

01

Колебательно-вращательный спектр высокого разрешения в районе полос $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ и $2\nu_2 + \nu_4$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$

© А.В. Кузнецов¹, Н.И. Распопова¹, О.В. Громова¹, Е.С. Бехтерева¹, М.А. Кошелев², И.А. Вельмузова³

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

² Институт прикладной физики РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

³ Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

e-mail: avk93@tpu.ru

Поступила в редакцию 29.09.2021 г.

В окончательной редакции 26.10.2021 г.

Принята к публикации 16.11.2021 г.

Спектр высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ был зарегистрирован на фурье-спектрометре Bruker IFS125 HR с оптическим разрешением 0.003 cm^{-1} . Проведен анализ положения линий в диапазоне $2350\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ для десяти взаимодействующих колебательно-вращательных полос $3\nu_4$ ($1F_2, F_1, 2F_2$), $\nu_2 + 2\nu_4$ ($1E, F_1, F_2, 2E$) и $2\nu_2 + \nu_4$ ($1F_2, F_1, 2F_2$). В результате анализа идентифицировано 1726 экспериментальных линий с максимальным значением квантового числа $J^{\text{max}} = 17$, которые затем были использованы в процедуре варьирования параметров эффективного гамильтониана. Полученный набор из 35 спектроскопических параметров описывает колебательно-вращательную структуру спектра с погрешностью $d_{\text{rms}} = 7.5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

Ключевые слова: GeH_4 , спектроскопические параметры, анализ колебательного спектра, фурье-спектры высокого разрешения.

DOI: 10.21883/OS.2022.03.52160.2775-21

Введение

До середины семидесятых годов в наших знаниях о составе атмосфер планет-гигантов Солнечной системы не было большого прогресса. Затем благодаря быстрому развитию наземных инфракрасных технологий было обнаружено большое количество молекулярных соединений с водородной связью в атмосферах планет Солнечной системы и среди всего этого многообразия была молекула GeH_4 [1]. В частности, исследование состава атмосферы Сатурна проводилось на основе дистанционного зондирования с помощью наземных и околоземных телескопов, а также межпланетных орбитальных космических кораблей. Эти исследования сыграли важную роль в изучении химического состава стратосферы и верхних слоев тропосферы Сатурна и позволили установить присутствие молекулы германа и ее изотопозамещенных модификаций [2–6]. Данная молекула также была обнаружена в атмосфере Юпитера [7–9] и в небольшом количестве в атмосфере Марса [10]. Однако для полноценного исследования атмосфер планет-гигантов необходимо точное моделирование инфракрасных спектров молекулы GeH_4 и ее изотопологов. Как следствие, исследование колебательно-вращательных спектров молекулы германа и извлечение высокоточной спектроскопической информации о характеристиках спектральных линий из экспериментальных

данных является актуальной задачей, которая решается в течение многих лет [11–21].

В настоящей работе впервые проведено исследование спектра высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в диапазоне полос октады. А именно были проинтерпретированы семь комбинационных полос $\nu_2 + 2\nu_4$ ($1E, F_1, F_2, 2E$), $2\nu_2 + \nu_4$ ($1F_2, F_1, 2F_2$) и три обертоновых $3\nu_4$ ($1F_2, F_1, 2F_2$). Использование изотопобогащенного образца позволило значительно снизить трудности при анализе спектра, связанные с необходимостью учета линий других изотопологов германа. Из анализа спектра были определены 1726 переходов для 10 колебательных полос молекулы $^{72}\text{GeH}_4$, которые использовались в качестве входной информации для решения обратной спектроскопической задачи. В результате были получены такие параметры, как центры полос, параметры вращательного и центробежного искажения, тетраэдрического расщепления и параметры резонансных взаимодействий колебательных состояний.

Детали эксперимента

Для регистрации спектра молекулы германа использовался фурье-спектрометр Bruker IFS125HR. Экспериментальная установка была оснащена источником Глобар, светоделителем из KBr и детектором на основе антимида индия (InSb). Вкратце методика пробопод-

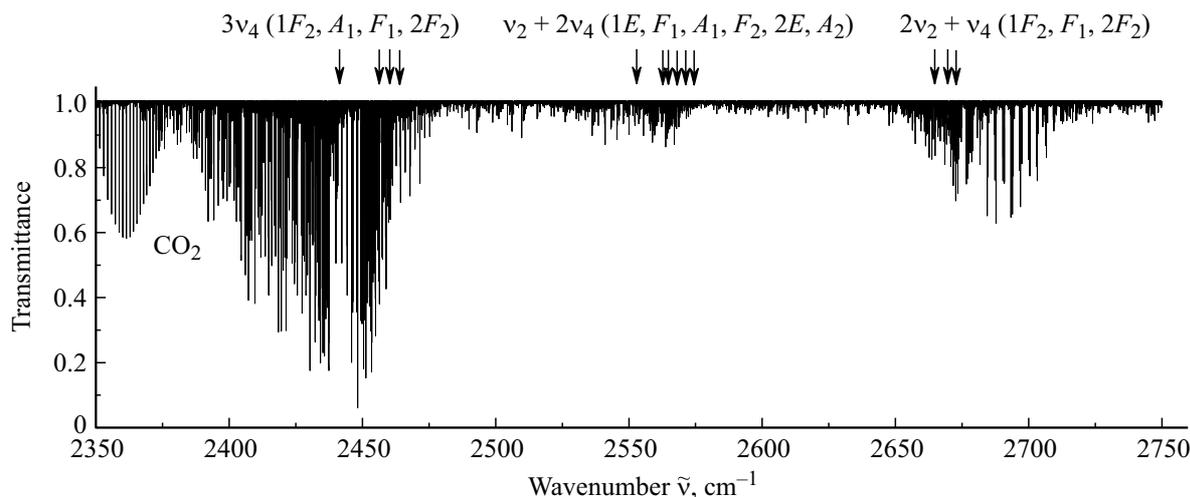


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в области $2350\text{--}2730\text{ cm}^{-1}$ (стрелками обозначены центры полос $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ и $2\nu_2 + \nu_4$).

