

УДК 530.145

DOI: 10.17223/00213411/63/11/95

*Н.И. РАСПОПОВА¹, О.В. ГРОМОВА¹, Е.С. БЕХТЕРЕВА¹, М.А. КОШЕЛЕВ², П.Г. СЕННИКОВ³***«ГЛОБАЛЬНЫЙ» АНАЛИЗ 24 КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС
ОКТАДЫ МОЛЕКУЛЫ $^{76}\text{GeH}_4$ ***

Развит метод «глобального описания» для молекул типа сферического волчка. Для молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ проведено исследование октады, состоящей из 24 взаимодействующих состояний. Из решения обратной спектроскопической задачи определены центры полос, вращательные и резонансные параметры. В общей сложности 70 варьируемых параметров позволяют воспроизвести 1184 исходные экспериментальные колебательно-вращательные энергии со среднеквадратичным отклонением $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: молекула германа, «глобальный» анализ, спектроскопические параметры.

Введение

Герман, наряду с метаном, является прототипом многих более сложных молекул и поэтому представляет большой интерес для понимания природы химических связей, структуры и реакционной способности в течение многих лет исследований в химической физике вплоть до настоящего времени. Интерес к исследованию спектров германа простирается от квантовой динамики и химических реакций, с одной стороны, до приложений в астрофизике, планетологии и высоких производственных технологиях, с другой стороны [1–10]. Для всех подобных приложений необходима высокоточная информация о колебательно-вращательных спектрах и спектроскопических параметрах молекулы германа. Вместе с тем объем такой информации до настоящего времени весьма ограничен в силу ряда причин, среди которых наиболее важными являются высокая симметрия молекулы и наличие большого числа сильно резонирующих друг с другом колебательно-вращательных полос (так называемые полиады взаимодействующих колебательных состояний). Для решения проблемы необходимо, с одной стороны, учесть высокую симметрию молекулы на основе аппарата неприводимых тензорных систем и, с другой стороны, создать на основе теории эффективных вращательных операторов программный комплекс, который бы давал возможность одновременно учесть большое число резонирующих колебательно-вращательных состояний молекулы. Ранее в коллективе разрабатывался программный комплекс «SPHETOM» (SPHEricalTOp-Molecule), который применялся для небольшого числа взаимодействующих колебательных состояний [11–15]. В данной работе упомянутый комплекс модифицирован с целью использования для одновременного анализа большого количества взаимодействующих колебательных состояний («глобальный» анализ вплоть до нескольких десятков состояний). В качестве объекта практического применения была выбрана ранее неисследованная система 24 взаимодействующих состояний, важная для практических приложений молекулы германа. Полученную в результате анализа информацию о более чем 2000 линиях и параметрах полос предполагается использовать для высокоточного определения внутримолекулярной потенциальной функции молекулы германа.

Экспериментальные условия регистрации спектра поглощения молекулы GeH_4

Спектры поглощения высокого разрешения, обогащенного до 88.1 %, молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ были зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в институте химии высокочистых соединений РАН (Нижний Новгород). Метод приготовления образца описан в нашей работе [15]. Оптимальные инструментальные характеристики были достигнуты с использованием источника излучения Globar, светоделителя KBr и ИКМСТ-детектора. Условия регистрации спектров приведены в табл. 1; общий вид зарегистрированных спектров показан на рис. 1 (для наглядности небольшая часть спектра детально приведена на рис. 2).

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-00058).

Таблица 1

Экспериментальные условия регистрации ИК-спектров молекулы GeH_4 в районе $2300\text{--}3200\text{ см}^{-1}$

Спектр	Время регистрации, ч	Число сканов	Разрешение, см^{-1}	Детектор	Оптическая длина пути, м	Температура, К	Давление, Торр	Калибровочный газ	Точность калибровки $\cdot 10^4$, см^{-1}
I	33.5	1000	0.003	МСТ	0.2	295	0.04	CO_2	1
II	35.2	1050	0.003	МСТ	2.25	295	3.5	CO_2	1

