

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА
МОЛЕКУЛЫ ТРАНС- $C_2H_2D_2$ В ДИАПАЗОНЕ 1450-1650 CM^{-1}**

А.Г. Зяткова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтерева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zyatkova@tpu.ru**RO-VIBRATIONAL ANALYSIS OF THE TRANS- $C_2H_2D_2$
MOLECULE IN REGION OF 1450-1650 CM^{-1}** A.G.Ziatkova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zyatkova@tpu.ru

Abstract. Present work is a continuation of our extensive high resolution study of ethylene. Ro-vibrational spectrum of the trans- $C_2H_2D_2$ molecule has been recorded in the region of 1450–1650 cm^{-1} where the hybrid $\nu_7 + \nu_8$ band is located. The Ground State Combination Differences method is used for the spectra assignment. As a result more than 600 transitions of a- and b-types were founded belonging to the $\nu_7 + \nu_8$ band. Energy structure of the ($\nu_7 = \nu_8 = 1, B_u$) state is determined on the basis of assigned transitions. Further, for the inverse spectroscopic problem solution the Effective Hamiltonian model taking into account Coriolis-type interactions between states ($\nu_7 = \nu_8 = 1, B_u$) and ($\nu_8 = \nu_{10} = 1, A_u$) is used. The obtained set of spectroscopic parameters allows us to reproduce experimental data with the mean accuracy, comparable with the experimental uncertainty in line position.

Введение. Для многих задач науки и техники важным является знание внутренних свойств и фундаментальных характеристик молекул. Методы молекулярной спектроскопии дают возможность извлечь из полученной экспериментальной информации структурные постоянные, параметры силового поля, дипольные моменты молекулы, моменты инерций, энергетическую колебательно-вращательную структуру. Подобного рода информация является чрезвычайно важной при решении многих не только академических, но и прикладных задач физики, химии, астрофизики, атмосферной оптики и других областей науки.

Объектом исследования данной работы является колебательно-вращательный спектр высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$. Интерес в изучении этой молекулы мотивирован как прикладными, так и академическими приложениями. Исследуемая молекула является дейтерированным изотопологом молекулы этилена, C_2H_4 . Для исследования молекулы C_2H_4 , как и для любой другой, важно иметь точный вид потенциальной функции. Корректная информация о внутримолекулярной потенциальной функции, является необходимой для решения задач касающихся внутренней динамики, процессов, происходящих в молекуле. Исследования спектров изотопологов молекул, помогает более точно определить вид потенциальной поверхности материнской молекулы. С другой стороны, этилен, является природным компонентом атмосферного воздуха, который оказывает влияние на химический состав атмосферы,

обмен веществ млекопитающих и глобальный климат. У растений является своеобразным растительным гормоном. Этилен — самое производимое органическое соединение в мире. Отметим, что в реальной смеси газов, например, в атмосферном воздухе, кроме самих молекул, по разным причинам, возникают их изотопологи. Большую роль исследование спектров молекулы этилена и ее изотопологов играет также в астрофизике, планетологии, так как она и ее изотопологи были обнаружены в атмосферах планет Солнечной системы, а именно, Сатурн, Уран, Нептун.

Перечисленные выше моменты позволяют говорить о важности и **актуальности** анализа спектров высокого разрешения молекулы транс- $C_2H_2D_2$ и извлечения из них высокоточной количественной информации. В соответствие с вышесказанным, **целью данной работы** является решение обратной спектроскопической задачи, т.е. получения параметров гамильтониана, на основе экспериментальной информации, извлеченной из спектра.

Анализ спектра высокого разрешения полосы $\nu_7+\nu_8$ молекулы транс- $C_2H_2D_2$. Молекула транс- $C_2H_2D_2$ — это дейтерированный изотополог этилена, C_2H_4 . Полоса $\nu_7+\nu_8$ (B_u) с центром 1586,1889 cm^{-1} вследствие симметрии имеет гибридный тип. Таким образом, в спектре должны наблюдаться одновременно переходы как a -, так и b - типа. Правила отбора, соответствующие разрешенным переходам a - и b - типов имеют вид: $\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 0; \Delta K_c = \pm 1$ и $\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = \pm 1; \Delta K_c = \pm 1$, соответственно. Ранее в работе [1] была рассмотрена полоса $\nu_7+\nu_8$, однако были найдены переходы только a -типа, поскольку они являются более интенсивными по сравнению с переходами типа b . В настоящем исследовании впервые найдены переходы b - типа и включены в решение обратной спектроскопической задачи вместе с сильными компонентами a -типа. В результате, это позволило получить больше экспериментальной информации о полосе $\nu_7+\nu_8$.

Для решения задачи была выбрана гамильтониан типа Уотсона для молекулы типа асимметричного волчка в A -редукции и I -представлении [2]. Фрагмент использованного оператора диагонального блока имеет следующий вид:

$$H^{vv} = E^v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J_{xy}^2 - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + \dots,$$

где $A^v, B^v, C^v, \Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v$ - вращательные параметры и параметры центробежного искажения; E — центр полосы, оператор $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$, $[A, B]_+ = AB + BA$.