Таблица 1. Статистическая информация для полос $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ и $2\nu_2 + \nu_4$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$

Полоса	Центр полосы ^{a)} , cm^{-1}	J^{max}	$N_{\text{tr}}^b)$	d_{rms} , cm^{-1}
$3\nu_4 (1F_2)$	2440.5569	17	475	$7.4 \cdot 10^{-4}$
$3\nu_4 (A_1)^c)$	2458.57			
$3\nu_4 (F_1)$	2461.8360	17	96	
$3\nu_4 (2F_2)$	2464.7400	17	117	
			688	
$\nu_2 + 2\nu_4 (1E)$	2557.7538	17	119	$7.2 \cdot 10^{-4}$
$\nu_2 + 2\nu_4 (F_1)$	2569.2424	14	100	
$\nu_2 + 2\nu_4 (A_1)^c)$	2570.54			
$\nu_2 + 2\nu_4 (F_2)$	2573.0315	17	173	
$\nu_2 + 2\nu_4 (2E)$	2575.0113	14	55	
$\nu_2 + 2\nu_4 (A_2)^c)$	2578.11			
			447	
			591	
$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$	2676.0054	17	297	$7.9 \cdot 10^{-4}$
$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$	2682.1692	16	160	
$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$	2684.9711	15	134	

Примечание. ^{a)} Под центрами полос здесь понимаются энергии колебательных состояний с учетом колебательных резонансов между состояниями. ^{b)} N_{tr} — количество найденных переходов. ^{c)} Данные полосы рассматриваются в качестве „темных“.

готовки состояла в следующем. Образец германа (с заявленной чистотой 99.9%) с естественным содержанием изотопов был синтезирован в Институте химии особо чистых веществ РАН в Нижнем Новгороде реакцией между GeCl_4 и NaBH_4 с последующей очисткой методом ректификации. Затем образец обогащали изотопом ^{72}Ge центробежным методом на производственном объединении „Электрохимический завод“ (г. Зеленогорск, Россия). Обогащенный образец повторно очищали методом ректификации.

Спектр регистрировался с разрешением 0.003 cm^{-1} в диапазоне частот $2350\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ при температуре

24.2°C . В эксперименте применялась функция аподизации Нортон–Бира (слабая). Для всех измерений использовалась многоходовая ячейка Уайта с длиной основания 0.75 m , которая была постоянно подключена к вакуумной системе газовой пробы, турбомолекулярному насосу и емкостным манометрам в диапазоне $0.01\text{--}100\text{ Torr}$. Оптический отсек спектрометра откачивался механическим насосом до 0.02 Torr и это давление оставалось постоянным во время всего эксперимента. В результате был зарегистрирован спектр при длине оптического пути 3.75 m и давлении 4 Torr . Окончательный спектр (рис. 1) был получен путем усреднения 1250 сканов и прокалиброван по наиболее интенсивным и хорошо разрешенным спектральным линиям молекулы CO_2 , параметры которых взяты из базы данных HITRAN [22]. После калибровки стандартное отклонение между измеренными и табличными положениями пиков выбранных линий было оценено как менее $3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

Теоретические основы исследования спектров молекул высокой симметрии

Данная работа направлена на исследование полос $3\nu_4 (1F_2, F_1, 2F_2)$, $\nu_2 + 2\nu_4 (1E, F_1, F_2, 2E)$ и $2\nu_2 + \nu_4 (1F_2, F_1, 2F_2)$ молекулы $^{72}\text{GeH}_4$. Все перечисленные обертоновые и комбинационные колебательные полосы могут быть сгруппированы в полиаду взаимодействующих полос, которые образуют так называемую октаду (рис. 2). Эта полиада характеризуется целым квантовым числом

$$P = k_1\nu_1 + k_2\nu_2 + k_3\nu_3 + k_4\nu_4, \quad (1)$$

где ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 — колебательные квантовые числа для четырех нормальных мод молекулы GeH_4 , k_1, k_2, k_3, k_4 — целые числа, выбранные для разбиения колебательных уровней на полиады в соответствии с их волновыми числами.

