

01

Колебательно-вращательный анализ первой гексады сероводорода: полоса $4\nu_2$ H_2^{32}S

© Ф. Чжан, Н.И. Распопова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

e-mail: raspopovani@tpu.ru

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

В окончательной редакции 29.09.2020 г.

Принята к публикации 29.09.2020 г.

Инфракрасный спектр молекулы H_2S был зарегистрирован на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR и исследован в диапазоне $4500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$, где находится первая гексада полос взаимодействующих состояний молекулы сероводорода (в данном случае исследуется слабая полоса $4\nu_2$). 400 переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\text{max}} = 17$ и $K_a^{\text{max}} = 8$ были проинтерпретированы в экспериментальном спектре. Эти переходы соответствуют 132 верхним колебательно-вращательным энергиям. Полученные данные были проанализированы с использованием модели эффективного гамильтониана Уотсона. В результате решения обратной спектроскопической задачи был получен набор из 28 спектроскопических параметров, который воспроизводит исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 3.5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

Ключевые слова: молекулярная спектроскопия, первая гексада сероводорода, колебательно-вращательный гамильтониан.

DOI: 10.21883/OS.2021.01.50432.190-20

Введение

Сероводород является одним из важнейших химических соединений роль которого трудно переоценить при решении многих проблем химии, астрофизики, астрофизической оптики, планетологии и т.д. По этой причине в течение длительного времени в микроволновой, субмиллиметровой и инфракрасной областях выполнялись обширные лабораторные спектроскопические исследования молекулы сероводорода и ее различных изотопологов, в том числе и в нашей лаборатории [1–9].

Предметом настоящего исследования является слабая полоса $4\nu_2$, которая относится к так называемой первой гексаде взаимодействующих колебательных состояний молекулы сероводорода. Полоса $4\nu_2$ расположена относительно других пяти полос первой гексады достаточно далеко, чтобы было возможно рассматривать ее как изолированную полосу. Спектр высокого разрешения этой полосы ранее исследовался только в работе [10].

Экспериментальные детали

Инфракрасный спектр молекулы H_2S был зарегистрирован в Техническом университете Брауншвейга (Германия) в диапазоне $3400\text{--}10400\text{ cm}^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS125HR, оснащенного оптической ячейкой из нержавеющей стали, и исследован в диапазоне $4500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ (детали эксперимента приведены в табл. 1). Калибровка спектра проводилась в более коротковолновой по сравнению с исследуемой

областью по 50 линиям молекулы OCS, локализованным вблизи 4100 cm^{-1} . Точность калибровки $2 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. На рис. 1 приведен обзорный спектр в диапазоне $4500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$, в пределах которого расположена полоса $4\nu_2$, а также указаны центры полос $4\nu_2$, $\nu_1 + 2\nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3$.

Гамильтониан молекулы

Молекула H_2S является молекулой типа асимметричного волчка с параметром асимметрии $k = 0.532$. Группа симметрии этой молекулы изоморфна точечной группе симметрии C_{2v} . Как и любая другая молекула типа XY_2 (C_{2v} симметрия), H_2S имеет три фундаментальных колебания: q_1 , $q_2 \in A_1$ и $q_3 \in B_1$. Как следствие,

Таблица 1. Экспериментальные условия регистрации спектра H_2S

Спектр	H_2S
Разрешение, cm^{-1}	0.010
Число сканирований	4000
Диапазон, cm^{-1}	4500–5000
Детектор	InSb
Светоделитель	CaF_2
Оптическая длина пути, m	163
Температура, °C	20.1 ± 0.5
Давление, Pa	2000

