

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ $\nu_1(a_1)$
МОЛЕКУЛЫ GeH_4

Г. Я. Зуева, Д. Н. Козлов, В. В. Смирнов

УДК 535.375

Методом когерентной спектроскопии комбинационного рассеяния получена структура спектра Q -ветви колебания $\nu_1(a_1)$ молекулы GeH_4 . Отнесены линии спектра, измерена вращательная постоянная B_1 колебательного состояния $\nu_1(a_1)$ и проведено сравнение его вращательной структуры в молекулах GeH_4 и CH_4 .

В настоящей работе сообщается о получении структуры спектра когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) на колебании $\nu_1 = 2110,6 \text{ см}^{-1}$ молекулы GeH_4 . Используемый нами КАРС-спектрометр с аппаратурным разрешением $0,001 \text{ см}^{-1}$ подробно описан в /1/. Спектры комбинационного рассеяния (КР) в германе, полученные ранее с разрешением 1 см^{-1} /2/, не выявляют структуры полосы ν_1 .

Отметим, что спектроскопия КР высокого разрешения является единственным способом изучения вращательной структуры колебательного состояния $\nu_1(a_1)$ молекул сферических волчков типа XV_4 , поскольку прямые колебательно-вращательные переходы в это состояние из основного запрещены, а комбинационные разрешены только между состояниями с одинаковыми вращательными моментами J , и частоты этих переходов ν_1 (Q -ветвь спектра КР) лежат в малом интервале $\sim (0,3-5) \text{ см}^{-1}$.

Ранее нами была получена полностью разрешенная структура Q -ветви спектра КАРС на колебании $\nu_1 = 2916,5 \text{ см}^{-1}$ молекулы CH_4 и проведен ее анализ /3,4/. В метане отдельные линии Q -ветви отвечают переходам между тетраэдрически расщепленными вращательными уровнями основного и возбужденного колебательных состояний. Соответствующие правила отбора имеют вид: $\Delta J = 0$, $\Delta K = 0$,

где "квантовое число" κ обозначает тип симметрии вращательного состояния. Если, исходя из соображений симметрии, предположить, что вращательная структура колебательного состояния $\nu_1(a_1)$ и основного построена одинаковым образом, то для энергий $E_{J,\kappa}^1$ вращательных уровней и частот $\nu_{J,\kappa}$ рассматриваемых переходов можно, следуя [5], записать:

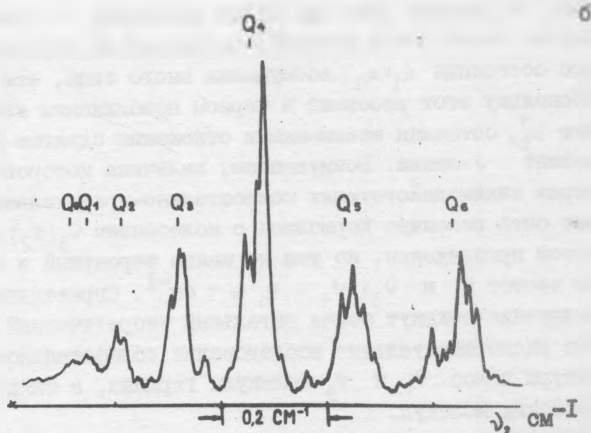
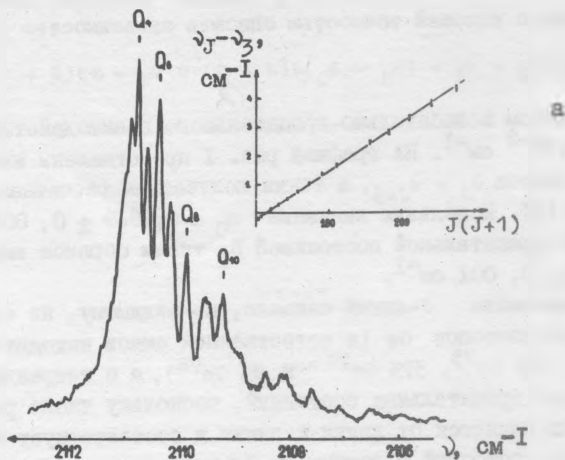
$$E_{J,\kappa}^1/hc = B_1 J(J+1) - D_1 J^2(J+1)^2 + D_t^1 f(J,\kappa), \quad (1)$$

$$\nu_{J,\kappa} = \nu_1 + (B_1 - B_0)J(J+1) - (D_1 - D_0)J^2(J+1)^2 + (D_t^1 - D_t^0)f(J,\kappa), \quad (2)$$

где отброшены члены выше четвертого порядка по J , а B_1 , D_1 , D_t^1 и B_0 , D_0 , D_t^0 — вращательные постоянные верхнего и нижнего колебательных состояний. В пределах ошибки измерений частоты линий Q -ветви действительно описываются соотношением (2), а измеренные из КАРС-спектров значения $\nu_{J,\kappa}$ и известные величины B_0 , D_0 и D_t^0 позволяют определить величины B_1 , D_1 и D_t^1 . Их значения с точностью до ошибки совпадают с результатами, полученными одновременно методом спектроскопии усиления ВКР [6]. Наряду с малыми изменениями $(B_1 - B_0)/B_0 \sim 2 \cdot 10^{-3}$ и $(D_1 - D_0)/D_0 \sim 3 \cdot 10^{-1}$, изменение постоянной D_t достигает величины $(D_t^1 - D_t^0)/D_t^0 \sim 10$, что говорит о сильном тетраэдрическом расщеплении верхнего колебательного состояния. Возможно, что этот эффект является следствием резонанса Ферми между близкими колебаниями $\nu_1(a_1)$ и $2\nu_2(a_1)$ метана.