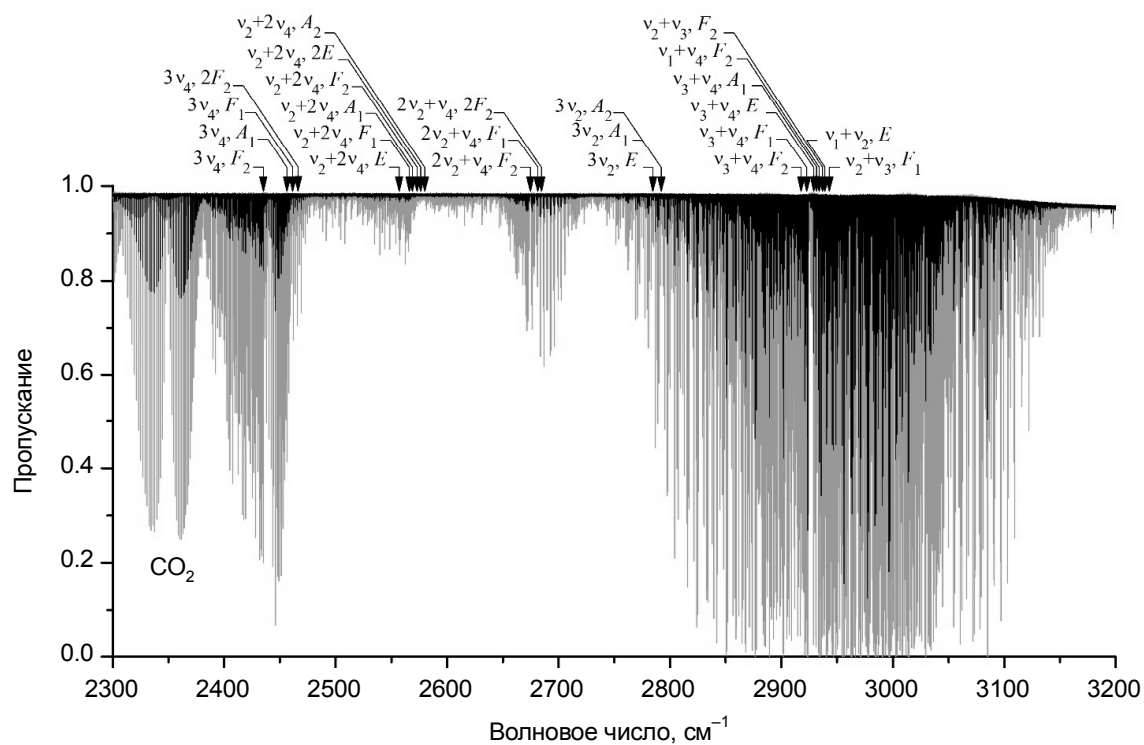


Рис. 1. Спектр поглощения молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ в диапазоне $2300\text{--}3200\text{ см}^{-1}$

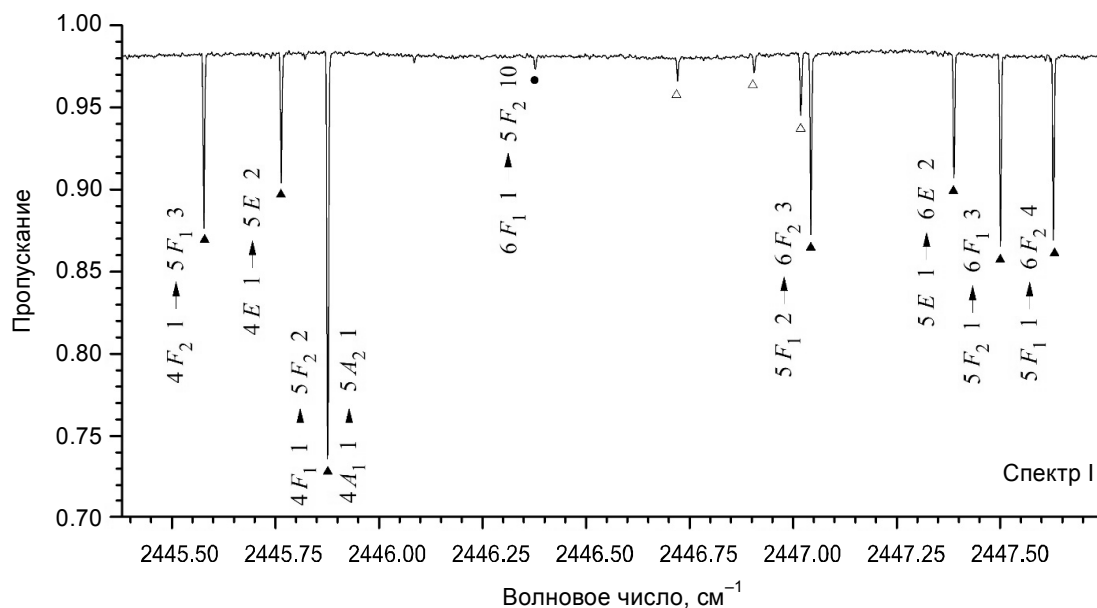


Рис. 2. Фрагмент спектра I высокого разрешения молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ в районе полосы $3\nu_4$: символами \blacktriangle и \bullet отмечены переходы полос $3\nu_4, F_2$ и $3\nu_4, F_1$, а символом Δ – переходы полосы $3\nu_4, F_1$ молекулы $^{74}\text{GeH}_4$

Интерпретация спектра

Как уже отмечалось, в исследуемом диапазоне располагаются 24 колебательно-вращательные полосы молекулы GeH_4 (см. также статистическую информацию в табл. 2). В силу симметрии только восемь полос, обладающих F_2 -симметрией, разрешены в спектрах поглощения. Вместе с тем наличие резонансных взаимодействий типа Кориолиса приводит к частичному снятию такого запрета и в зависимости от силы резонансных взаимодействий в экспериментальном спектре могут появляться слабые (или, при определенных условиях, даже сильные линии «запрещенных по симметрии полос»).