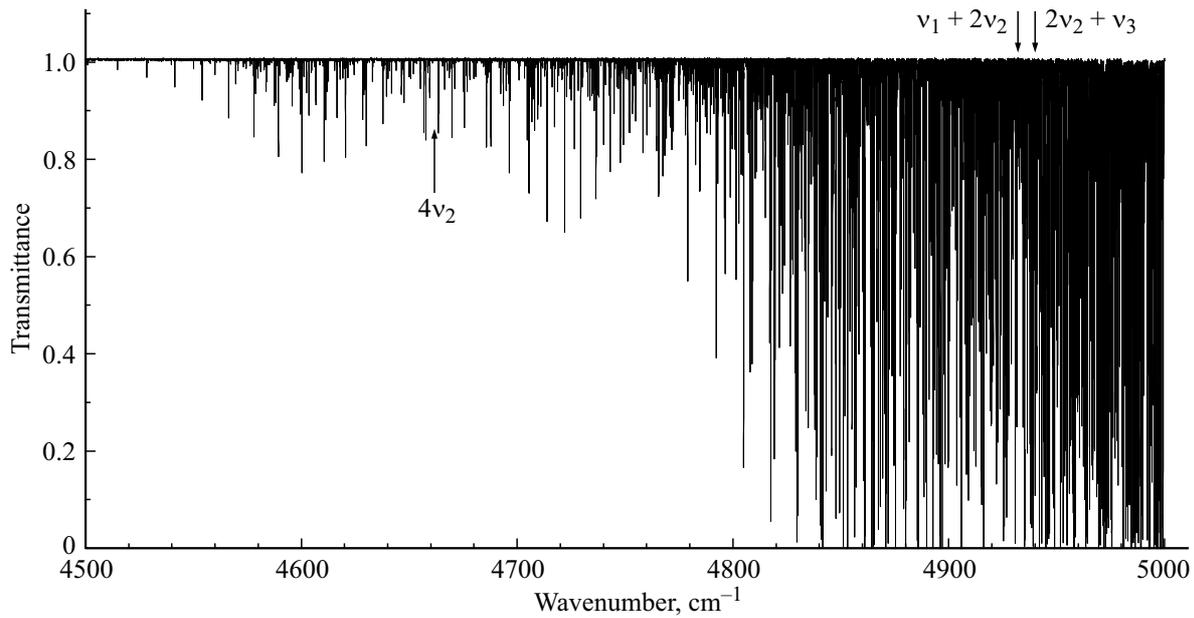


Рис. 1. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы H_2S в диапазоне $4500\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$.

два типа полос разрешены в спектрах поглощения: полосы параллельного типа (A_1), которые соответствуют колебательным переходам $(\nu_{A_1}) \leftarrow (\nu_{gr})$, и полосы перпендикулярного типа (B_1), которые соответствуют колебательным переходам $(\nu_{B_1}) \leftarrow (\nu_{gr})$. Правила отбора для переходов в параллельных полосах при этом имеют следующий вид:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm(2n + 1), \Delta K_c = \pm(2m + 1), \quad (1)$$

правила отбора для переходов в перпендикулярных полосах:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 2n, \Delta K_c = \pm(2m + 1), \quad (2)$$

где $n, m = 0, 1, 2, \dots$. Из этого следует, что исследуемая полоса $4\nu_2$ является полосой A_1 -типа, и, следовательно, правила отбора для них описываются уравнением (1).

Модель эффективного гамильтониана молекул XU_2 -типа (C_{2v} -симметрия) неоднократно обсуждалась в спектроскопической литературе [11–13]. По этой причине мы приводим здесь лишь основные формулы, необходимые для анализа спектра.

Как показал предварительный анализ, несмотря на то, что полоса $4\nu_2$ расположена отдельно от других полос первой гексады, существуют слабые резонансные взаимодействия между отдельными колебательно-вращательными уровнями колебательно-вращательными уровнями состояний (210) и (012), что приводит к определенному возмущению колебательно-вращательной структуры состояния (040). По этой причине в данной работе была использована модель эффективного гамильтониана взаимодействующих коле-

бательных состояний [14]

$$H^{vib-rot} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v, \tilde{v}}. \quad (3)$$

В уравнении (3) суммирование ведется от 1 до 3 по v и \tilde{v} , которые представляют три колебательные состояния: $|1\rangle = (021, B_1)$, $|2\rangle = (120, A_1)$ и $|3\rangle = (040, A_1)$. Любой диагональный блок $H^{v, v}$ в уравнении (3) описывает вращательную структуру изолированного колебательного состояния и имеет вид оператора Уотсона в A -редукции I' представлении

$$\begin{aligned} H^{v, v} = & E^v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v) \right] J_z^2 \\ & + \frac{1}{2}(B^v + C^v) J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v) J_{xy}^2 \\ & - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 \\ & - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \\ & + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 \\ & + [J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] \\ & + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{KJJ}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^8 \\ & + [J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J^2 J_z^4 + l_{JK}^v J^4 J_z^2 + l_J^v J^6]_+ + P_K^v J_z^{10}, \quad (4) \end{aligned}$$

где J_α ($\alpha = x, y, z$) являются компонентами оператора углового момента, определенного в молекулярно-фиксированной системе координат; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; $[\hat{A}, \hat{B}]_+$ обозначает антикоммутатор $(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$; E — центр полосы (колебательная энергия); A^v, B^v и C^v — вращательные постоянные, связанные с колебательным

