

УДК 615.035.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ  $C_2H_4$  В ДИАПАЗОНЕ 2700-2950  $CM^{-1}$** **Аслаповская Ю.С., Распопова Н.И.***Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,  
e-mail: aslapovskaya@tpu.ru*

В статье приведены результаты исследования колебательно-вращательного спектра молекулы этилена в диапазоне от 2700-2950  $cm^{-1}$ . Спектры, полученные на спектрометре Bruker IFS 120 HR с высокой точностью  $\sim 1 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ , были проанализированы с использованием модели колебательно-вращательного гамильтониана, который учитывает наличие резонансных взаимодействий типа Кориолиса между состояниями.

**Ключевые слова:** колебательно-вращательная спектроскопия, неприводимые представления, спектроскопические параметры

**STUDY HIGH-RESOLUTION SPECTRA OF  $C_2H_4$  IN THE REGION OF 2700-2950  $CM^{-1}$** **Aslapovskaya Y.S., Raspopova N.I.***National research Tomsk polytechnic university, Tomsk, e-mail: tpu@tpu.ru*

High accurate,  $\sim 1 \cdot 10^{-4} cm^{-1}$ , ro-vibrational spectra of the  $C_2H_4$  molecule in the region of 2700-2950  $cm^{-1}$  were recorded with Bruker IFS 120 HR Fourier transform interferometers and analyzed in the Hamiltonian model which takes into account Coriolis resonance interactions between all four bands.

**Keywords:** ro-vibrational spectroscopy, irreducible representations, spectroscopic parameters

Колебательно вращательная спектроскопия – один из важнейших разделов молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Колебательно-вращательные спектры высокого разрешения на данный момент являются одним из наиболее полных и надежных источников информации о характере внутримолекулярных взаимодействий, состояниях и свойствах молекул. Определяемые из эксперимента параметры спектральных линий несут информацию о таких важных параметрах молекул как структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал, электрический и магнитный моменты и др.

В настоящее время в связи с использованием в экспериментах лазерных и Фурье – спектрометров, появилась возможность получать весьма точную спектроскопическую информацию, что позволяет более детально изучать происходящие в молекуле физические процессы. Знание спектроскопической информации имеет фундаментальное значение для решения широкого круга задач: астрофизики, атмосферной оптики, биофизики, биохимии, и других научно-технических проблем. Следовательно, возникает задача, связанная с наиболее точным анализом спектров молекул.

В данной работе приводятся некоторые результаты исследования спектра молекулы этилена.

Этилен – самое производимое органическое соединение в мире. Он является базовым продуктом в промышленной химии. Этилен выделяется в атмосферу химической

и нефтехимической промышленностью. Таким образом, выбросы этилена в атмосферу влияют на генерацию озона и формирование глобального климата. Он обладает свойствами фитогормонов – замедляет рост, ускоряет старение клеток и созревание плодов. Этилен один из важнейших объектов исследования в астрофизике, физике и химии планет солнечной системы (он был найден в атмосферах планет Юпитера, Сатурна, Титана, а также в межзвездном пространстве). Этилен применяют как исходный материал для производства ацетальдегида и синтетического этилового спирта. При больших концентрациях, этилен оказывает на человека наркотическое действие.

Таким образом, на протяжении многих лет молекула этилена является объектом обширного как экспериментального, так и теоретического исследования [1-6]. В соответствии с вышесказанным, целью настоящей работы является: анализ тонкой структуры спектров молекулы этилена, в частности, в диапазоне от 2700-2950  $cm^{-1}$ . Настоящее исследование является частью спектроскопического исследования молекулы этилена в области 600-10000  $cm^{-1}$ .