Поскольку интенсивности различных полос могут отличаться друг от друга вплоть до 3–5 порядков, найти линии, принадлежащие всем 24 колебательно-вращательным полосам, конечно, не представляется возможным. Как следствие, в экспериментальном спектре были проинтерпретированы линии, относящиеся к 17 из 24 вышеупомянутых полос поглощения. Интерпретация линий производилась на основе традиционного метода комбинационных разностей, который ранее широко использовался для решения подобного рода задач. Специфика данной задачи заключается в том, что для подобного типа молекул (молекулы типа сферического волчка симметрии T_d) использование метода комбинационных разностей на начальном этапе не представляется возможным в силу того, что только одна из линий в P -, Q - или R -ветви является сильной, в то время как линии-партнеры в других ветвях на порядки слабее. Данная проблема решалась путем теоретической оценки наибольших спектроскопических параметров исследуемых 24 полос на основе информации о значениях соответствующих параметров нижележащих колебательно-вращательных состояний с последующей оценкой положений линий в спектре. Именно начальные значения вращательных параметров и параметров k - l -расщеплений оценены из интерполяции соответствующих величин из ниже-

Таблица 2
Статистическая информация

Полоса	E , см^{-1}	J^{max}	N
$3\nu_4, F_2$	2438.2419	11	238
$3\nu_4, A_1$	2456.3062		
$3\nu_4, F_1$	2459.4522	8	70
$3\nu_4, 2F_2$	2462.4358	9	94
$\nu_2+2\nu_4, E$	2556.2050	10	125
$\nu_2+2\nu_4, F_2$	2567.6821	10	184
$\nu_2+2\nu_4, A_1$	2568.9688		
$\nu_2+2\nu_4, F_1$	2571.4766	9	130
$\nu_2+2\nu_4, 2E$	2573.4396	6	30
$2\nu_2+\nu_4, F_2$	2675.2301	11	178
$\nu_2+2\nu_4, A_2$	2576.5330		
$2\nu_2+\nu_4, F_1$	2681.3866	10	219
$2\nu_2+\nu_4, 2F_2$	2684.1893	10	137
$3\nu_2, E$	2785.4748		
$3\nu_2, A_1$	2792.2628		
$3\nu_2, A_2$	2792.2628		
$\nu_3+\nu_4, F_2$	2918.8195	11	308
$\nu_3+\nu_4, F_1$	2923.6874	8	48
$\nu_3+\nu_4, E$	2929.1458	7	61
$\nu_3+\nu_4, A_1$	2931.0593		
$\nu_1+\nu_4, F_2$	2932.0131	8	48
$\nu_2+\nu_3, F_2$	3033.3474	9	66
$\nu_1+\nu_2, F_1$	3034.6841	6	13
$\nu_2+\nu_3, F_1$	3040.6453	9	20

расположенных полиад. Такой подход позволяет проинтерпретировать линии, соответствующие малым значениям квантового числа J , и затем уже воспользоваться процедурой метода комбинационных разностей основного колебательного состояния (заметим, что при этом параметры основного колебательного состояния были взяты из работы [16]). Как уже отмечалось выше, в итоге было проинтерпретировано более 2000 линий в спектре, которые относятся к 17 из 24 колебательно-вращательных полос молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ (см. статистическую информацию в табл. 2).

Краткое теоретическое обоснование «глобального» анализа молекул типа XY_4 симметрии T_d

Герман – молекула типа сферического волчка, группа симметрии которой изоморфна точечной группе T_d . Колебательные координаты этой молекулы обладают следующей симметрией: (q_1, A_1) – одномерное полносимметричное колебание; (q_2, E) – дважды вырожденное колебание симметрии E ; (q_3, F_2) и (q_4, F_2) – два трижды вырожденных колебания симметрии F_2 . Хорошо известно (см., например, [17–22]) что колебательные состояния таких молекул распадаются на группы близко расположенных состояний, называемых полиадами [23]. Рассматриваемая в данной работе октада состоит из 24 колебательных состояний (24 колебательно-вращательные полосы), взаимодействующих друг с другом (корректный учет всех взаимодействий с учетом состояний, соответствующих высоким значениям квантового числа J , является весьма сложной задачей, требующей учета десятков и сотен параметров, в том числе и сильно коррелирующих между собой). Высокая симметрия молекулы приводит к еще одной сложной дополнительной проблеме, а имен-

но наличию тетраэдрических расщеплений как в колебательных, так и в колебательно-вращательных состояниях. Это, в свою очередь, приводит к необходимости использовать для описания спектра достаточно сложного математического аппарата теории неприводимых тензорных систем.