Экспериментальная проверка этого предположения — часть общей задачи об исследовании влияния различных внутримолекулярных резонансов на вращательную структуру колебательного состояния $\nu_1(a_1)$ молекул типа XV_4 , в нулевом приближении аналогичную хорошо изученной структуре основного состояния. С этой точки зрения представляется интерес сравнить Q -ветви колебания ν_1 в спектрах CH_4 и других тетраэдрических молекул, например, GeH_4 .

На рис. 1 приведены КАРС-спектры колебания ν_1 германа, записанные при температурах $T = 293$ К и $T = 170$ К и давлениях $P = 1$ атм и $P = 20$ тор соответственно. Ярко выраженные линии спектров соответствуют переходам между различными колебательно-вращательными состояниями с одинаковыми J . Расщепления отдельных



Р и с. 1. КАРС-спектры колебания $\nu_1 = 2110,6 \text{ см}^{-1}$ GeH_4 , полученные при условиях а) $P = 1 \text{ атм}$, $T = 293 \text{ К}$, б) $P = 20 \text{ тор}$, $T = 170 \text{ К}$, и зависимость средних частотных положений J -линий от числа J

J-линий Q-ветви меньше расстояний между ними, что хорошо видно из спектра низкого давления, а средние частотные положения J-линий можно с хорошей точностью описать зависимостью

$$\nu_J = \nu_1 + (B_1 - B_0)J(J+1) \equiv \nu_1 - \alpha J(J+1) \quad (3)$$

с параметром колебательно-вращательного взаимодействия $\alpha = (1,70 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. На графике рис. 1 представлены измеренные значения сдвигов $\nu_J - \nu_{J=3}$, а также получаемая расчетная прямая зависимости (3). Используя значение $B_0 = 2,6969 \pm 0,0009 \text{ см}^{-1}$ из [2], для вращательной постоянной B_1 таким образом имеем: $B_1 = 2,680 \pm 0,001 \text{ см}^{-1}$.

Расщепление J-линий связано, по-видимому, не с наличием различных изотопов Ge (в естественной смеси находится 21% Ge^{70} , 27% Ge^{72} , 8% Ge^{73} , 37% Ge^{74} и 8% Ge^{76}), а с тетраэдрической структурой вращательных состояний, поскольку число расщепленных компонент меняется от линии к линии и соответствует числу вращательных состояний с данным J. Однако описать сдвиги частот этих компонент выражением вида $\gamma f(J, \alpha)$, как это было сделано для метана, не удастся даже при малых значениях J. Поэтому в данном случае имеет смысл говорить о влиянии на структуру колебательного состояния $\nu_1(a_1)$ возмущения иного типа, чем резонанс Ферми, поскольку этот резонанс в первом приближении изменяет постоянную D_t^1 , оставляя неизменными отношения сдвигов расщепленных компонент J-линии. Возмущением, величина которого зависит от симметрии взаимодействующих колебательно-вращательных состояний, может быть резонанс Кориолиса с колебанием $\nu_3(\tau_2)$, запрещенный в первом приближении, но тем не менее вероятный в связи с близостью частот ν_1 и $\nu_3: \nu_3 - \nu_1 \approx 1 \text{ см}^{-1}$. Справедливость этого предположения покажут более детальный теоретический анализ и дальнейшие экспериментальные исследования колебательно-вращательной структуры полос ν_1 и ν_3 молекулы германа, а также других тетраэдрических молекул.

В заключение авторы выражают благодарность Т. В. Хаустовой за помощь в получении GeH_4 .

Поступила в редакцию
7 марта 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. B. B. Krynetsky, L. A. Kulevsky, V. A. Mishin, A. M. Prokhorov, A. D. Savelev, V. V. Smirnov, *Optics Commun.*, 21, 225 (1977).
2. H. W. Kattenberg, W. Gabes, A. Oskam, *Journ. of Mol. Spectr.*, 44, 425 (1972).
3. М. Р. Алиев, Д. Н. Козлов, В. В. Смирнов, *Письма в ЖЭТФ*, 26, 31 (1977).
4. М. Р. Алиев, Д. Н. Козлов, А. М. Прохоров, В. В. Смирнов, *Материалы II Всесоюзной конференции по спектроскопии КРС, Москва, июнь 1978 г., стр. 17*; D. N. Kozlov, A. M. Prokhorov, V. V. Smirnov, *Journ. of Mol. Spectr.*, 75, 345 (1979).
5. S. M. Kirschner, J. K. G. Watson, *Journ. of Mol. Spectr.*, 47, 347 (1973).
6. C. W. Patterson, R. S. McDowell, A. Owyong, *Proc. of the 33^d Simp. on Molecular Spectroscopy, the Ohio State University, Columbus, Ohio, June 12-16, 1978*.