Таблица 2. Статистическая информация для полосы $4\nu_2$ молекулы H_2S

$4\nu_2 \text{H}_2^{32}\text{S}$	Центр, cm^{-1}	J^{\max}	K_a^{\max}	N_t	N_e	m_1	m_2	m_3
Данная работа	4661.6729	17	8	400	132	75.0	12.1	12.9
[10]	4661.6770	9	7		54			

Примечание. N_t — число переходов. N_e — число верхних уровней энергии. $m_i = n_i/N \times 100\%$ ($i = 1, 2, 3$), где n_1, n_2 и n_3 — число уровней энергии, для которых различия $\delta = (E^{\text{exp}} - E^{\text{cal}}) \times 10^4$ удовлетворяют условиям: $|\delta| \leq 2 \text{ cm}^{-1}$, $2 \text{ cm}^{-1} < |\delta| \leq 4 \text{ cm}^{-1}$ и $|\delta| > 4 \text{ cm}^{-1}$ соответственно.

состоянием (v); $\Delta_K, \Delta_{JK}, \Delta_J$ и остальные множители при операторах углового момента — параметры центробежного искажения различных порядков. Недиагональные блоки $H^{v,\tilde{v}} (v \neq \tilde{v})$ описывают резонансные взаимодействия типа Ферми или Кориолиса между обсуждаемыми колебательными состояниями.

Оператор взаимодействия типа Ферми связывает колебательные состояния одной симметрии и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 H_F^{v,\tilde{v}} = & v,\tilde{v}F_0 + v,\tilde{v}F_K J_z^2 + v,\tilde{v}F_J J^2 + \dots + v,\tilde{v}F_{xy} (J_x^2 - J_y^2) \\
 & + \left[\left(v,\tilde{v}F_{Kxy} J_z^2 + \frac{1}{2} v,\tilde{v}F_{Jxy} J^2 \right), (J_x^2 - J_y^2) \right] + \\
 & + \left[\left(v,\tilde{v}F_{KKxy} J_z^4 + v,\tilde{v}F_{JKxy} J_z^2 J^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{1}{2} v,\tilde{v}F_{JJxy} J^4 \right), (J_x^2 - J_y^2) \right] + \dots
 \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь первый параметр в (5) $v,\tilde{v}F_0$ является параметром чисто колебательного взаимодействия, все остальные параметры описывают колебательно-вращательные поправки к основному параметру ферми-взаимодействия.

Оператор взаимодействия типа Кориолиса С-типа $H^{v,\tilde{v}} (v \neq \tilde{v})$ связывает такие пары колебательных состояний (состояние $|\tilde{v}\rangle$ симметрии γ^v и состояние $|v\rangle$ симметрии $\gamma^{\tilde{v}}$), для которых выполняется условие $\gamma^v \otimes \gamma^{\tilde{v}} = \text{B}_1$:

$$\begin{aligned}
 H_C^{v,\tilde{v}} = & iJ_y H_{v,\tilde{v}}^{(1)} + H_{v,\tilde{v}}^{(1)} iJ_y + [J_x, J_z]_+ H_{v,\tilde{v}}^{(2)} + H_{v,\tilde{v}}^{(2)} [J_x, J_z]_+ \\
 & + [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ H_{v,\tilde{v}}^{(3)} + H_{v,\tilde{v}}^{(3)} [iJ_y, (J_x^2 - J_y^2)]_+ + \dots,
 \end{aligned} \quad (6)$$

где $H_{v,\tilde{v}}^{(i)}$, ($i = 1, 2, 3$) также являются операторами и могут быть записаны в общем виде:

$$\begin{aligned}
 H_{v,\tilde{v}}^{(i)} = & \frac{1}{2} v\tilde{v} C^i + v\tilde{v} C_K^i J_z^2 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_J^i J^2 + v\tilde{v} C_{KK}^i J_z^4 \\
 & + v\tilde{v} C_{KJ}^i J_z^2 J^2 + \frac{1}{2} v\tilde{v} C_{JJ}^i J^4 + \dots
 \end{aligned} \quad (7)$$

Интерпретация спектра и получение параметров эффeктивного гамильтониана H_2^{32}S

На рис. 1 приведен обзорный зарегистрированный спектр в диапазоне $4500\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$. Отчетливо виден центр полосы около 4660 cm^{-1} , а также переходы, принадлежащие к более сильным полосам $\nu_1 + 2\nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3$. Для высокого разрешения зарегистрированного спектра в верхней части рис. 2 представлен фрагмент спектра высокого разрешения полосы $4\nu_2$.

