

УДК 530.145

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ПОЛОСЫ N₇ МОЛЕКУЛЫ C₂D₄

¹Фомченко А.Л., ¹Чжан Ф., ²Литвиновская А.Г., ²Замотаева В.А., ²Кривчикова Ю.В.

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск,
e-mail: tpu@tpu.ru;

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск,
e-mail: rector@tsu.ru

Объектом исследования в данной работе является молекула C₂D₄, исследование свойств которой важно для многочисленных задач физики молекул. Был проведен анализ спектра высокого разрешения дважды дейтерированной модификации молекулы этилена в диапазоне 620 – 850 см⁻¹. Экспериментальные спектры высокого разрешения фундаментальной полосы ν₇ были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга, Германия, на Фурье спектрометре Bruker-120 HR при температуре 300 К с разрешением 0,002 см⁻¹ при разных давлениях 0,08 мбар и 1,5 мбар и эффективной длине пути поглощения 4 метра. В результате анализа, который проводился методом комбинационных разностей, в работе было проинтерпретировано более 4000 линий поглощения полосы ν₇, из которых были определены более 800 колебательно-вращательных энергий состояния (ν₇=1).

Ключевые слова: молекулярная спектроскопия, молекула этилена, колебательно-вращательный гамильтониан, симметрия молекул

RO-VIBRATION ANALYSIS OF FINE STRUCTURE OF THE N₇ BAND OF C₂D₄ MOLECULE

¹Fomchenko A.L., ¹Zhang F., ²Litvinovskaya A.G., ²Zamotaeva V.A., ²Krivchikova Y.V.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: tpu@tpu.ru;

²National Research Tomsk State University, Tomsk, e-mail: rector@tsu.ru

The object of study in this paper is C₂D₄ molecule. Study of properties of this molecule is very important for many problems of molecular physics. We present here the result of high accurate ro-vibrational analysis of the deuterated ethylene molecule in the region of 620–850 cm⁻¹. The infrared spectra of the ν₇ fundamental band of the C₂D₄ molecule were recorded in Technical University of Braunschweig, Germany, in Fourier Transform spectrometer Bruker-120 HR at temperature 300K, resolution of 0,002 cm⁻¹, pressures of 0.08 and 1.5 mbar using 4 m path length. More than 4000 absorption lines have been assigned for the ν₇ band and more than 800 ro-vibrational energy levels have been determined.

Keywords: molecular spectroscopy, ethylene molecule, ro-vibration Hamiltonian, symmetry of molecule

Высокий уровень развития колебательно-вращательной спектроскопии молекул позволяет адекватно описывать полученную экспериментальную информацию и предсказывать свойства спектров молекул в других, отличных от исходных, спектральных диапазонах. Колебательно-вращательные спектры высокого разрешения дают наиболее полную и надежную информацию о характере внутримолекулярных взаимодействий, состояниях и свойствах молекул. Анализ спектров позволяет определить систему уровней энергии молекулы и найти спектроскопические постоянные. Зная уровни энергии, можно определить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых постоянных, энергий диссоциации и других величин, характеризующих свойства многоатомных молекул.

Идентификация спектра объясняет происхождение каждой линии спектра, то есть, указывает между какими состояниями происходит переход, соответствующий данной линии. Таким образом, регистрируя

и анализируя спектры молекул, можно получить информацию об ее энергетических уровнях. Положение уровней, в свою очередь, определяется физическими свойствами молекул. Таким образом, целью данной работы являлся анализ полосы ν молекулы C₂D₄ и определение спектроскопических постоянных гамильтониана, описывающего вращательную структуру исследуемой полосы.

Знание спектроскопических свойств молекулы этилена является важным для многочисленных задач физической химии (кинетики химических реакций, определения внутримолекулярных потенциальных функций различных органических молекул), астрофизики (он был найден в атмосферах планет-гигантов), атмосферной оптики (он участвует в процессах генерации озона) и многих других областей науки. В частности, этилен играет важную роль в промышленности, а также является фитогормоном. Этилен – самое производимое органическое соединение в мире.