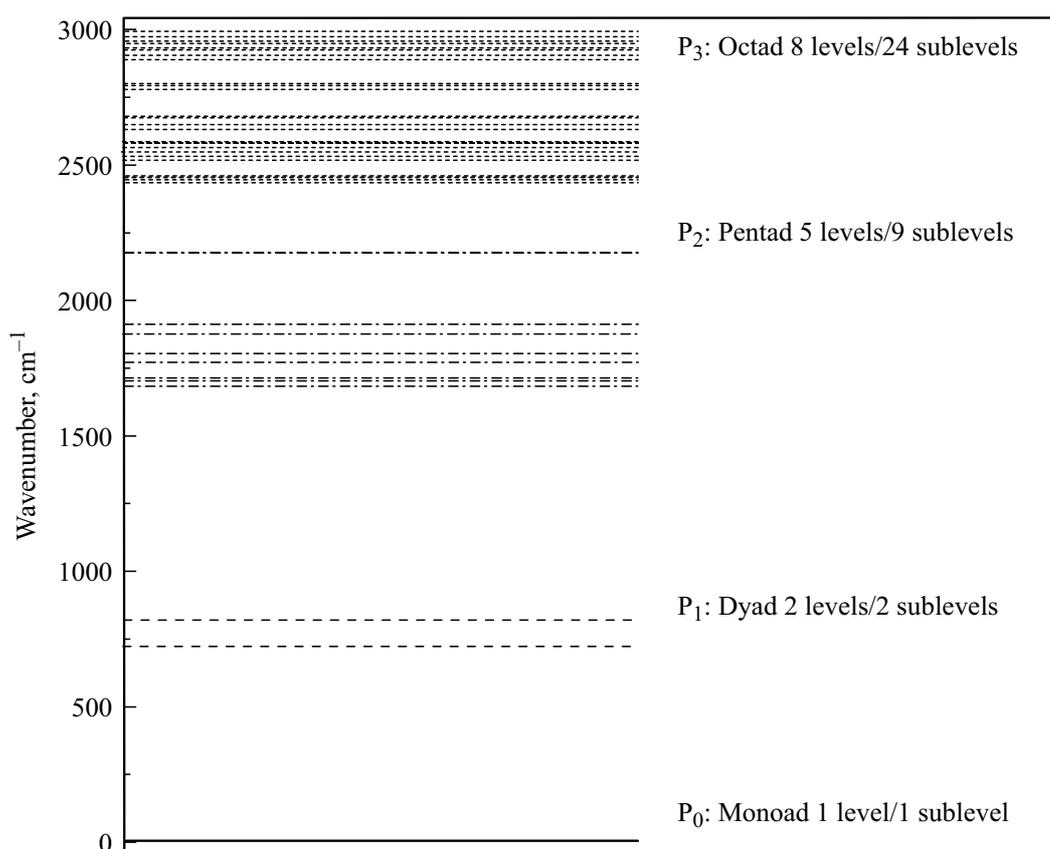


Рис. 2. Полиадная схема молекулы GeH₄, включающая основное состояние P₀, диаду P₁ (ν_2 , ν_4), пентаду P₂ (ν_1 , ν_3 , $2\nu_2$, $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$) и октаду P₃ ($\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_2$, $\nu_3 + \nu_4$, $3\nu_2$, $2\nu_2 + \nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$, $3\nu_4$).

Наиболее широко используемой моделью, применимой к исследованию спектров многоатомных молекул, является эффективный вращательно-колебательный гамильтониан. Так как в настоящей задаче мы рассматриваем полиаду взаимодействующих состояний в районе октады, то оператор гамильтониана запишется как

$$H^{\text{vib-rot}} = H_{P_0} + H_{P_1} + H_{P_2} + H_{P_3}, \quad (2)$$

где H_{P_0} — эффективный гамильтониан основного колебательного состояния молекулы германа или так называемая монада взаимодействующих состояний (рис. 2). $(H_{P_0} + H_{P_1})$ — оператор диады (рис. 2), где отдельные слагаемые в H_{P_1} можно разбить на две группы: в первую входят операторы, описывающие поправки к аналогичным параметрам основного колебательного состояния (в частности, поправки к вращательным и центробежным постоянным); во вторую группу входят дополнительные (отсутствующие в H_{P_0}) операторы (центры полос диады, параметры резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений). $(H_{P_0} + H_{P_1} + H_{P_2})$ — оператор пентады (рис. 2), где для оператора H_{P_2} следует повторить все сказанное выше относительно оператора H_{P_1} . $(H_{P_0} + H_{P_1} + H_{P_2} + H_{P_3})$ — оператор октады (рис. 2). Следует заметить, что такая структура гамильтониана предусмотрена в Дижонском программном комплексе

XTDS, который использовался в нашей работе для решения обратной спектроскопической задачи. Более детальное описание гамильтониана можно найти в работе [23]. Различные слагаемые H_{P_i} выражаются в следующей форме:

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

где $|v\rangle$ и $\langle \tilde{v}|$ — колебательные функции взаимодействующих колебательных состояний, $H^{v, \tilde{v}}$ — недиагональные блоки, описывающие взаимодействие между состояниями $|v\rangle$. Явный вид операторов $H^{v, \tilde{v}}$ для различного типа многоатомных молекул можно найти в [24–27]. Как известно, герман представляет собой тетраэдрическую молекулу сферической симметрии и относится к точечной группе T_d. Ввиду ее высокой симметрии исследование основывается на использовании тензорного формализма [28]. Тогда исходный оператор Гамильтона (3) можно переписать в тензорных обозначениях следующим образом:

$$H^{\text{vib-rot}} = \sum_{v\gamma, v'\gamma'} \sum_{n\Gamma} [(|v\gamma\rangle \otimes \langle v'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)}]^{A_1} Y_{v\gamma, v'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}, \quad (4)$$

