

ИК И КР СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ $\nu_3 (f_2)$ И $\nu_1 (a_1)$ МОЛЕКУЛЫ $^{74}\text{GeH}_4$

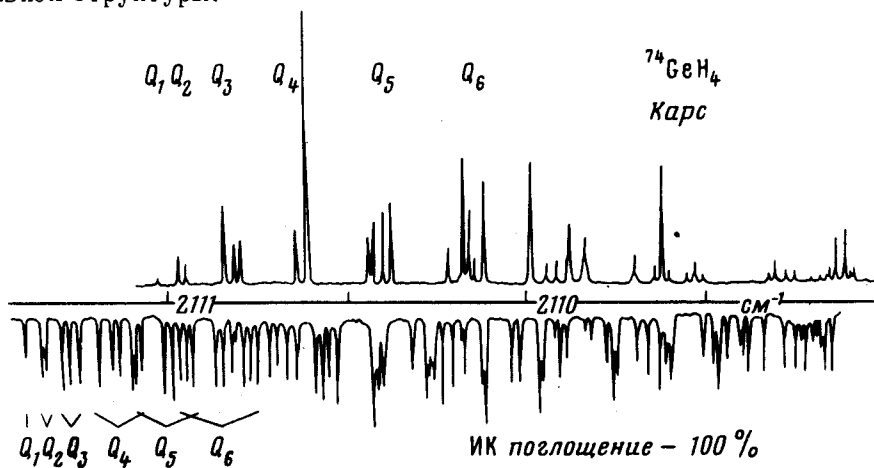
*Д.Н.Козлов, П.В.Никлес, А.М.Прохоров,
В.В.Смирнов, С.М.Чуксин*

Представлены разрешенные Q° -ветвь ИК спектра колебания $\nu_3 (f_2)$ и Q -ветвь КАРС спектра колебания $\nu_1 (a_1)$ в молекуле $^{74}\text{GeH}_4$, полученные с помощью ИК – КАРС спектрометра высокого разрешения, и обсуждаются особенности их вращательной структуры.

Интерес к исследованию молекул типа сферического волчка объясняется тем, что особенности, проявляющиеся в их спектрах, связаны с

решением таких задач, как, например, изучение процессов бесстолкновительной диссоциации в ИК поле и построение стандартов частоты, тем более, что при теоретическом описании этих молекул могут быть достигнуты наибольшие упрощения за счет симметрии.

Последние экспериментальные и теоретические работы по спектроскопии тетраэдрических молекул типа XU_4 показали, что вращательная структура колебательного состояния ν_1 может быть сильно искажена внутримолекулярным взаимодействием с соседними колебаниями. Такая особенность отмечалась в молекулах CH_4 [1 - 3], CD_4 и GeH_4 [4]. Анализ экспериментальных данных показывает, что физически обоснованная интерпретация вращательной структуры колебательного состояния ν_1 должна при этом строиться на совместном рассмотрении близких взаимодействующих колебательных состояний $\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, 2\nu_4, \nu_2 + \nu_4$. В качестве примера можно указать на изменение структуры колебательных состояний $\nu_1 (a_1)$ и $\nu_3 (f_2)$ тетраэдрических молекул при сближении их частот по мере увеличения массы центрального ядра X по сравнению с массой ядра Y . Так в молекуле $^{12}CH_4$ $\nu_3 - \nu_1 \approx 100 \text{ см}^{-1}$, в $^{28}SiH_4$ $\nu_3 - \nu_1 \approx 2 \text{ см}^{-1}$, а в $^{74}GeH_4$ $\nu_3 - \nu_1 \approx 0,4 \text{ см}^{-1}$. В результате для тяжелых молекул независимое рассмотрение колебательных состояний ν_1 и ν_3 непригодно, а построение адекватной теоретической модели требует детальных экспериментальных исследований их вращательной структуры.