Как известно из общей колебательно-вращательной теории [23–26], гамильтониан произвольной многоатомной молекулы может быть представлен в виде

$$H^{\text{vib-rot}} = \sum_{a,b} |a\rangle\langle b| H^{a,b}, \quad (1)$$

где $|a\rangle$ и $\langle b|$ – базисные колебательные функции; операторы $H^{a,b}$ зависят только от вращательных операторов J_α ($\alpha = x, y, z$); суммирование в (1) выполняется по всем взаимодействующим состояниям (в нашем случае – по 24 колебательным состояниям). В том случае, если молекула обладает высокой симметрией (как это имеет место в рассматриваемой ситуации), выражение (1) может быть переписано в симметризованном виде [27–29]

$$\begin{aligned} H^{\text{vib-rot}} &= \sum_{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \left[(|\nu\gamma\rangle \otimes \langle \nu'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes H_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{n\Gamma} \right]^{A_1} \equiv \\ &\equiv \sum_{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \sum_{\Omega K} \left[(|\nu\gamma\rangle \otimes \langle \nu'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)} \right]^{A_1} Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражении (2) $|\nu\gamma\rangle$ и $\langle \nu'\gamma'|$ – симметризованные колебательные функции и симметрия этих функций; $R_\sigma^{\Omega(K, n\Gamma)}$ – симметризованные вращательные операторы степени Ω и ранга K [29]; Γ – симметрия соответствующего оператора в группе T_d и индекс n нумерует различные операторы $R_\sigma^{\Omega(K, n\Gamma)}$ одинаковой симметрии; знак \otimes означает тензорное произведение; величины $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ – спектроскопические параметры различного вида и назначения (центры полос, вращательные и центробежные параметры, параметры тетраэдрических расщеплений и различного типа резонансные параметры). Симметризованные в группе T_d вращательные операторы $R_\sigma^{\Omega(K, n\Gamma)}$ определяются следующим образом:

$$R_\sigma^{\Omega(K, n\Gamma)} = \sum_m {}^{(K)}G_{n\Gamma\sigma}^m R_m^{\Omega(K)}. \quad (3)$$

Здесь операторы $R_m^{\Omega(K)}$ – это так называемые неприводимые вращательные операторы, симметризованные относительно полной ортогональной группы.

Выражение (2) было положено в основу алгоритма и созданного пакета компьютерных программ на языках MAPLE и FORTRAN, позволяющего выполнять процедуру «глобального» анализа для молекул тетраэдрической симметрии. С помощью данного комплекса программ выполнялись численные оценки исходных параметров эффективного гамильтониана (2), а также проводились все необходимые расчеты с использованием выражений (2), (3).

Колебательно-вращательные энергии и определение спектроскопических параметров октады

На основе найденных в процессе интерпретации спектра колебательно-вращательных линий молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ впервые были определены 1184 колебательно-вращательные энергии для 17 высоковозбужденных колебательных состояний этой молекулы. Небольшая часть полученных результатов приведена в табл. 3 (более подробно см. статистическую информацию в табл. 2; полный список переходов и полученных на их основе колебательно-вращательных линий будет представлен в базе данных HITRAN). Следует отметить, что информация о колебательно-вращательных энергиях позволяет детально описывать важную для приложений область 2300–3200 см^{-1} энергетической шкалы молекулы германа. Полученные здесь результаты имеют очень большое значение для дальнейшего их использования в высокоточном полуэмпирическом определении внутримолекулярной потенциальной функции германа, а также для последующего анализа интенсивностей линий этой молекулы.

Таблица 3

Часть полученных колебательно-вращательных переходов молекулы $^{76}\text{GeH}_4$