Интерпретация переходов выполнялась на основе метода комбинационных разностей. Вращательные энергии основного колебательного состояния, необходимые для анализа, были взяты из работы [15]. По результатам анализа экспериментального спектра полосы $4\nu_2$ было проинтерпретировано 400 колебательно-вращательных переходов с максимальными значениями квантовых чисел $J^{\max} = 17$ и $K_a^{\max} = 8$. Для сравнения, в единственном предыдущем исследовании [10] — $J^{\max} = 9$ и $K_a^{\max} = 7$ (см. также статистическую информацию в табл. 2).

На основе выполненного анализа переходов были получены энергии 132 колебательно-вращательных уровней колебательного состояния (040), что примерно в 2.5 раза больше, чем было известно в литературе ранее [10]. Для иллюстрации часть полученных энергий приведена в табл. 3. В третьем столбце табл. 3 приведены значения соответствующих неопределенностей Δ (стандарт) полученных переходов с вращательных уровней основного состояния на один и тот же вращательный уровень возбужденного состояния.

Полученные из эксперимента энергии далее использовались в качестве исходных данных для решения обратной спектроскопической задачи с целью определения параметров гамильтониана(3)–(7), учитывающего резонансные взаимодействия между тремя колебательными состояниями (040), (120) и (021).

Для колебательных состояний (120) и (021) обратная спектроскопическая задача ранее не решалась. Поэтому, чтобы получить физически более корректный результат, значения всех параметров центробежного искажения колебательных состояний (120) и (021) были приравнены значениям соответствующих параметров колебательного состояния (020) из [16]. Кроме того, для более точной

Таблица 3. Фрагмент списка экспериментальных колебательно-вращательных энергий возбужденного колебательного состояния (040) молекулы $H_2^{32}S$

J	K_a	K_c	E, cm^{-1}	Δ	δ	J	K_a	K_c	E, cm^{-1}	Δ	δ
0	0	0	4661.6727		-2	3	3	0	4795.2557	1	0
1	0	1	4676.0991	1	1	4	0	4	4776.8847	1	0
1	1	1	4678.1622	1	-1	4	1	4	4776.8983	2	-1
1	1	0	4683.6181	1	0	4	1	3	4820.9203	1	0
2	0	2	4701.0562	1	-1	4	2	3	4821.5018	0	1
2	1	2	4701.5622	1	0	4	2	2	4848.9629	2	1
2	1	1	4717.9020	1	0	4	3	2	4855.1732	4	0
2	2	1	4724.0600	2	0	4	3	1	4865.2978	0	1
2	2	0	4727.9256	1	-1	4	4	1	4884.8851	3	1
3	0	3	4734.5790	1	0	4	4	0	4886.0399	3	0
3	1	3	4734.6659	1	-1	5	0	5	4828.1158	4	-1
3	1	2	4764.9828	1	1	5	1	5	4828.1177	4	-4
3	2	2	4767.3352	1	2	5	1	4	4885.1463	1	0
3	2	1	4780.8403	1	2	5	2	4	4885.2646	1	1
3	3	1	4792.9753	2	-3	5	2	3	4927.4854	1	-1

Примечание. Δ — экспериментальная неопределенность значения энергии в 10^{-4}cm^{-1} . Когда значение Δ отсутствует, соответствующий уровень энергии определяется из одного перехода и не используется в решении обратной спектроскопической задачи; δ — разница рассчитанных и экспериментальных значений энергий в 10^{-4}cm^{-1} .

Таблица 4. Спектроскопические параметры колебательных состояний (040), (120) и (021) молекулы $H_2^{32}S$ (в cm^{-1})