КАРС спектр колебания ν_1 ($p = 10$ тор, $T = 295$ К) и ИК спектр колебания ν_3 ($p = 0,4$ тор, $T = 295$ К, $l = 5$ см)

В настоящей работе впервые получены разрешенные Q -ветвь КР спектра колебания ν_1 и Q^o -ветвь ИК спектра колебания ν_3 молекулы $^{74}GeH_4$. Для регистрации этих спектров нами был создан спектрометр высокого разрешения, в котором, благодаря применению методов нелинейной оптики, впервые совмещены возможности получения спектров комбинационного рассеяния и ИК спектров поглощения. В спектрометре используются два непрерывных лазерных источника видимого диапазона, частота одного из которых перестраивается. Спектры ИК получаются методом когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС). Одновре-

менно излучение этих же лазеров преобразуется в нелинейно-оптическом кристалле в ИК излучение на резонансной частоте, используемое для получения спектров поглощения. Разрешение спектрометра определяется ширинами линий излучения лазеров и составляет $0,001 \text{ см}^{-1}$. Частотная привязка спектров осуществляется с точностью $0,02 \text{ см}^{-1}$ с помощью измерителя длин волн. Рабочий диапазон спектрометра $1900 - 5000 \text{ см}^{-1}$.

На рисунке приведены экспериментально полученные КАРС спектр колебания ν_1 и ИК спектр колебания ν_3 молекулы $^{74}\text{GeH}_4$. Предварительный анализ показывает, что частотные положения линий Q-ветвей не описываются соотношением, которое следует из выражений для эффективных вращательных гамильтонианов соответствующих изолированных колебательных состояний:

$$\nu_{f, \kappa}^{(i)} = \nu_i + (B_i - B_0) J(J+1) - (D_i - D_0) J^2(J+1)^2 + \\ + [D_i^{(i)}(J) - D_i^0] f(J, \kappa), \quad (1)$$

где использованы обозначения [5], $i = 1, 3$, $D_i^{(1)}(J) = D_i^1$, $D_i^{(3)}(J) =$

$$= \frac{J^2 + J - 10}{J^2 + J} D_i^3, \quad \text{а } B_0, D_0, D_i^0 \text{ и } B_i, D_i, D_i^i - \text{вращательные}$$

постоянные основного и возбужденного колебательных состояний. В то время, как средние положения тетраэдрических компонент J-линий в спектрах могут быть описаны зависимостью $(B_1 - B_0) J(J+1)$, где $B_1 - B_0 \approx -1,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ и $B_3 - B_0 \approx -1,35 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, величины тетраэдрических расщеплений даже при малых J не удается описать выражением вида $[D_i^{(i)}(J) - D_i^0] f(J, \kappa)$, что говорит об искажении вращательной структуры состояний ν_1 и ν_3 , которое зависит не только от J, но и от симметрии взаимодействующих колебательно-вращательных состояний. Подробная интерпретация и детальный расчет вращательной структуры колебательных состояний ν_1 и ν_3 с учетом эффекта Кориолиса и центробежного искажения в колебательном состоянии ν_3 по схеме, описанной в [4], будут представлены отдельно.

В заключение авторы выражают благодарность Г.Я.Зуевой и Т.В.Хаустовой за получение моноизотопного газа $^{74}\text{GeH}_4$.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19 мая 1980 г.

Литература

- [1] J.P.Champion, These, Dijon, 1978.
[2] D.N.Kozlov, A.M.Prokhorov, V.V.Smirnov. J. Mol. Spectr., 77, 21, 1979.

[3] J.-E.Lolck, A.G.Robiette. Chem. Phys. Lett., 64, 195, 1979.

[4] Л.Я.Баранов, Б.И.Жилинский, Д.Н.Козлов, А.М.Прохоров, В.В.Смирнов. ЖЭТФ, 79, 46, 1980.

[5] S.M.Kirschner, J.K.G.Watson. J. Mol. Spectr., 43, 347, 1973.