Энергия, см^{-1}	J	n	γ	J'	n'	γ'	Волновое число, см^{-1}	Пропускание, %	$\sigma \cdot 10^3$, см^{-1}	Полоса	Спектр
2508.0998	6	A_1	1	7	A_2	1	2357.2333	96.4	-0.94	$3\nu_4, F_1$	II
2545.1158	6	A_1	2	7	A_2	1	2394.2502	95.5	-0.02	$3\nu_4, F_2$	II
				6	A_2	1	2431.9526	19.7	0.04		II
2671.2409	6	A_1	9	6	A_2	1	2558.0774	93.5	-0.25	$\nu_2+2\nu_4, E$	II
				7	A_2	1	2520.3752	93.8	-0.18		II
2695.6197	6	A_1	11	6	A_2	1	2582.4571	97.5	0.67	$\nu_2+2\nu_4, F_2$	II
				7	A_2	1	2544.7547	92.4	0.55		II
2666.3455	6	A_2	8	6	A_1	1	2553.1679	95.4	-1.34	$\nu_2+2\nu_4, E$	II
2694.6285	6	A_2	10	6	A_1	1	2581.4534	94.9	1.09	$\nu_2+2\nu_4, F_1$	II
2773.1953	6	A_2	13	6	A_1	1	2660.0198	95.4	0.67	$2\nu_2+\nu_4, F_1$	I
2790.4885	6	A_2	14	6	A_1	1	2677.3137	82.8	1.42	$2\nu_2+\nu_4, F_1$	II
2794.0456	6	A_2	15	6	A_1	1	2680.8704	94.3	1.05	$2\nu_2+\nu_4, F_2$	I
2519.8864	6	E	1	5	E	1	2439.0372	94.4	-0.34	$3\nu_4, F_1$	II
				7	E	1	2369.0124	97.5	-0.37		II
2697.6203	6	E	21	7	E	1	2546.7493	97.2	2.60	$\nu_2+2\nu_4, 2E$	II
				6	E	1	2584.4625	97.8	2.19		II
2715.8169	6	E	22	7	E	1	2564.9443	93.6	1.08	$\nu_2+2\nu_4, 2E$	II
2784.9867	6	E	27	6	E	1	2671.8266	94.6	-0.10	$2\nu_2+\nu_4, F_2$	I
				7	E	1	2634.1126	97.6	-0.46		II
2794.7959	6	E	29	7	E	1	2643.9233	96.5	1.09	$2\nu_2+\nu_4, 2F_2$	II
2812.0081	6	E	31	7	E	1	2661.1342	95.7	-0.25	$2\nu_2+\nu_4, F_2$	I
2816.1069	6	E	33	7	E	1	2665.2345	97.4	1.26	$2\nu_2+\nu_4, F_1$	II
				5	E	1	2735.2589	97.9	0.99		II
				6	E	1	2702.9482	97.9	1.33		II
2535.3091	6	F_1	4	6	F_2	1	2422.1508	97.0	2.50	$3\nu_4, 2F_2$	II
				6	F_2	2	2422.1400	95.8	2.81		II
				7	F_2	2	2384.4416	97.1	3.33		II
				5	F_2	1	2454.4679	97.4	2.91		II
2692.4260	6	F_1	28	5	F_2	1	2611.5814	96.3	-0.40	$\nu_2+2\nu_4, F_1$	II
				6	F_2	2	2579.2533	97.5	-0.80		II
2695.5247	6	F_1	29	6	F_2	2	2582.3532	97.7	0.43	$\nu_2+2\nu_4, F_2$	II
				7	F_2	1	2544.6737	95.8	0.35		II
2697.2206	6	F_1	30	5	F_2	1	2616.3761	98.0	-0.35	$\nu_2+2\nu_4, F_2$	II
				7	F_2	2	2546.3488	97.4	-0.99		II
				7	F_2	1	2546.3685	92.0	-0.77		II
2697.6479	6	F_1	31	7	F_2	2	2546.7799	97.4	2.88	$\nu_2+2\nu_4, 2E$	II
2716.0378	6	F_1	32	7	F_2	2	2565.1681	92.6	1.15	$\nu_2+2\nu_4, 2E$	II
3148.5485	6	F_1	80	6	F_2	2	3035.3765	32.9	-0.09	$\nu_1+\nu_2, E$	II
				5	F_2	1	3067.7045	68.3	0.19		I
				7	F_2	2	2997.6777	86.7	0.06		II
2692.4515	6	F_2	29	6	F_1	1	2579.2762	97.8	-1.11	$\nu_2+2\nu_4, F_1$	II
				5	F_1	1	2611.6083	96.2	-0.86		II
2774.7073	6	F_2	41	6	F_1	1	2661.5320	97.9	-1.08	$2\nu_2+\nu_4, F_1$	II
				7	F_1	2	2623.8286	95.4	-0.70		II
2790.1196	6	F_2	42	7	F_1	2	2639.2421	97.7	0.47	$2\nu_2+\nu_4, F_2$	II
				6	F_1	1	2676.9464	85.4	0.92		II
2812.8928	6	F_2	47	7	F_1	1	2662.0433	93.9	0.09	$2\nu_2+\nu_4, F_2$	II
				5	F_1	2	2732.0433	97.5	0.27		II
2813.8207	6	F_2	48	7	F_1	1	2662.9710	93.4	-0.09	$2\nu_2+\nu_4, 2F_2$	II
				5	F_1	2	2732.9706	97,5	-0.23		II
3148.6168	6	F_2	82	7	F_1	2	2997.7385	38,7	-0.26	$\nu_2+\nu_3, F_2$	II
				6	F_1	1	3035.4423	50,2	-0.26		II
				5	F_1	1	3067.7743	68,7	-0.10		I

Полученные в результате анализа 1184 энергетических уровня были затем использованы в качестве исходной экспериментальной информации в обратной спектроскопической задаче оп-

ределения параметров гамильтониана (2). Специфическая особенность решения задачи в данном случае заключается в том, что она относится к классу некорректных обратных задач (десятки параметров различных диагональных блоков сильно коррелируют с большим количеством различных резонансных параметров) и для ее решения требуется так называемая регуляризация. Не имея здесь возможности (из-за ограниченного объема публикации) обсуждать детально данный вопрос, отметим, что регуляризация при решении подобных обратных задач в колебательно-вращательной спектроскопии приводит к необходимости численных оценок, исходя из тех или иных физических соображений, наибольших из коррелирующих параметров. В нашем случае такие оценки были выполнены на основе известной литературной информации о спектроскопических параметрах низележащих колебательно-вращательных полос молекулы германа.