**Модель, используемая для анализа**

Известно, что в молекуле этилена имеющей симметрию  $D_{2h}$ , могут быть разрешены переходы из основного колебательного состояния на возбужденные колебательные состояния, обладающие одним из трех типов симметрии  $V_u$ ,  $V_u$  или  $V_u$ . Переходы на верхние колебательные состояния типа

Аи, запрещенные по симметрии и могут появиться в спектре только из-за наличия резонансных взаимодействий типа Ферми или Кориолиса. Область сильных резонансов остается одной из главных проблем в описании молекулярных спектров, колебательно-вращательный анализ в которой дает худшие статистические показатели по сравнению с нерезонансными областями или областями слабых резонансов. Ферми-

тип резонансов связывает колебательные уровни одинаковой симметрии, Кориолисов тип резонансов связывает вращательные подуровни колебательных уровней разных типов симметрии.

Исходя из вышесказанного, диагональные блоки гамильтониана, описывающие вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний, взяты в нашем исследовании в виде оператора Уотсона [1]:

$$\begin{aligned}
 H^{vv} = & E^v + \left[ A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J_{xy}^2 \\
 & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^2 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\
 & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 \\
 & + \left[ h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4, J_{xy}^2 \right]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 \\
 & + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J_z^8 + \left[ J_K^v J_z^6 + J_{KJ}^v J_z^4 J^2 + J_{JK}^v J_z^2 J^4 + J_J^v J^6, J_{xy}^2 \right]_+ \\
 & + P_K^v J_z^{10} + P_{KKJ}^v J_z^8 J^2 + P_{KJ}^v J_z^6 J^4 + P_{JK}^v J_z^4 J^6 + \\
 & + S_K^v J_z^{12} + S_{KKJ}^v J_z^{10} J^2 + \dots,
 \end{aligned}$$

где  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ,  $[A, B]_+ = AB + BA$ .

Оператор для резонанса Ферми имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H_{vv} = & {}^{vv}F_0 + {}^{vv}F_k J_z^2 + {}^{vv}F_J J^2 + {}^{vv}F_{KK} J_z^4 + {}^{vv}F_{KJ} J_z^2 J^2 + {}^{vv}F_{JJ} J^4 + \dots \\
 & + {}^{vv}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) + {}^{vv}F_{Kxy} [J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)] + {}^{vv}F_{Jxy} J^2 (J_x^2 - J_y^2) + \dots
 \end{aligned}$$

Три оператора взаимодействий типа Кориолиса можно представить в виде [8]:

$$\begin{aligned}
 H_{vv} = & iJ_y H_{vv}^{(1)} + H_{vv}^{(1)} iJ_y + \{J_x, J_z\}_+ H_{vv}^{(2)} + H_{vv}^{(2)} \{J_x, J_z\}_+ + \\
 & + \{iJ_y (J_x^2 - J_y^2)\}_+ H_{vv}^{(3)} + H_{vv}^{(3)} \{iJ_y (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + \dots \\
 H_{vv} = & iJ_x H_{vv}^{(1)} + H_{vv}^{(1)} iJ_x + \{J_y, J_z\}_+ H_{vv}^{(2)} + H_{vv}^{(2)} \{J_y, J_z\}_+ + \\
 & + \{iJ_x (J_x^2 - J_y^2)\}_+ H_{vv}^{(3)} + H_{vv}^{(3)} \{iJ_x (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + \dots \\
 H_{vv} = & iJ_z H_{vv}^{(1)} + \{J_x, J_y\}_+ H_{vv}^{(2)} + H_{vv}^{(2)} \{J_x, J_y\}_+ + \\
 & + \{iJ_z (J_x^2 - J_y^2)\}_+ H_{vv}^{(3)} + H_{vv}^{(3)} \{iJ_z (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + \dots
 \end{aligned}$$