Общая характеристика молекулы C₂D₄

В данной работе проводится исследование колебательно-вращательного спектра молекулы C₂D₄ в спектральном диапазоне от 620–850 см⁻¹.

Этилен – это бесцветный горючий газ со слабым запахом, который является простейшим алкеном (олефином). Содержит двойную связь и поэтому относится к ненасыщенным соединениям (рис. 1).

Молекула C₂D₄ является молекулой типа асимметричного волчка, группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии D_{2h} [2]. Эта группа имеет восемь неприводимых представлений, характеры которых представлены в табл. 1 [2].

В данной молекуле возможны переходы только трех типов: с основного колебательного состояния (симметрия A_g) на колебательные состояния симметрий B_{1u}, B_{2u} или B_{3u}. Переходы в верхние колебательные состояния A_u-типа запрещены симметрией и могут проявляться в спектре только из-за резонансов типа Ферми и Кориолиса [1, 4].

Выделяют следующие типы полос:

B_{1u} ← A_g это полосы с-типа с правилами отбора ΔJ=0, ±1, K_a – нечетные, K_c – четные

B_{2u} ← A_g это полосы b-типа с правилами отбора ΔJ=0, ±1, K_a – нечетные, K_c – нечетные

B_{3u} ← A_g это полосы a-типа с правилами отбора ΔJ=0, ±1, K_a – четные, K_c – нечетные.

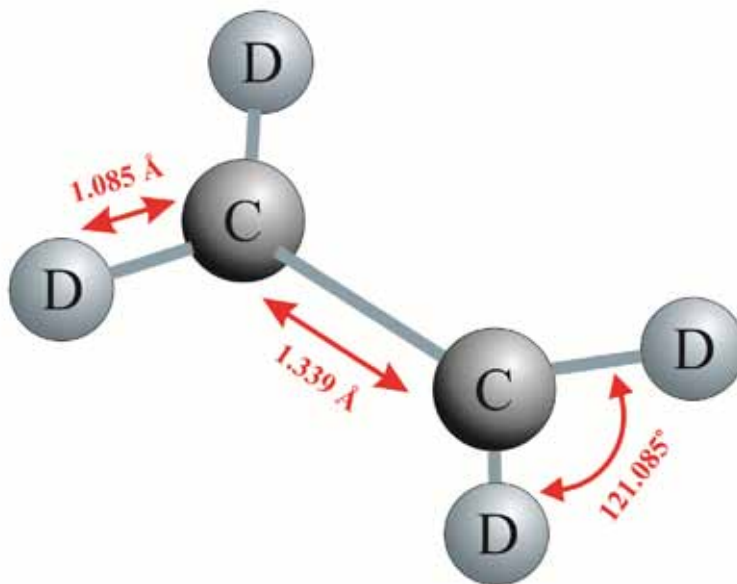


Рис. 1. Равновесная конфигурация молекулы C₂D₄

Таблица 1
Типы симметрии и характеры неприводимых представлений молекулы C₂D₄.

	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 вышесказанного следует, что исследуемая полоса ν_7 является полосой с-типа.

Для анализа экспериментальных данных была использована модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана, полученная на основе использования свойств симметрии. Данная модель гамильтониана учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид [3]:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{\nu, \tilde{\nu}} |\nu\rangle \langle \tilde{\nu} | H^{\nu\tilde{\nu}} \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем колебательным состояниям.

Одной из проблем в описании молекулярных спектров остается область сильных резонансов, колебательно-вращательный анализ которых дает статистические показатели хуже по сравнению с нерезонансными областями или областями слабых резонансов. Ферми тип резонансов связывает колебательные уровни одного типа симметрии, Кориолисов тип резонансов связывает вращательные подуровни колебательных уровней разных типов симметрии.

Исходя из вышесказанного, диагональные блоки в гамильтониане (1), описывающие вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний, имеют вид оператора Уотсона [5]:

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

где $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$, $[A, B]_+ = AB + BA$ и J_a – компоненты углового момента в системе координат связанной с молекулой; $A^{\nu}, B^{\nu}, C^{\nu}$ – эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями (ν); E – центр полосы; $\Delta_K^{\nu}, \Delta_{JK}^{\nu}, \Delta_J^{\nu}, \dots$ – параметры центробежного искажения различного порядка.