Результаты решения обратной спектроскопической задачи приведены в табл. 4. Общий список полученных параметров довольно обширный и его затруднительно представить в ограниченном объеме данной работы. Поэтому в табл. 4 приведены лишь центры полос, вращательные параметры и наибольшие из резонансных параметров (величины в скобках – 66 %-е доверительные интервалы для соответствующих параметров). Значения параметров более высокого порядка были фиксированы теоретически оцененным (дополнительная информация может быть представлена авторами по запросу читателя).

Таблица 4

Спектроскопические параметры $Y_{\gamma, \nu' \gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$ колебательных состояний октады молекулы $^{76}\text{GeH}_4$

$\Omega(K, n\Gamma)$	$\nu\gamma$	$\nu' \gamma'$	$Y_{\gamma, \nu' \gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$
0(0, A_1)	(1100, E)	(1100, E)	-5.92440(32)
1(1, F_1)	(1100, E)	(0110, F_2)	-0.179230(47)
0(0, A_1)	(1001, F_2)	(1001, F_2)	-2.75461(32)
0(0, A_1)	(1001, F_2)	(0011, F_2)	-6.2631(11)
1(1, F_1)	(0110, F_1)	(0110, F_2)	0.6642(58)
0(0, A_1)	(0110, F_2)	(0110, F_2)	-7.296671(64)
1(1, F_1)	(0110, F_2)	(0110, F_2)	-0.358387(67)
2(0, A_1)	(0110, F_2)	(0110, F_2)	0.0094752(43)
2(2, E)	(0110, F_2)	(0110, F_2)	0.0068565(17)
0(0, A_1)	(0011, E)	(0011, E)	-2.42399(92)
1(1, F_1)	(0011, E)	(0011, F_2)	-0.30561(15)
0(0, A_1)	(0011, F_1)	(0011, F_1)	-8.2314(14)
0(0, A_1)	(0011, F_2)	(0011, F_2)	-8.10753(21)
1(1, F_1)	(0300, E)	(0003, F_1)	0.06476(32)
1(1, F_1)	(0300, E)	(0003, F_2)	0.01539(24)
0(0, A_1)	(0201, F_2)	(0201, F_2)	-0.078235(33)
1(1, F_1)	(0201, F_2)	(0201, F_2)	-0.001823(17)
0(0, A_1)	(0201, F_2)	(0201, F_2)	-0.074410(23)
0(0, A_1)	(0201, F_1)	(0201, F_1)	-0.029488(23)
1(1, F_1)	(0201, F_1)	(0201, F_1)	0.0022549(61)
1(1, F_1)	(0201, F_1)	(0201, F_2)	-0.004445(17)
0(0, A_1)	(0201, F_2)	(0201, F_2)	-0.050372(19)
1(1, F_1)	(0201, F_2)	(0201, F_2)	-0.0010587(66)
1(1, F_1)	(0201, F_2)	(0102, E)	-0.002841(25)
1(1, F_1)	(0201, F_2)	(0102, E)	0.007204(21)
1(1, F_1)	(0201, F_2)	(0102, F_1)	-0.001305(17)
0(0, F_1)	(0201, F_2)	(0102, F_2)	0.06044(16)
1(1, F_1)	(0201, F_1)	(0102, E)	0.008014(12)
1(1, F_1)	(0201, F_1)	(0102, A_1)	-0.004988(15)
0(0, A_1)	(0201, F_1)	(0102, F_1)	-0.12450(32)
1(1, F_1)	(0201, F_1)	(0102, F_1)	0.005335(23)
0(0, A_1)	(0201, F_2)	(0003, F_2)	-0.13645(47)
0(0, A_1)	(0201, F_2)	(0003, F_2)	0.03660(42)
0(0, A_1)	(0201, F_1)	(0003, F_1)	0.02279(55)
0(0, A_1)	(0201, F_2)	(0003, F_2)	-0.26189(36)