где  $H_{vv}^{(i)}$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ , и имеет вид:

$$\begin{aligned}
 H_{vv}^{(i)} = & \frac{1}{2} {}^{vv}C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} {}^{vv}C_J^i J^2 + {}^{vv}C_{KK}^i J_z^4 + {}^{vv}C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \\
 & + \frac{1}{2} {}^{vv}C_{JJ}^i J^4 + {}^{vv}C_{KKK}^i J_z^6 + {}^{vv}C_{KKJ}^i J_z^4 J^2
 \end{aligned}$$

$$+ {}^{vv}C_{KJJ}^i J_z^2 J^4 + \frac{1}{2} {}^{vv}C_{JJJ}^i J^6 + \dots$$

**Таблица 1**

Типы симметрии и характеры неприводимых представлений Молекулы  $C_2H_4$

	E	$\sigma_{x'y'}$	$\sigma_{x'z'}$	$\sigma_{y'z'}$	I	$C_2(z')$	$C_2(y')$	$C_2(x')$	
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$q_1, q_2, q_3$
$A_u$	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	$q_4$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$q_5, q_6$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	$q_7$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$q_8$
$B_{2u}$	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	$q_9, q_{10}$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
$B_{3u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	$q_{11}, q_{12}$

Из табл. 1 видно, что переходы из основного в верхние состояния симметрии  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  или  $B_{3g}$  полностью запрещены, по причине отсутствия взаимодействия между состояниями u и g. Из табл. 1 видно также:

- $B_{1u} \leftarrow A_g$  это есть полосы s-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ;  $K_a$ = нечетные;  $K_c$ = четные.

- $B_{2u} \leftarrow A_g$  это есть полосы b-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ;  $K_a$ = четные;  $K_c$ = четные.

- $B_{3u} \leftarrow A_g$  это есть полосы a-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ;  $K_a$ = четные;  $K_c$ = нечетные.

В исследуемом нами спектральном диапазоне от 2700 – 2900  $cm^{-1}$  (см. рис. 1), находятся полосы:  $3\nu_7$ ,  $\nu_7+2\nu_8$ ,  $2\nu_4+\nu_{10}$ . Из выше

сказанного следует, что  $3\nu_7$ ,  $\nu_7+2\nu_8$  являются полосами с – типа, а  $2\nu_4+\nu_{10}$  – b типа.

Наличие резонансных взаимодействий между всеми тремя состояниями значительно усложняет процесс интерпретации.

Экспериментальная часть работы была выполнена в лаборатории инфракрасных излучений университета Оулу (Финляндия) с использованием спектрометра высокого разрешения Bruker IFS-120 HR при комнатной температуре и различных давлениях. В качестве иллюстрации на рисунке представлен экспериментально зарегистрированный спектр молекулы  $C_2H_4$  в области 2600-2900  $cm^{-1}$  при низком давлении порядка 0,15 Торр.

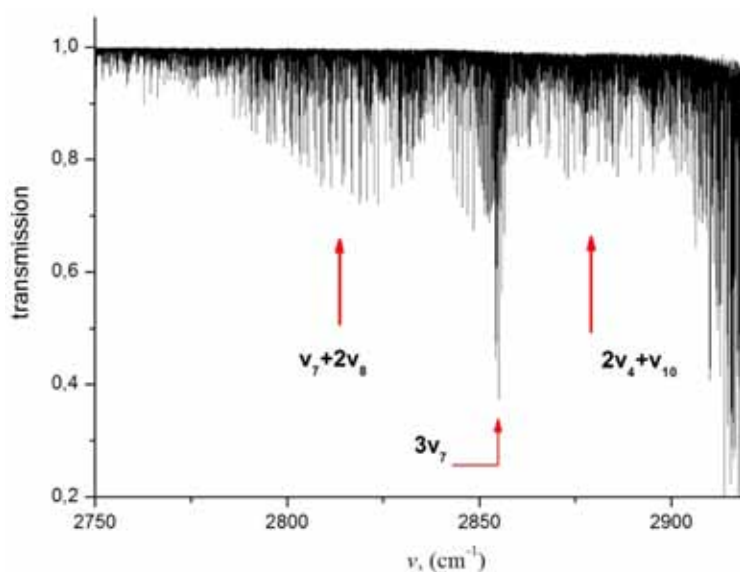


Рис. 1. Спектр высокого разрешения молекулы  $C_2H_4$  при давлении 0,15 Торр

Таблица 2

Спектроскопические параметры состояния  $3\nu_7$  молекулы  $C_2H_4$  (в  $cm^{-1}$ ).