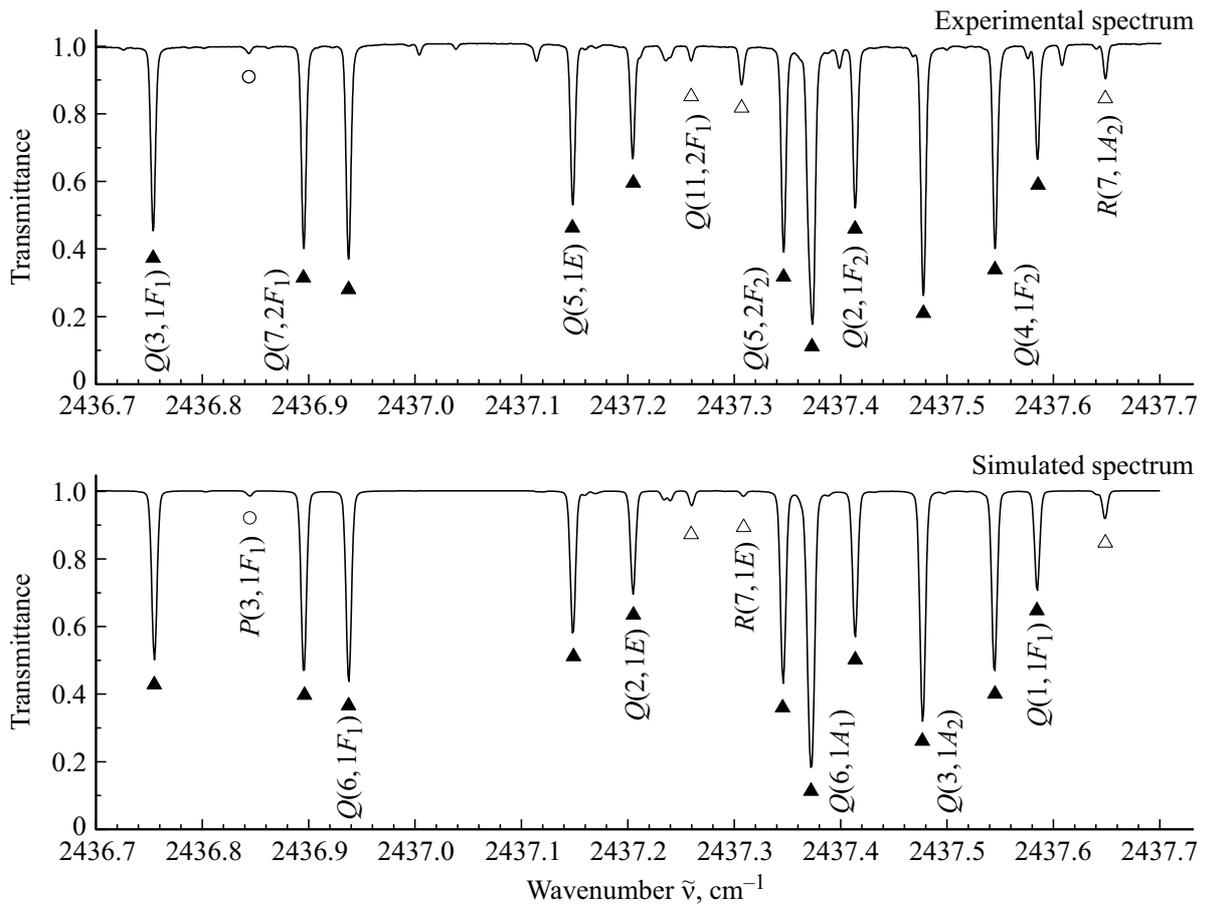


Рис. 3. Небольшая часть экспериментального спектра молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ полосы $3\nu_4$ (верхняя часть рисунка). На нижнем графике показаны соответствующие смоделированные спектральные линии полосы $3\nu_4$.

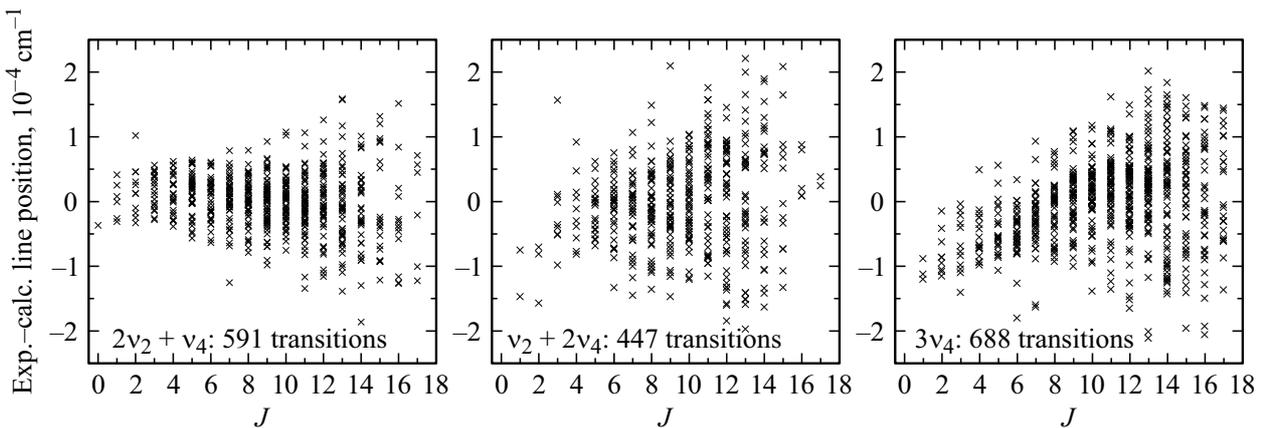


Рис. 4. Значения невязок для частот переходов в зависимости от квантового числа J для полос $2\nu_2 + \nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ и $3\nu_4$.

где $|v\gamma\rangle$ — симметризованные колебательные функции, которые эквивалентны колебательным функциям $|v\rangle$ в уравнении (3) (значение γ в функции $|v\gamma\rangle$ является ее симметрией), $R^{\Omega(K,n\Gamma)}$ — вращательные операторы, Ω и K — степень и ранг неприводимых операторов $R_m^{\Omega(K)}$, преобразующихся по неприводимому представлению $D^{(K)}$ группы вращений SO (3) [29],

Γ — симметрия прямого произведения колебательных волновых функций ($|v\gamma\rangle \otimes |v'\gamma'\rangle$), которая, очевидно, совпадает с симметрией вращательных операторов $R^{\Omega(K,n\Gamma)}$, n различает возможные операторы $R^{\Omega(K,n\Gamma)}$, $Y_{v\gamma,v'\gamma'}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ — спектроскопические параметры.