Окончание табл. 4

$\Omega(K, n\Gamma)$	$\nu\gamma$	$\nu'\gamma'$	$\Upsilon_{\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$
0(0, A_1)	(0102, E)	(0102, E)	-0.197131(19)
0(0, A_1)	(0102, E)	(0102, E)	0.011551(41)
1(1, F_1)	(0102, E)	(0102, F_1)	0.002505(16)
0(0, A_1)	(0102, A_1)	(0102, A_1)	-0.052591(58)
1(1, F_1)	(0102, A_1)	(0102, F_1)	0.002517(11)
0(0, A_1)	(0102, A_2)	(0102, A_2)	-0.049408(71)
1(1, F_1)	(0102, A_2)	(0102, F_2)	0.009404(25)
0(0, A_1)	(0102, E)	(0102, E)	0.011483(56)
1(1, F_1)	(0102, E)	(0102, F_1)	0.003147(12)
1(1, F_1)	(0102, E)	(0102, F_2)	-0.012627(27)
0(0, A_1)	(0102, F_1)	(0102, F_1)	-0.101789(47)
1(1, F_1)	(0102, F_1)	(0102, F_1)	-0.005296(13)
1(1, F_1)	(0102, F_1)	(0102, F_2)	-0.005564(23)
0(0, A_1)	(0102, F_2)	(0102, F_2)	-0.041639(47)
1(1, F_1)	(0102, F_2)	(0102, F_2)	-0.008038(46)
1(1, F_1)	(0102, E)	(0003, F_1)	-0.007184(34)
1(1, F_1)	(0102, E)	(0003, F_2)	0.004699(30)
1(1, F_1)	(0102, E)	(0003, F_2)	-0.008082(41)
1(1, F_1)	(0102, E)	(0003, F_2)	-0.007630(29)
0(0, A_1)	(0102, F_1)	(0003, F_1)	-0.06279(20)
1(1, F_1)	(0102, F_1)	(0003, F_1)	0.003607(21)
1(1, F_1)	(0102, F_1)	(0003, F_2)	0.011104(36)
0(0, A_1)	(0102, F_2)	(0003, F_2)	-0.052552(56)
1(1, F_1)	(0102, F_2)	(0003, F_2)	-0.001662(15)
1(1, F_1)	(0102, F_2)	(0003, F_1)	-0.004751(55)
0(0, A_1)	(0102, F_2)	(0003, F_2)	-0.14977(56)
1(1, F_1)	(0102, F_2)	(0003, F_2)	0.001923(59)
0(0, A_1)	(0003, F_2)	(0003, F_2)	-0.233910(26)
0(0, A_1)	(0003, F_2)	(0003, F_2)	-0.092072(38)
1(1, F_1)	(0003, F_2)	(0003, F_2)	0.005991(17)
0(0, A_1)	(0003, F_1)	(0003, F_1)	-0.055058(68)
1(1, F_1)	(0003, F_1)	(0003, F_1)	-0.005375(18)
1(1, F_1)	(0003, F_1)	(0003, F_2)	-0.004230(30)
0(0, A_1)	(0003, F_2)	(0003, F_2)	0.020243(68)
1(1, F_1)	(0003, F_2)	(0003, F_2)	0.008011(47)

Полученный набор из 70 варьируемых параметров позволяет воспроизвести 1184 исходные экспериментальные колебательно-вращательные энергии со среднеквадратичным отклонением $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, диаграмма зависимости $(E^{\text{эксп}} - E^{\text{расч}})$ от квантового числа J), что является вполне приемлемым результатом, если учесть чрезвычайно сложную колебательно-вращательную

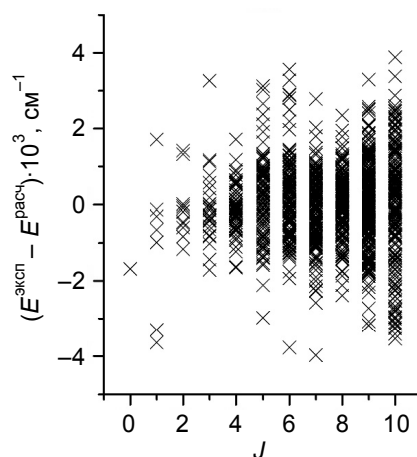


Рис. 3. Значения невязок для энергий в зависимости от квантового числа J

структуру октады (рис. 4). Дополнительная сложность определяется тем обстоятельством, что интенсивности различных полос могут отличаться на 2–4 порядка. Это, как уже отмечалось выше,

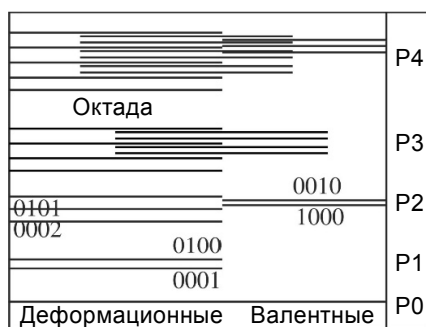


Рис. 4. Схема полиад молекулы германа: P1 — это диада, состоящая из двух полос (ν_2/ν_4); P2 — пентада, состоящая из пяти полос (ν_1/ν_3 / $2\nu_2/2\nu_4$ / $\nu_2+\nu_4$); P3 — октада, состоящая из восьми полос ($\nu_1+\nu_2$ / $\nu_1+\nu_4$ / $\nu_3+\nu_2$ / $\nu_3+\nu_4$ / $3\nu_2$ / $2\nu_2+\nu_4$ / $\nu_2+2\nu_4$ / $3\nu_4$)

приводит к тому, что колебательно-вращательные линии $\sim 30\%$ полос не были найдены в силу их слабости. Поэтому данные полосы рассматривались как «темные».