Параметр	$3\nu_7$
$E_0$	2852.716
A	5.423513
B	0.9848178
C	0.8327169
$\Delta_k \times 10^3$	0.9780955
$\Delta_{JK} \times 10^3$	0.2030275
$\Delta_J \times 10^4$	0.02625803
$\delta_k \times 10^4$	0.2959243
$\delta_J \times 10^6$	0.5949215
$H_k \times 10^6$	-1.444047
$H_{JK} \times 10^6$	-0.17997217
$h_k \times 10^4$	-0.2350638
$h_J \times 10^8$	-0.05901560

В ходе настоящего исследования, был выполнен анализ тонкой структуры впервые зарегистрированных полос:  $3\nu_7$ ,  $\nu_7+2\nu_8$  и  $2\nu_4+\nu_{10}$  спектра молекулы  $C_2H_4$ . Для полосы  $3\nu_7$  проинтерпретировано 535 переходов с максимальными значениями квантовых чисел  $J_{\text{макс}}=22$  и  $K_a^{\text{макс}}=7$ , а также, определены спектроскопические параметры (см. Таб.1). Полученные параметры описывают экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением  $0,0002\text{ cm}^{-1}$ . Как следствие сильного резонансного взаимодействия в спектре было обнаружены линии двух темных полос  $\nu_7+2\nu_8$  и  $2\nu_4+\nu_{10}$ .

**Список литературы**

1. Watson J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric – top molecules // J. Chem. Phys., 1967. Т. 46. С.1935-1949.  
 2. Georges R. The vibrational energy pattern in ethylene ( $^{12}C_2H_4$ ) / R. Georges, M. Bach and M. Herman // J. Molecular, 1991. Т. 97 № 1/2. С. 279-292.  
 3. Ulenikov O.N. High resolution spectroscopic study of  $C_2H_4$ : Re-analysis of the ground state and  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$ , and

$\nu_{12}$  vibrational bands / O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, Yu. S. Aslapovskaya, V.-M. Horneman // J. QSRT – 2013. – Т. 118, – С. 14 – 25.

4. Аслаповская Ю.С. Новый колебательно – вращательный анализ основного состояния молекулы этилена / Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – № 11-1 (30). – С. 4-5.

5. Fomchenko A.L. On the determination of the spectroscopic parameters of axially symmetric  $XY_2$  ( $C_2v$ ) / Fomchenko A.L., Litvinovskaya A.G., Bolotova I.B., Raspopova N.I., Aslapovskaya Yu.S., and other // Russian Physics Journal, 2013, Vol. 56, №7, p. 837 – 844

6. Ulenikov O.N. High resolution study of  $^{M}GeH_4$  ( $M=76,74$ ) in the dyad region / Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Sennikov P.G., Koshelev M.A., Velmuzhova I.A., Velmuzhov A.P., Dulanov A.D. // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014. Т. 144. p. 11-26.

7. Bekhtereva E.S. Calculation of the vibrational-rotational energy structure of molecules with tetrahedral symmetry of the type  $XY_4$  / Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Raspopova N.I., Bolotova I.B., Krivchikova Yu.V., Berezkin K.B. // Russian Physics Journal, 2014. Vol. 57, №7, p. 969-972

8. Распопова Н.И. Исследование тетраэдрических расщеплений в состояниях E типа полиады  $N=2,5$  молекул типа  $XY_4$  (симметрией  $T_d$ ) // Международный научно-исследовательский журнал. – 2014. – № 11-1 (30). – С. 46-48.