Таблица 2. Небольшой фрагмент найденных переходов в спектре молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в районе октады

$J \gamma_r^{(a)} n$	$J' \gamma_r'^{(a)} n'$	$\nu^{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$	$E^{\text{gr}, (b)} \text{cm}^{-1}$	Пропускание, %	$E, (c) \text{cm}^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}, (d) \text{cm}^{-1}$	Полоса
1	2	3	4	5	6	7	8
3 F_1 23	4 F_2 1	2653.1245	53.9056	88.2	2707.0302	2.0	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
3 F_1 23	3 F_2 1	2674.6845	32.3456	78.0		2.5	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
6 A_1 15	7 A_2 1	2635.6900	150.8649	86.0	2786.5559	-9.5	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
6 A_1 15	6 A_2 1	2673.3922	113.1628	62.0		-9.8	$2\nu_2 + \nu_4 (1F_2)$
8 F_2 53	7 F_1 1	2701.4863	150.8489	88.1	2852.3353	3.3	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
8 F_2 53	9 F_1 3	2609.9494	242.3859	88.5		3.8	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 F_1 59	8 F_2 1	2705.1877	193.9310	88.8	2899.1188	1.8	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 F_1 59	10 F_2 3	2602.9231	296.1957	87.3		1.9	$2\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
6 A_1 14	6 A_2 1	2660.9226	113.1628	86.7	2774.0854	-8.1	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
6 A_1 14	7 A_2 1	2623.2205	150.8649	85.4		-8.8	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
9 A_2 20	9 A_1 1	2653.1376	242.3736	88.0	2895.5112	-3.8	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
9 A_2 20	10 A_1 1	2599.3475	296.1638	88.4		-3.2	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
9 A_2 20	8 A_1 1	2701.6086	193.9026	87.5		-3.1	$2\nu_2 + \nu_4 (2F_2)$
7 F_2 2	8 F_1 4	2452.4824	150.8702	53.6	2603.3527	5.1	$3\nu_4 (F_2)$
7 F_2 1	8 F_1 4	2452.5019	150.8508	48.6		5.1	$3\nu_4 (F_2)$
8 F_1 1	9 F_2 9	2481.6355	193.9043	89.5	2675.5398	8.8	$3\nu_4 (F_2)$
9 F_1 2	9 F_2 9	2433.1793	242.3605	41.0		9.0	$3\nu_4 (F_2)$
10 A_1 1	9 A_2 4	2379.8759	296.1638	88.2	2676.0397	7.5	$3\nu_4 (F_2)$
8 A_1 1	9 A_2 4	2482.1371	193.9026	88.0		8.0	$3\nu_4 (F_2)$
9 A_1 1	9 A_2 6	2459.8995	242.3736	88.3	2702.2731	0.4	$3\nu_4 (F_2)$
10 A_1 1	9 A_2 6	2406.1093	296.1638	47.0		1.1	$3\nu_4 (F_2)$
8 F_1 2	7 F_2 11	2414.7993	193.9406	88.6	2608.7400	-5.8	$3\nu_4 (F_2)$
8 F_1 1	7 F_2 11	2414.8357	193.9043	48.5		-5.4	$3\nu_4 (F_2)$

Примечание. ^{a)} Симметрия соответствующих колебательно-вращательных функций. ^{b)} Значения энергий вращательных термов основного колебательного состояния, полученных в работе [18]. ^{c)} Значения энергий возбужденных колебательно-вращательных состояний. ^{d)} Разности между экспериментальными ν^{exp} и расчетными ν^{calc} значениями положений линий.

Анализ спектра молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ и определение спектроскопических параметров

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ в диапазоне $2350\text{--}2750 \text{cm}^{-1}$ с достаточно четко выраженной структурой полос $3\nu_4$, $\nu_2 + 2\nu_4$ и $2\nu_2 + \nu_4$. Для иллюстрации высокого разрешения на рис. 3 представлен спектр в увеличенном масштабе. Темными треугольниками отмечены переходы, относящиеся к полосе $3\nu_4 (1F_2)$, светлыми треугольниками — к $3\nu_4 (F_1)$ и светлыми кружками — к $3\nu_4 (2F_2)$.

Как отмечалось ранее, GeH_4 относится к молекулам типа сферического волчка с группой симметрии, изоморфной точечной группе T_d . Из этого следует, что переходы разрешены между колебательными состояниями $(\nu\gamma)$ и $(\nu'\gamma')$, для которых выполняется условие [30,31]

$$\gamma \otimes \gamma' \subset F_2. \quad (5)$$

Следовательно, полосы $3\nu_4 (1F_2, 2F_2)$, $\nu_2 + 2\nu_4 (F_2)$ и $2\nu_2 + \nu_4 (1F_2, 2F_2)$ являются „разрешенными“ по симметрии, а остальные полосы с симметрией, отличной от F_2 — „запрещенными“. На начальном этапе был проведен анализ положения линий, который осуществлялся с

помощью программного пакета Dijon XTDS. В качестве начального приближения использовались параметры основного состояния, диады и пентады, взятые из работы [21]. В результате было идентифицировано 688 линий для полос $3\nu_4 (1F_2, F_1, 2F_2)$, 447 линий для $\nu_2 + 2\nu_4 (1E, F_1, F_2, 2E)$ и 591 линия для $2\nu_2 + \nu_4 (1F_2, A_1, 2F_2)$ с максимальным квантовым числом $J^{\text{max}} = 17$. Подробная статистическая информация представлена в табл. 1. В настоящем исследовании переходы, относящиеся к полосам $3\nu_4 (A_1)$ и $\nu_2 + 2\nu_4 (A_1, A_2)$, идентифицировать не удалось. Как следствие, эти полосы рассматриваются в качестве „темных“. Однако несмотря на отсутствие обнаруженных переходов, эти полосы оказывают влияние на общую колебательно-вращательную структуру рассматриваемых полос из-за наличия резонансных взаимодействий. Часть найденных переходов представлена в табл. 2.