Заключение

Полученные в настоящей работе результаты представляют интерес для решения многих проблем астрофизики, планетологии, газоанализа и процессов производства высокочистых материалов. Результаты имеют важное значение для решения проблемы высокоточного определения внутримолекулярной потенциальной функции молекулы германа как в качестве калибровки результатов *ab initio* расчетов, так и для самостоятельного полумэмпирического решения проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fink U., Larson H.P., and Treffers R.R. // *Icarus*. – 1978. – V. 34. – P. 344–354.
2. Kunde V., Hanel R., Maguire W., et al. // *Astrophys. J.* – 1982. – V. 263. – P. 443–467.
3. Drossart P., Encrenaz T., Kunde V., et al. // *Icarus*. – 1982. – V. 49. – P. 416–426.
4. Chen F., Judge D.L., Wu C.Y.R., et al. // *J. Geophys. Res.* – 1991. – V. 96. – P. 17519–17527.
5. Atreya S.K., Mahaffy P.R., Niemann H.B., et al. // *Planet. Space. Sci.* – 2003. – V. 51. – P. 105–112.
6. Lodders K. // *Astrophys. J.* – 2004. – V. 611. – P. 587–597.
7. Asplund M., Grevesse N., Sauval J., and Scott P. // *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* – 2009. – V. 47. – P. 451–522.
8. Lodders K. // *Atmospheric chemistry of the gas giant planets*. – 2010. <http://www.geochemsoc.org/publications/geochemicalnews/gnl42jan10/atmosphericchemistryoftheg/>.
9. Agostini M., Allardt M., Andreotti E., et al. // *Eur. Phys. J.* – 2014. – V. 74. – P. 1–25.
10. Haller E.E. // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* – 2006. – V. 9. – P. 408–422.
11. Koshelev M.A., Velmuzhov A.P., Velmuzhova I.A., et al. // *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2015. – V. 164. – P. 161–174.
12. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2016. – V. 182. – P. 199–218.
13. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2017. – V. 203. – P. 496–510.
14. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2017. – V. 201. – P. 35–44.
15. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2018. – Vol. 205. – P. 96–104.
16. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transf.* – 2014. – V. 144. – P. 11–26.
17. Hecht T. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1960. – V. 5. – P. 355–389.
18. Moret-Bailly J. // *Cah. Phys.* – 1961. – V. 15. – P. 238–314.
19. Moret-Bailly J. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1975. – V. 55. – P. 200–216.
20. Champion J.P. // *Can. J. Phys.* – 1977. – V. 55. – P. 1802–1828.
21. Boudon V., Champion J.P., Gabard T., et al. // *Handbook of high-resolution spectroscopy* / ed. M. Quack. V. 3. – Wiley, 2011. – P. 1437–1460.
22. Papoušek D. and Aliiev M.R. // *Molecular Vibrational Rotational Spectra*. – Prague: Academia, 1982. – 324 p.

23. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 1997. – V. 186. – Iss. 2. – P. 293–313.
24. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2016. – V. 170. – P. 69–82.
25. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., et al. // J. Mol. Spectrosc. – 2015. – V. 317. – P. 32–40.
26. Fano U. and Racah G. // Irreducible Tensorial Sets. – N.Y.: Academic Press, 1959. – 171 p.
27. Вигнер Е.П. // Теория групп. – М.: ИЛ, 1961. – 444 с.
28. Champion J.P., Pierre G., Michelot F., and Moret-Bailly J. // Can. J. Phys. – 1977. – V. 55. – P. 512–520.
29. Жилинский Б.И. Метод неприводимых тензорных операторов в молекулярной спектроскопии. – М.: МГУ, 1981. – 136.

Поступила в редакцию 19.11.2019,
после доработки – 21.07.2020.

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

² Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

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

Распопова Наталья Ивановна, к.ф.-м.н., доцент ИШФВП НИ ТПУ, e-mail: raspopova@tpu.ru;

Громова Ольга Васильевна, к.ф.-м.н., профессор ИШФВП НИ ТПУ, e-mail: olgerda@tpu.ru;

Бехтерева Елена Сергеевна, д.ф.-м.н., профессор ИШФВП НИ ТПУ, e-mail: bextereva@tpu.ru;

Кошелев Максим Алесандрович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. отдела 380 ИПФ РАН, e-mail: koma@appl.sci-nnov.ru;

Сенников Петр Геннадьевич, д.х.н., зав. лабораторией ПМПВВ ИХВВ РАН, e-mail: sen@ihps.nnov.ru.