Можно показать, что оператор типа резонанса Ферми имеет вид:

$$\begin{aligned} H_{\nu\tilde{\nu}} = & {}^{\nu\tilde{\nu}}F_0 + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_KJ_z^2 + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_JJ + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{KK}J_z^4 + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{KJ}J_z^2J^2 + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{JJ}J^4 + \dots \\ & + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{xy}(J_x^2 - J_y^2) + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{Kxy}[J_z^2, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + {}^{\nu\tilde{\nu}}F_{Jxy}J^2(J_x^2 - J_y^2) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Три оператора взаимодействия типа Кориолиса:

$$\begin{aligned} H_{\nu\tilde{\nu}} = & iJ_yH_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)}iJ_y + \{J_x, J_z\}_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)}\{J_x, J_z\}_+ \\ & + \{iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)}\{iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} H_{\nu\tilde{\nu}} = & iJ_xH_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)}iJ_x + \{J_y, J_z\}_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)}\{J_y, J_z\}_+ \\ & + \{iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)}\{iJ_x, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} H_{\nu\tilde{\nu}} = & iJ_zH_{\nu\tilde{\nu}}^{(1)} + \{J_x, J_y\}_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(2)}\{J_x, J_y\}_+ \\ & + \{iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)} + H_{\nu\tilde{\nu}}^{(3)}\{iJ_z, (J_x^2 - J_y^2)\}_+ + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

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

$$H_{\nu\bar{\nu}}^{(i)} = \frac{1}{2} \bar{\nu} C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} \bar{\nu} C_J^i J^2 + \bar{\nu} C_{KK}^i J_z^4 + \bar{\nu} C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} \bar{\nu} C_{JJ}^i J^4 + \bar{\nu} C_{KKK}^i J_z^6 + \dots + \bar{\nu} C_{KKJ}^i J_z^4 J^2 + \bar{\nu} C_{KJJ}^i J_z^2 J^4 + \frac{1}{2} C_{JJJ}^i J^6 + \dots \quad (7)$$

Спектр высокого разрешения молекулы C_2D_4 в диапазоне 620 – 850 cm^{-1}

В данном исследовании на основе медали, описанной выше, был выполнен колебательно-вращательный анализ в спектральном диапазоне 620–850 cm^{-1} , где расположена полоса ν_7 . Экспериментальные спектры высокого разрешения были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга, Германия, на Фурье спектрометре Bruker-120 HR при температуре 300 К с разрешением 0,002 cm^{-1} при разных давлениях 0,08 мбар и 1,5 мбар и эффективной длине пути поглощения 4 метра. В силу чрезвычайной слабости исследуемой полосы поглощения, спектр регистрировался в течение 54 часов. Полученный в результате экспериментальной регистрации спектр полосы ν_7 показан на рис. 2.

Исследуемое колебательное состояние ν_7 имеет симметрию V_{1u} . Правила отбора определяются следующим образом: $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta K_a = \pm 1$; $\Delta K_c = 0$. Как показал анализ, при рассмотрении данного состояния можно пренебречь резонансными взаимодействиями.

В результате анализа спектра, который проводился методом комбинационных разностей, традиционно используемым в колебательно-вращательной спектроскопии, нами было проинтерпретировано более 4000 линий поглощения полосы ν_7 , из которых были определены более 800 колебательно-вращательных энергий состояния ($\nu_7=1$). В качестве иллюстрации в табл. 2 приведена небольшая часть полученных результатов.