Параметр	(040)	(120)	(021)
E	4661.672907(89)	4932.70000(39)	4939.10462(34)
A	12.005769(37)	10.951777(76)	10.877696(63)
B	9.946827(30)	9.312420(75)	9.361023(93)
C	4.4841048(91)	4.539409(29)	4.551624(52)
$\Delta_K \cdot 10^2$	0.85905(32)	0.559374	0.559374
$\Delta_{JK} \cdot 10^2$	-0.47561(33)	-0.32502	-0.32502
$\Delta_J \cdot 10^2$	0.12187(13)	0.874519	0.874519
$\delta_K \cdot 10^2$	0.05782(24)	0.132038	0.132038
$\delta_J \cdot 10^2$	0.057979(23)	0.407018	0.407018
$H_K \cdot 10^5$	1.215(33)	0.43426	0.43426
$H_{KJ} \cdot 10^5$	-0.2482(86)	-0.01923	-0.01923
$H_{JK} \cdot 10^5$	-0.3137(62)	-0.18453	-0.18453
$H_J \cdot 10^5$	0.09267(77)	0.042137	0.042137
$h_K \cdot 10^5$	0.8283(34)	0.31743	0.31743
$h_{JK} \cdot 10^5$	-0.1324(11)	-0.070473	-0.070473
$h_J \cdot 10^5$	0.04411(23)	0.021213	0.021213
$L_K \cdot 10^8$	-4.33(13)	-1.4018	-1.4018
$L_{KKJ} \cdot 10^8$	4.32(19)	1.7174	1.7174
$L_{JK} \cdot 10^8$	-0.682(82)	-0.6173	-0.6173
$L_{JJK} \cdot 10^8$	-0.432(33)		
$L_J \cdot 10^8$	0.00662(93)		
$l_K \cdot 10^8$	-2.652(34)	-0.5997	-0.5997

Таблица 5. Параметры резонансных взаимодействий между колебательными состояниями (040), (120) и (021) молекулы $H_2^{32}S$ (в cm^{-1})

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
${}^{1,2}F_{xy} \cdot 10$	0.301(37)	${}^{1,2}F_{Kxy} \cdot 10^3$	-0.102(15)	${}^{1,3}C^2 \cdot 10$	0.2387(25)
${}^{1,2}F_{JKxy} \cdot 10^5$	-0.327(22)	${}^{1,2}F_{Jxy} \cdot 10^3$	0.184(15)	${}^{2,3}C^2 \cdot 10$	-0.8153(18)

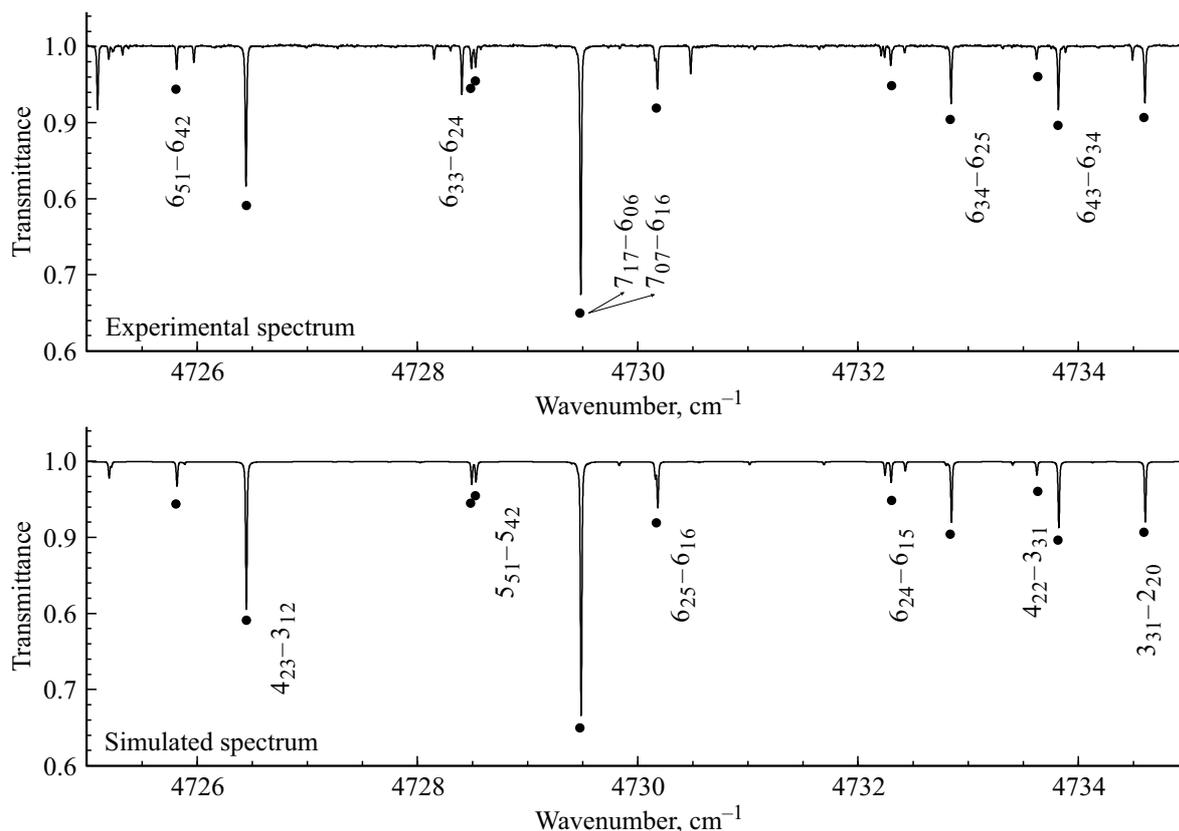


Рис. 2. Фрагмент спектра высокого разрешения полосы $4\nu_2$ молекулы H_2S .