Все 1726 переходов были использованы в качестве исходной информации в обратной спектроскопической задаче для определения параметров эффективного гамильтониана (4). Значения спектроскопических параметров, полученные в результате процедуры варьирования, представлены в столбце 4 табл. 3 вместе с их доверительными статистическими интервалами (1σ). Значения параметров, которые представлены без доверительных интервалов, брались равными значениям соответствую-

Таблица 3. Спектроскопические параметры колебательных состояний (0300)/(0201)/(0102)/(0003) молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ (в cm^{-1})

(v, γ)	(v', γ')	$\Omega (K, n\Gamma)$	$Y_{v\gamma, v'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$	(v, γ)	(v', γ')	$\Omega (K, n\Gamma)$	$Y_{v\gamma, v'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$
1	2	3	4	1	2	3	4
(0300, E)	(0300, E)	$0(0, A_1)10^2$	-6.249	(0201, $1F_2$)	(0003, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	-9.143
(0300, A_1)	(0300, A_1)	$0(0, A_1)10^1$	-3.1675	(0201, $1F_2$)	(0003, $2F_2$)	$0(0, A_1)10^2$	-9.2794(63)
(0300, A_2)	(0300, A_2)	$0(0, A_1)10^1$	-1.160	(0201, F_1)	(0003, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^2$	1.4865(18)
(0300, E)	(0201, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	-4.700	(0201, F_1)	(0003, A_1)	$1(1, F_1)10^2$	1.5087(22)
(0300, A_1)	(0201, F_1)	$1(1, F_1)10^2$	1.0707	(0201, F_1)	(0003, F_1)	$0(0, A_1)10^1$	-2.1667(10)
(0300, A_2)	(0201, F_2)	$1(1, F_1)10^3$	-6.040	(0201, F_1)	(0003, $2F_2$)	$1(1, F_1)10^2$	-2.0540
(0201, $1F_2$)	(0201, $1F_2$)	$0(0, A_1)10^2$	-6.80325(66)	(0201, $2F_2$)	(0003, $1F_2$)	$0(0, A_1)10^1$	-2.22916(74)
	(0201, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	1.3965	(0201, $2F_2$)	(0003, A_1)	$2(2, F_2)10^4$	-2.424
(0201, $1F_2$)	(0201, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	1.4251	(0201, $2F_2$)	(0003, F_1)	$1(1, F_1)10^2$	-1.5157
	(0201, F_1)	$2(2, E)10^5$	3.530	(0102, $1E$)	(0102, $1E$)	$0(0, A_1)10^1$	-2.04389(14)
(0201, $1F_2$)	(0201, $2F_2$)	$0(0, A_1)10^2$	-7.19115(94)		(0102, $1E$)	$2(0, A_1)10^5$	4.918
(0201, F_1)	(0201, F_1)	$0(0, A_1)10^2$	-2.7130(14)	(0102, $1E$)	(0102, A_2)	$2(2, E)10^5$	-9.731
	(0201, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	2.3085	(0102, $1E$)	(0102, $2E$)	$0(0, A_1)10^2$	1.8759(25)
(0201, F_1)	(0201, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	-5.2568		(0102, $2E$)	$2(0, A_1)10^5$	-2.971
	(0201, $1F_2$)	$2(2, E)10^5$	-3.077	(0102, $1E$)	(0102, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	7.011
(0201, $2F_2$)	(0201, $2F_2$)	$0(0, A_1)10^2$	-5.3110(15)	(0102, $1E$)	(0102, F_2)	$1(1, F_1)10^3$	-9.569
	(0201, $2F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	-1.4003		(0102, F_2)	$2(2, F_2)10^5$	4.798
(0201, $1F_2$)	(0102, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	-5.7282	(0102, A_1)	(0102, A_1)	$0(0, A_1)10^2$	-5.3854
(0201, $1F_2$)	(0102, F_2)	$0(0, A_1)10^2$	2.2661(17)	(0102, A_1)	(0102, F_1)	$1(1, F_1)10^2$	1.0346
	(0102, F_2)	$1(1, F_1)10^3$	-2.5781	(0102, A_2)	(0102, A_2)	$0(0, A_1)10^2$	-4.6393
(0201, F_1)	(0102, $1E$)	$1(1, F_1)10^3$	2.444	(0102, A_2)	(0102, $2E$)	$2(2, E)10^5$	-5.693
(0201, F_1)	(0102, F_1)	$0(0, A_1)10^1$	-1.17198(29)	(0102, A_2)	(0102, F_2)	$1(1, F_1)10^3$	-2.4403(29)
(0201, F_1)	(0102, F_2)	$1(1, F_1)10^3$	4.306	(0102, $2E$)	(0102, $2E$)	$0(0, A_1)10^2$	1.4506(31)
(0201, $2F_2$)	(0102, $2E$)	$1(1, F_1)10^3$	2.144	(0102, $2E$)	(0102, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	-1.973
(0201, $2F_2$)	(0102, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	5.013		(0102, F_1)	$2(2, F_2)10^5$	7.552
(0102, $2E$)	(0102, F_2)	$1(1, F_1)10^4$	2.355	(0102, F_2)	(0003, F_1)	$1(1, F_1)10^2$	-1.78127(60)
(0102, F_1)	(0102, F_1)	$0(0, A_1)10^1$	-1.31525(24)		(0003, F_1)	$2(2, E)10^4$	-1.1936
	(0102, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	7.9247(52)	(0102, F_2)	(0003, $2F_2$)	$0(0, A_1)10^2$	8.2441(42)
	(0102, F_1)	$2(0, A_1)10^5$	2.925		(0003, $2F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	3.880
(0102, F_1)	(0102, F_2)	$1(1, F_1)10^2$	-1.41120(47)	(0102, F_2)	(0003, $2F_2$)	$2(0, A_1)10^4$	-1.174
	(0102, F_2)	$2(2, E)10^5$	-6.705	(0003, $1F_2$)	(0003, $1F_2$)	$0(0, A_1)10^1$	-2.367679
(0102, F_2)	(0102, F_2)	$0(0, A_1)10^2$	-3.9715(22)		(0003, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	6.8382(26)
	(0102, F_2)	$2(0, A_1)10^5$	-1.597		(0003, $1F_2$)	$2(0, A_1)10^5$	-2.704
(0102, $1E$)	(0003, $1F_2$)	$2(2, F_2)10^5$	4.619		(0003, $1F_2$)	$2(2, E)10^4$	-1.0838
(0102, $1E$)	(0003, $2F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	-8.104		(0003, $1F_2$)	$2(2, F_2)10^5$	5.433
(0102, A_1)	(0003, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	-6.853	(0003, $1F_2$)	(0003, A_1)	$2(2, F_2)10^4$	-1.8230(13)
(0102, A_1)	(0003, $2F_2$)	$2(2, F_2)10^4$	2.6442	(0003, $1F_2$)	(0003, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	9.5073(39)
(0102, A_2)	(0003, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^2$	1.4413		(0003, F_1)	$2(2, E)10^4$	-1.9745
(0102, A_2)	(0003, F_1)	$2(2, F_2)10^5$	-5.936	(0003, $1F_2$)	(0003, $2F_2$)	$0(0, A_1)10^2$	-8.8536(15)
(0102, $2E$)	(0003, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	8.499		(0003, $2F_2$)	$2(0, A_1)10^4$	-2.2784
(0102, $2E$)	(0003, $2F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	-2.315		(0003, $2F_2$)	$2(2, E)10^4$	-3.7255
(0102, F_1)	(0003, A_1)	$1(1, F_1)10^3$	-9.6148(64)	(0003, A_1)	(0003, A_1)	$0(0, A_1)10^2$	-5.1854(43)
(0102, F_1)	(0003, F_1)	$0(0, A_1)10^1$	1.52185(47)	(0003, A_1)	(0003, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	-9.4548(42)
	(0003, F_1)	$1(1, F_1)10^3$	1.817	(0003, F_1)	(0003, F_1)	$0(0, A_1)10^2$	3.0626(24)
(0102, F_1)	(0003, $2F_2$)	$1(1, F_1)10^2$	1.8650		(0003, F_1)	$1(1, F_2)10^2$	-1.09980(45)
	(0003, $2F_2$)	$2(2, E)10^5$	6.32		(0003, F_1)	$2(0, A_1)10^5$	-5.435
(0102, F_2)	(0003, $1F_2$)	$0(0, A_1)10^1$	-1.91414(50)	(0003, F_1)	(0003, $2F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	-1.4097(42)
	(0003, $1F_2$)	$1(1, F_1)10^3$	7.920	(0003, $2F_2$)	(0003, $2F_2$)	$0(0, A_1)10^2$	-2.7229(20)
	(0003, $1F_2$)	$2(0, A_1)10^5$	-6.979		(0003, $2F_2$)	$2(0, A_1)10^5$	5.216

