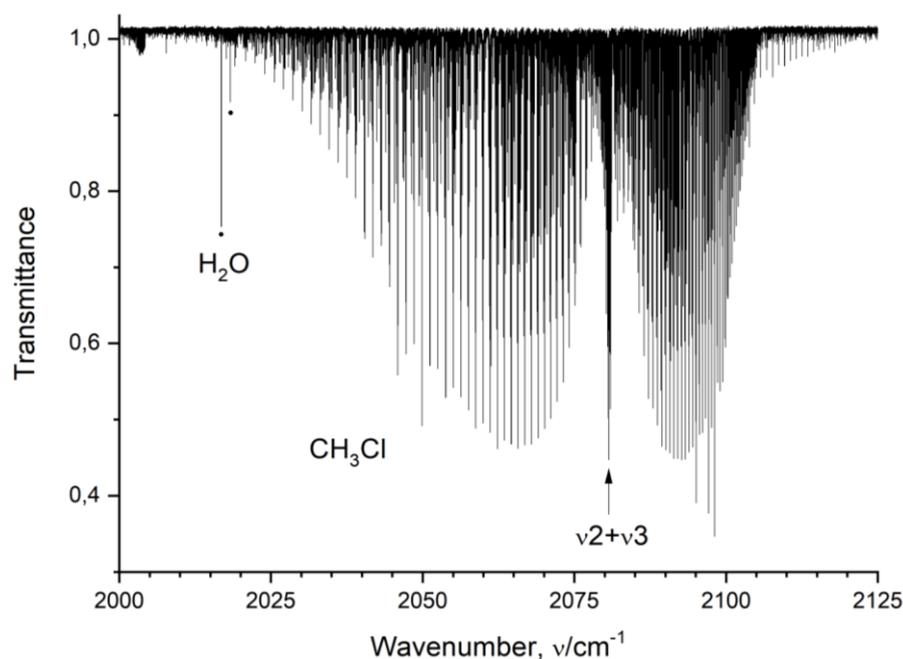


Рис. 1 Спектр полосы $\nu_2+\nu_3$ молекулы CH_3Cl , $T = 294.45\text{ K}$, $P = 300\text{ Pa}$, $L = 24\text{ m}$

Специальные условия эксперимента (высокоточный контроль давления и температуры, а также обеспечение минимальных флуктуаций) были реализованы для экспериментального определения абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных линий поглощения молекулы $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ на основе использования контура спектральной линии Артмана-Тран [5-7].

Контур спектральной линии Артмана-Тран был выбран по следующим причинам: при низких давлениях у молекул преобладает эффект Доплера, а по мере его увеличения, все большее значение приобретают эффекты столкновений. В качестве первого приближения для получения результирующей формы линии обычно используется свертка неоднородного Доплеровского профиля с однородным Лоренцевским профилем. Она определяет так называемый профиль Фойгта, который содержит формы Доплера и Лоренца.

В настоящее время общепризнано, что профиль Фойгта не дает вполне точного представления о форме спектральной линии и его использование может привести, например, к систематической недооценке экспериментальных интенсивностей линий.

На сегодняшний день рекомендуемым к использованию является контур Артмана-Тран. В этом контуре учтены не только лоренцевское и доплеровское уширения спектральных линий, но также и

влияние изменения скорости молекул при столкновениях. Именно поэтому для анализа экспериментальных интенсивностей был выбран контур Артмана-Тран.

Анализ энергетической структуры осуществлялся с помощью метода комбинационных разностей (см., например, в [8]).

Эффективный гамильтониан, который используется в исследовании, был получен с учетом результатов и теорем теории неприводимых тензорных систем [9] и симметрии C_{3v} молекулы CH_3Cl .

Результаты. В результате были определены положения 294 линий.

На их основе определена энергетическая структура верхнего ($v_2 = v_3 = 1$) симметрии A_1 колебательного состояния. Колебательно-вращательные значения энергий этого состояния использовались для определения параметров эффективного гамильтониана, которые позволили воспроизводить исходные экспериментальные значения энергий с точностью $0,0018 \text{ cm}^{-1}$.

Из экспериментальных данных были определены также абсолютные интенсивности 275 линий с максимальными значениями квантовых чисел $J = 23$ и $K = 7$.

Заключение. На основе экспериментальных данных, полученных из анализа Фурье-спектра высокого разрешения в районе поглощения полосы v_2+v_3 молекулы $^{12}CH_3^{35}Cl$ в модели профиля линии Артмана-Тран впервые определены экспериментальные абсолютные интенсивности 275 линий, а также на основе метода комбинационных разностей были определены положения 294 линий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molina M.J. and Rowland F.S. Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalyzed Destruction of Ozone // *Nature (London)*. – 1974 – Vol. 249., № 5460. – P. 810-814.
2. McElroy M.B., Salawitchs R.J., Wofsy C., and Logan J.A. Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine // *Nature (London)* – 1986 – Vol. 321. – P. 759-762.
3. Gutzeit J., Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion // *NACE–International corrosion conference series*. – Houston, TX: NACE International, 2000. – P. 00694.
4. Grossman A.S., Grant K.E., Blass W.E., Wuebbles D.J. Radiative forcing calculations for CH_3Cl and CH_3Br // *Geophys.* – 1997 – Vol. 102., – P. 13651-13656.
5. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.M. Efficient computation of some speed–dependent isolated line profiles // *Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2013 – Vol. 129., – P. 199-203.
6. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.M., Gamache R.R., Mondelain D., et al., Velocity effects on the shape of pure H_2O isolated lines: Complementary tests of the partially correlated speed–dependent Keilson–Storer model // *Chem.Phys.* – 2013. – Vol. 138. – P. 034302. doi.org/10.1063/1.4774094.
7. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.M., Gamache R.R., Mondelain D., et al., Velocity effects on the shape of pure H_2O isolated lines: Complementary tests of the partially correlated speed–dependent Keilson–Storer model // *J. Chem. Phys.* – 2013 – Vol. 138. – P. 034302.
8. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S., High resolution FTIR study of ^{34}S $^{16}O_2$: The bands $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_2$ and $2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2$ // *Mol. Spectrosc.* – 2015 – Vol. 318. – P. 26-33.
9. Fano U., Racah G., Irreducible tensorial sets. – New York: Academic Press, 1959. – 171 p.