оценки значений центров и вращательных постоянных полос $\nu_1 + 2\nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3$ использовались их верхние колебательно-вращательные энергии (полученные также из анализа экспериментальных данных) со значениями квантовых чисел $J, K_a \leq 2$.

В результате решения обратной спектроскопической задачи были определены 22 параметра полосы $4\nu_2$ и 6 параметров резонансных взаимодействий, которые представлены в табл. 4 и 5 вместе с 1σ статистически достоверными интервалами (значения в скобках). Полученный набор параметров позволяет воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением $d_{\text{rms}} = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Чтобы проиллюстрировать качество результатов, в столбце 4 табл. 3 представлены разности между экспериментальными и рассчитанными значениями энергий $\delta = (E^{\text{exp}} - E^{\text{cal}})$ в единицах 10^{-4} cm^{-1} (см. также статистическую информацию в табл. 2).

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-32-90069).

Благодарности

Авторы благодарят профессора С. Бауэрккера за предоставленную экспериментальную информацию.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Koivusaari M., Alanko S., Antilla R. // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 170. N 1. P. 1–9. doi 10.1006/jmsp.1995.1052
- [2] Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Melekhina E.N., Koivusaari M., Alanko S., Antilla R. // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 70. N 2. P. 397–416. doi 10.1006/jmsp.1995.1080
- [3] Ulenikov O.N., Malikova A.B., Koivusaari M., Alanko S., Antilla R. // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 176. N 2. P. 229–235. doi 10.1006/jmsp.1996.0082
- [4] Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Koivusaari M., Alanko S., Antilla R. // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 176. N 2. P. 236–250. doi 10.1006/jmsp.1996.0083
- [5] Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Hao L.-Y., Hu S.-M. // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 226. N 1. P. 57–70. doi 10.1016/j.jms.2004.03.014
- [6] Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Grebneva S.V., Deng W.-P., Gromova O.V., Hu S.-M. // *J. Mol. Spectrosc.* 2004. V. 228. N 1. P. 110–119. doi 10.1016/j.jms.2004.07.011

- [7] Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Hao L.-Y., Hu S.-M. // *J. Mol. Spectrosc.* 2005. V. 234. N 2. P. 270-278. doi 10.1016/j.jms.2005.09.010
- [8] Liu A.-W., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Wan L., Hao L.-Y., Hu S.-M., Flaud J.-M. // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 238. N 1. P. 11-28. doi 10.1016/j.jms.2006.04.002
- [9] Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Raspopova N.I., Belova A.S., Maul C., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat.* 2020. V. 243. P. 106812. doi 10.1016/j.jqsrt.2019.106812
- [10] Bykov A.D., Naumenko O.V., Smirnov M.A., Sinitsa L.N., Brown L.R., Crisp J. Crisp D. // *Can. J. Phys.* 1994. V. 72. N 11-12. P. 989-1000. doi 10.1139/p94-130
- [11] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Yu.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Mol. Spectrosc.* 2015. V. 318. P. 26-33. doi 10.1016/j.jms.2015.09.009
- [12] Campargue A., Flaud J.-M. // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 194. N 1. P. 43-51. doi 10.1006/jmsp.1998.7754
- [13] Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Mol. Spectrosc.* 2016. V. 319. P. 17-25. doi 10.1016/j.jms.2015.11.003
- [14] He S.-G., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., Wang X.-H., Hu S.-M., Lin H., Zhu Q.-S. // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 200. N 1. P. 34-39. doi 10.1006/jmsp.1999.8017
- [15] Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Lechuga-Fossat L., Johns J.W.C. // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 09. N 2. P. 300-333. doi 10.1016/0022-2852(85)90315-7
- [16] Lechuga-Fossat L., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Johns J.W.C. // *Can. J. Phys.* 1984. V. 62. N 12. P. 1889-1923. doi 10.1139/p84-233