ющих параметров изотополога $^{76}\text{GeH}_4$ и были взяты из работы [32]. В результате анализа были определены 35 спектроскопических параметров (табл. 3), которые

воспроизводят 1726 экспериментальных линий десяти колебательных состояний молекулы $^{72}\text{GeH}_4$ с погрешностью $d_{\text{rms}} = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. В нижней части рис. 3

показан теоретически рассчитанный спектр, который был получен на основе параметров из табл. 3. Для оценки относительных интенсивностей были использованы пять параметров эффективного дипольного момента (по одному основному параметру эффективного дипольного момента для каждой из пяти полос симметрии F_2). Относительные значения этих пяти основных параметров эффективного дипольного момента были оценены по специально измеренным 10 линиям в экспериментальном спектре, и как было оценено, соотносятся в пропорциях 6.0/0.9/(-1.1)/3.0/1.3 для полос $3\nu_4(1F_2, 2F_2)$, $\nu_2 + 2\nu_4 (F_2)$ и $2\nu_2 + \nu_4(1F_2, 2F_2)$.

Заключение

Выполнено исследование колебательно-вращательного спектра высокого разрешения молекулы $^{72}\text{GeH}_4$. В результате анализа идентифицированы 1726 переходов с максимальным значением квантового числа верхнего колебательно-вращательного состояния $J^{\text{max}} = 17$ для десяти колебательных состояний. Полученные переходы были задействованы в процедуре варьирования с эффективным гамильтонианом, что позволило определить спектроскопические параметры, а именно параметры центробежного искажения, резонансных взаимодействий и тетраэдрических расщеплений. Полученный набор из 35 спектроскопических параметров позволяет воспроизвести 1726 исходных экспериментальных положений линий с погрешностью $d_{\text{rms}} = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Полученные результаты будут направлены для пополнения спектроскопической базы данных HITRAN и помогут в уточнении поверхности потенциальной энергии молекулы GeH_4 .

Благодарности

М.А. Кошелев благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ (госзадание № 0030-2021-0016).

