**Спектроскопия высокого разрешения горячих полос C2HD в области первого обертона валентных C-H колебаний**

***Пластинина Д.М.1,2, Липская А.С.2,3***

*Студентка магистратуры*

*1Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, физический факультет, Новосибирск, Россия*

*2Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия*

*3Новосибирский государственный технический университет, физико-технический факультет, Новосибирск, Россия*

E-mail: [*d.plastinina@g.nsu.ru*](mailto:d.plastinina@g.nsu.ru)

Широкое использование диодных лазеров диапазона 1530 – 1565 нм в телекоммуникационных системах с мультиплексированием каналов ставит задачу поиска в этом диапазоне стандартов частоты. Самым перспективным подходом к решению этой проблемы является использование молекулярных спектральных линий. Молекулы ацетилена и его изотопные разновидности имеют интенсивные спектральные линии в указанном диапазоне и могут быть использованы в качестве калибровочных стандартов.

В работе [1] частоты линий C2H2 были измерены с относительной точностью 10-9. В более поздней работе [2] частоты линий того же диапазона измерялись методом спектроскопии насыщения с точностью 3–10 кГц. Эти измерения способствовали преобразованию спектра ацетилена C2H2 в области 1,5 мкм в стандарт частоты. Использование изотопных разновидностей ацетилена 13C2H2 и C2HD, которые также имеют интенсивные линии около 1,5 мкм, расширяет диапазон частот, доступных в качестве стандарта.

Изучению спектра молекулы 12C2HD посвящено значительное количество работ [3]. Исследование спектров высокого разрешения позволило хорошо охарактеризовать основные и некоторые обертонные полосы. В области 1,5 мкм находится полоса первого обертона валентных C-H колебаний (2,0,0,0,0). Обозначения колебаний приведены в [4]. В этой же спектральной области заметной интенсивностью обладают две горячие полосы. Наиболее интенсивна горячая полоса (2,0,0,1,0) ← (0,0,0,1,0), у которой нижним является деформационное С – С – D колебание. Горячая полоса (2,0,0,0,1) ← (0,0,0,0,1) в качестве нижнего состояния имеет деформационное колебание H – С – С. Для этих горячих полос верхние и нижние колебательные состояния являются дважды вырожденными и обладают колебательным угловым моментом. В результате взаимодействия колебательного углового момента с вращательным моментом молекулы вырождение снимается (*l* – удвоение). Это приводит к характерному виду вращательных линий в спектре горячей полосы – вращательные линии приобретают вид дублетов.

В настоящей работе с помощью перестраиваемых диодных лазеров измерены частоты линий в P- и R-ветвях горячей полосы (2,0,0,1,0) ← (0,0,0,1,0), а также в R-ветви горячей полосы (2,0,0,0,1) ← (0,0,0,0,1). Использование нагреваемой газовой ячейки позволило расширить измеряемый диапазон в область больших вращательных чисел. В этой области было обнаружено резкое изменение величины колебательно-вращательного взаимодействия (*l* – удвоения). Экспериментально измеренные зависимости расщепления дублетов в P- и R-ветвях горячих полос от квантового числа J вследствие *l* – удвоения показаны на рис.1 и рис.2. Величина расщепления была найдена как разность частот линий дублетов (), где первая частота принадлежит линии перехода *f****→****f* дублета, вторая ‑ *e****→****e.* Оба перехода – единственно разрешенные по правилам отбора. Были вычислены вращательные постоянные и параметры *l* – удвоения для верхних и нижних состояний. Предприняты попытки для объяснения возникновения аномальной разницы между экспериментальным и расчетным расщеплением при увеличении квантового числа J.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| **Рис.1** Величина расщепления в спектре горячей полосы (2,0,0,1,0) ← (0,0,0,1,0) в R-ветви (черный) и в P-ветви (синий) в зависимости от квантового числа *J*. Сплошные линии – расчетные зависимости. | **Рис.2** Величина расщепление дублетов в R-ветви горячей полосы (2,0,0,0,1) ← (0,0,0,0,1) в зависимости от квантового числа J. Красная линия – расчетная зависимость. |

Эксперименты проводились с синтезированной смесью изотопных молекул ацетилена, полученной реакцией карбида кальция с водой. В синтезе использовалась смесь H2O:D2O = 1:4. В результате изотопного обмена легкий изотоп водорода оказался преимущественно в форме C2HD. Изотопный состав смеси по результатам масс-спектрометрического анализа составил 4,7% C2H2, 33,9% C2HD и 61,4% C2D2. Измерения проводились с использованием трех различных диодных DFB-лазеров, которые позволили практически полностью перекрыть диапазон 6530 – 6640 см-1.

Экспериментальная установка и методика получения спектров высокого разрешения подробно описаны в [5]. Для измерений при повышенных температурах газовая кювета была помещена в специально изготовленную печь длиной 144 см, температура регулировалась в диапазоне 25 – 300℃.

**Примечание**

Выражаем огромную благодарность за руководство исследовательской работой Чеснокову Евгению Николаевичу, заведующему лабораторией лазерной фотохимии ИХКГ СО РАН, доктору химических наук.

Работа выполнена при спонсировании РНФ, номер гранта 19-73-20060.

**Литература**

1. Nakagawa K., De Labachelerie M., Awaji Y., Kourogi M. Accurate optical frequency atlas of the 1.5-µm bands of acetylene// J. Opt. Soc. Am. 1996. V. 13. №12. PP. 2708–2714.
2. Edwards C.S., Barwood G.P., Margolis H.S., Gill P., Rowley W.R.C. High-precision frequency measurements of the ν1 + ν3 combination band of 12C2H2 in the 1.5 μm region// J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 234. PP. 143–148.
3. Cazzoli G., Puzzarini C., Fusina L., Tamassia F. Rotational spectra of deuterated acetylenes: DCCH, D13CCH and DC13CH// J. Mol. Spectrosc. 2008. V. 247. PP. 115–118.
4. Lievin J., Abbouti Temsamani M., Gaspard P., Herman M. Overtone spectroscopy and dynamics in monodeuteroacetylene (C2HD)// Chem. Phys. 1995. V. 190. PP. 419‑445.
5. Plastinina D. M., Lipskayaa A. S., Chesnokov E. N. Integrated intensities of the main absorption band of С2HD in the 6530 ‑ 6627 cm-1 region // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. №6. PP. 6-10.