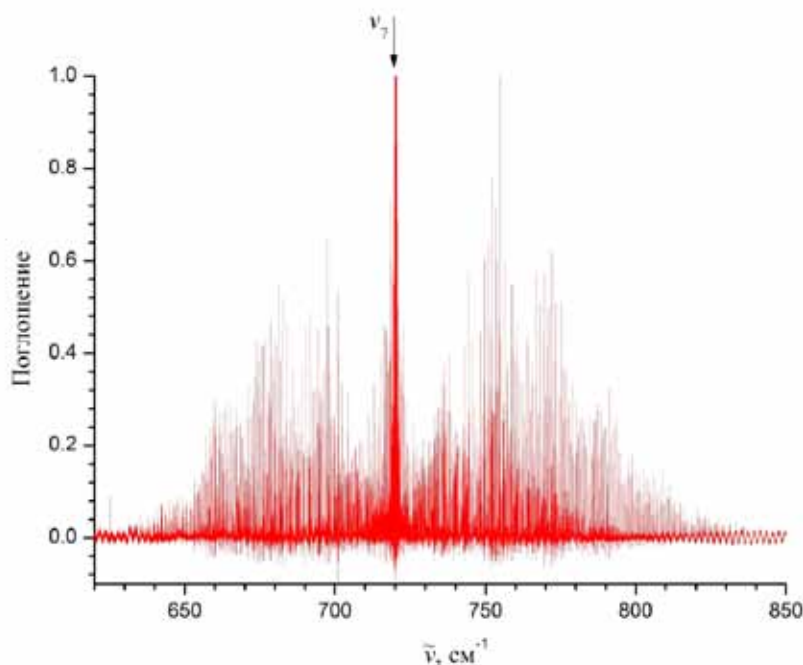


Рис. 2. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы C_2D_4 в диапазоне 620–850 cm^{-1}

Таблица 2

Фрагмент списка величин энергетических уровней, определённых в результате исследования спектра поглощения ν_7 молекулы C_2D_4 (в cm^{-1})

J	K_a	K_c	E	N	$\Delta \times 10^{-4}$	J	K_a	K_c	E	N	$\Delta \times 10^{-4}$
1	0	1	721,0661	2	4	3	1	3	728,86416	2	1
1	1	1	722,80036	2	3	3	1	2	729,8624	3	2
1	1	0	722,97365	2	2	3	2	2	734,84251	3	1
2	0	2	723,64719	2	1	3	2	1	734,89858	3	0
2	1	2	725,2325	2	6	3	3	1	743,96469	3	1
2	1	1	725,73228	3	0	3	3	0	743,96514	2	2
2	2	1	730,95515	3	1	4	0	4	732,5628	2	1
2	2	0	730,96622	2	2	4	1	4	733,69344	2	2
3	0	3	727,4898	3	1	4	1	3	735,35497	3	1

Таблица 3

Вращательные и центробежные параметры полосы ν_7 молекулы C_2D_4 (в cm^{-1})

Параметр	ν_7
E_0	719.77091(2)
A	2.435775(5)
B	0.735219(2)
C	0.564495(8)
$\Delta_k \times 10^4$	0.2155(3)
$\Delta_{jk} \times 10^5$	0.2841(7)
$\Delta_j \times 10^6$	0.7900(2)
$\delta_k \times 10^5$	0.3516(4)
$\delta_j \times 10^6$	0.1992(2)
$H_k \times 10^9$	0.92(3)
$H_j \times 10^{10}$	-0.15(7)

На основе приведенных выше значений энергий была решена обратная спектроскопическая задача, позволившая получить набор параметров, приведенных в табл. 3. Полученные параметры позволяют воспроизводить экспериментальную информацию с точностью, сопоставимой с экспериментальной.

Список литературы

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул // М.: Изд-во иностранной литературы. – 1949. – С. 647.

2. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул // Томск: Изд-во Том. Ун-та. – 1990. – Ч. 1 – С. 248.

3. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул // Томск: Изд-во Том. Ун-та. – 1990. – Ч. 2 – С. 234.

4. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Aslapovskaya Y.S., Horneman V.-M. High resolution spectroscopic study of C_2H_4 : Re-analysis of the ground state and ν_4 , ν_7 , ν_{10} , and ν_{12} vibrational bands // J. QSRT 2013. Vol. 118, P. 14 – 25.

5. Watson J.K.G. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // Mol. Phys. 1968. Vol. 15. P. 479-490.