Экспериментальные детали. При анализе использовался спектр высокого разрешения, зарегистрированный с помощью Фурье спектрометра Bruker IFS 120 (Германия). Эксперимент проводился при давлении 0,62 мбар, в спектральном диапазоне 1450-1650 cm^{-1} с разрешением 0,0025 cm^{-1} при комнатной температуре.

В этом спектральном диапазоне локализованы две полосы поглощения, а именно, $\nu_8+\nu_{10}$ и $\nu_7+\nu_8$ (в качестве иллюстрации на Рис. 1 показан спектр молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в диапазоне 1450-1650 cm^{-1} , а также фрагмент Q-ветви полосы $\nu_7+\nu_8$). Полоса $\nu_8+\nu_{10}$ ранее не исследовалась, так как переходы в спектре обладают малыми интенсивностями, что приводит к проблеме интерпретации такого рода полос. Поэтому при анализе данная полоса была взята как темная, параметры гамильтониана фиксированы

параметрам основного состояния из работы [3]. Анализ спектра проводился на основе метода комбинационных разностей.

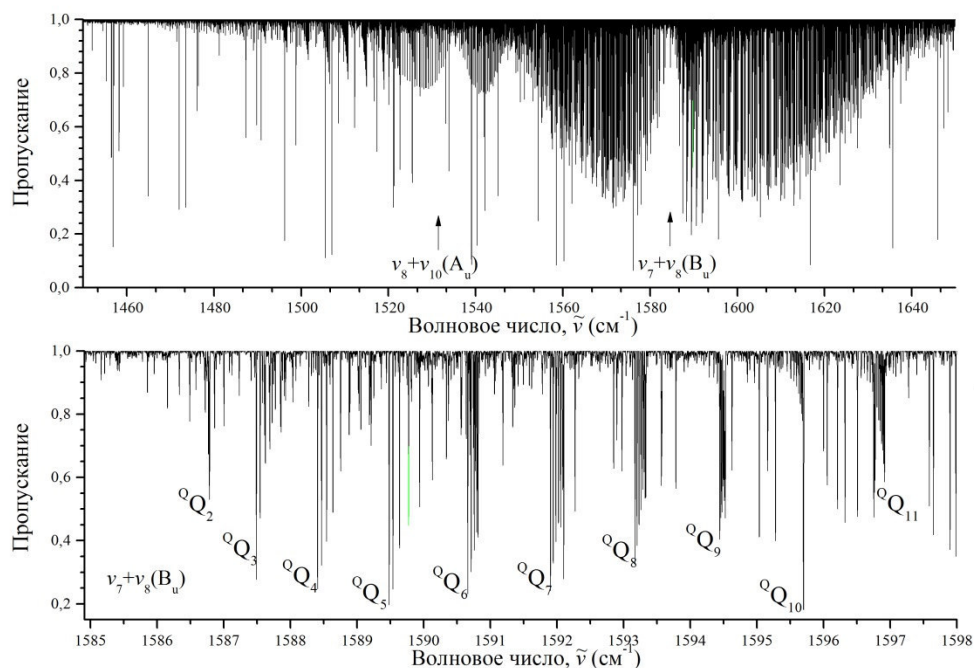


Рис. 1. Активные в инфракрасном поглощении колебательно-вращательные полосы молекулы транс- $C_2H_2D_2$ в области $1450-1650\text{ см}^{-1}$.

Результаты. В результате решения обратной спектроскопической задачи получено 14 параметров, описывающих вращательную структуру колебательного состояния ($\nu_7 = \nu_8 = 1$, B_u). Резонансные параметры C_z^{12} и C_x^{12} были оценены теоретически, положены равными $-3,697$ и $-1,100$, соответственно, и не варьировались. На основе анализа экспериментальных данных было определено более 600 ($J_{\text{макс}}=30$, $K_a^{\text{макс}}=16$) энергетических уровней. В таблице 1 представлена часть полученных спектроскопических параметров для полосы $\nu_7 + \nu_8$ (числа в скобках – 66% доверительные интервалы для полученных значений параметров). Полученные параметры воспроизводят исходные данные с точностью сравнимой с экспериментальной погрешностью в определении положения линии (среднеквадратичное отклонение $0,00026\text{ см}^{-1}$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Томского политехнического университета по программе ВИУ-ФТИ-24/2016. Часть работы поддержана грантом РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00306 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hegelund F. The high-resolution infrared spectrum of the $\nu_7 + \nu_8$ and $\nu_4 + \nu_8$ bands of trans-d2-ethylene // J.Mol. Spectrosc. – 1989. – V. 135. – P. 45-58
2. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. – М. Издательство Томского Университета, 1990. – 224 с.
3. Tan T.L., Ng L.L., Gabona M.G. The hybrid A/B type ν_{12} band of trans-ethylene-1,2-d2 by high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy// J.Mol. Spectrosc. – 2015. – V 312. – P. 6–12