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-32-90028-20.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.K. Atreya. *Atmospheres and Ionospheres of the Outer Planets and Their Satellites* (Springer-Verlag, New York–Berlin–Heidelberg, 1986), vol. 15. DOI: 10.1007/978-3-642-71394-1
- [2] B. Bezard, P. Drossart, E. Lellouch, G. Tarrago, J.P. Maillard. *Astrophys. J.*, **346**, 509–513 (1989). DOI: 10.1086/168032
- [3] K.S. Noll, T.R. Geballe, R.F. Knacke. *Astrophys. J.*, **338**, L71.L74 (1989). DOI: 10.1086/185404
- [4] F. Chen, D.L. Judge, Wu C.Y., Robert, J. Caldwell, H.P. White, R. Wagener. *J. Geophys. Res.*, **96**, 17519–17527 (1991). DOI: 10.1029/91JE01687
- [5] R.I. Kaiser. *Chem. Rev.*, **102**(5), 1309–1358 (2002). DOI: 10.1021/cr970004v
- [6] W. Carrier, Y. Osamura, W. Zheng, R.I. Kaiser. *Astrophys. J.*, **654**, 687–692 (2007). DOI: 10.1086/507441
- [7] V.G. Kunde, R.A. Hanel, W.C. Maguire, D. Gautier, J.P. Baluteau, A. Marten, A. Chedin, A. Husson, N. Scott. *Astrophys. J.*, **263**, 443–467 (1982). DOI: 10.1086/160516
- [8] K. Lodders. *Astrophys. J.*, **611**, 587–587 (2004). DOI: 10.1086/421970
- [9] S.K. Atreya, P.R. Mahaffy, H.B. Niemann, M.H. Wong, T.C. Owen. *Planet. Space. Sci.*, **51**(2), 105–112 (2003). DOI: 10.1016/S0032-0633(02)00144-7
- [10] K.M. Rauf, H. Hossieni, D. Majeed, R. Ibrahim. *J. Astrobiol. Outreach.*, **3**(3), 1000136 (2015). DOI: 10.4172/2332-2519.1000136
- [11] Q.-S. Zhu, H.-B. Qian, B.A. Thrush. *Chem. Phys. Lett.*, **186**(4–5), 436–440 (1991). DOI: 10.1016/0009-2614(91)90205-N
- [12] A. Campargue, J. Vetterhöffer, M. Chenevier. *Chem. Phys. Lett.*, **192**(4), 353–356 (1992). DOI: 10.1016/0009-2614(92)85481-O
- [13] Q.-S. Zhu, A. Campargue, J. Vetterhöffer, D. Permogorov, F. Stoeckel. *J. Chem. Phys.*, **99**(4), 2359–2364 (1993). DOI: 10.1063/1.465251
- [14] F.-G. Sun, X.-G. Wang, J.-L. Liao, Q.-S. Zhu. *J. Mol. Struct.*, **194**, 12–21 (1997). DOI: 10.1006/jmsp.1997.7281
- [15] X.-Y. Chen, H. Lin, X.-G. Wang, D. Wang, K. Deng, Q.-S. Zhu. *J. Mol. Struct.*, **517–518**, 41–51 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00237-9
- [16] V. Boudon, T. Grigoryan, F. Philipot, C. Richard, F.K. Tchana, L. Manceron, A. Rizopoulos, J.V. Auwera, T. Encrenaz. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **205**, 174–183 (2018). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.10.017
- [17] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, P.G. Sennikov, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, A.P. Velmuzhov, A.D. Bulanov. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **144**, 11–26 (2014). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.03.025
- [18] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, A.V. Kuznetsov, M.A. Koshelev, I.A. Velmuzhova, P.G. Sennikov. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **225**, 206–213 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.12.036
- [19] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, A.V. Kuznetsov, C. Sydow, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **236**, 106581 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106581
- [20] C. Richard, V. Boudon, A. Rizopoulos, J. Vander Auwera, F. Kwabia Tchana. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **260**, 107474 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107474
- [21] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, A.V. Kuznetsov, V. Boudon, C. Sydow, K. Berezkin, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **262**, 107526 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107526

- [22] I.E. Gordon, L.S. Rothman, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P.F. Bernath, et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **203**, 3–69 (2017). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038
- [23] S. Albert, S. Bauerecker, V. Boudon, L.R. Brown, J.-P. Champion, M. Loëte, A. Nikitin, M. Quack. *Chem. Phys.*, **356** (1–3), 131–146 (2009). DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.019
- [24] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, A.S. Belova, S. Bauerecker, C. Maul, C. Sydow, V.-M. Horneman. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **144**, 1–10 (2014). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.03.027
- [25] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.V. Kashirina, S. Bauerecker, V.-M. Horneman. *J. Mol. Spectr.*, **313**, 4–13 (2015). DOI: 10.1016/j.jms.2015.04.008
- [26] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, Yu.S. Krivchikova, Y. Morzhikova, T. Buttersack, C. Sydow, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **166**, 13–22 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.07.004
- [27] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, N.V. Kashirina, A.L. Fomchenko, C. Sydow, S. Bauerecker. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **203**, 496–510 (2017). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.020
- [28] V. Boudon, J.P. Champion, T. Gabard, M. Loëte, M. Rotger, C. Wenger, M. Quack. *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, ed. by M. Quack, F. Merkt (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2011), vol. 3, 1437–1460. DOI: 10.1002/9780470749593.hrs021
- [29] O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, S. Albert, S. Bauerecker, H.M. Niederer, M. Quack. *J. Chem. Phys.*, **141**, 234302 (2014). DOI: 10.1063/1.4899263
- [30] M. Loëte. *Can. J. Phys.*, **61**, 1242–1259 (1983). DOI: 10.1139/p83-158
- [31] V.N. Saveliev, O.N. Ulenikov. *J. Phys. B. Mol. Phys.*, **20**, 67–83 (1987). DOI: 10.1088/0022-3700/20/1/012
- [32] O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, N.I. Raspopova, I.A. Velmuzhova, M.A. Koshelev, P.G. Sennikov. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **262**, 107517 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107517