

01

## Спектр высокого разрешения полос $\nu_2 + \nu_4$ ( $F_1$ , $F_2$ ) и $2\nu_4$ ( $F_2$ ) дейтерированного силана $^{28}\text{SiD}_4$

© А.В. Кузнецов, Н.И. Распопова, Е.С. Бехтерева, О.В. Громова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия

e-mail: avk93@tpu.ru

Поступила в редакцию 27.03.2021 г.

В окончательной редакции 18.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

Впервые проведено исследование тонкой структуры спектра поглощения молекулы силана. Экспериментально зарегистрирован спектр высокого разрешения молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в диапазоне  $1260\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  и проанализированы колебательные полосы  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_1$ ,  $F_2$ ) и  $2\nu_4$  ( $F_2$ ). Параметры вращательного и центробежного искажения, тетраэдрического расщепления, а также резонансного взаимодействия для возбужденных колебательных состояний были определены на основе метода взвешенных наименьших квадратов. Полученный набор параметров, описывающий колебательно-вращательную структуру спектра, воспроизводит экспериментальные данные с высокой точностью  $d_{\text{rms}} = 3.9 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ .

**Ключевые слова:**  $\text{SiD}_4$ , дейтерированный силан, анализ колебательного спектра.

DOI: 10.21883/OS.2021.09.51336.2075-21

### Введение

Несколько последних десятилетий молекула  $\text{SiH}_4$  и ее изотопозамещенные модификации являются объектами интенсивных исследований в области астрофизики и планетологии. Популярность изучения молекулы силана в этих областях науки объясняется ее присутствием в атмосферах огромного количества космических объектов. Одно из важнейших открытий — это наличие газа силана в атмосферах таких планет-гигантов как Юпитер и Сатурн [1,2]. Также было зарегистрировано присутствие  $\text{SiH}_4$  в околосредней оболочке углеродной звезды IRC+10216 [3,4].

С прикладной точки зрения интерес к исследованию молекулы силана связан с возможностью использовать его в изготовлении множества различных материалов, таких как полимеры, полупроводники и т.д. [5–9]. Он может использоваться в качестве связующего агента для прикрепления стекловолокна к полимерной матрице, стабилизируя композитный материал, а также для соединения биоинертного слоя на титановом имплантате. Кроме того, силан и подобные соединения, содержащие связи Si–H, используются в качестве восстановителей в органической и металлоорганической химии. В связи с этим понятна необходимость в изучении его физико-химических свойств.

Несмотря на многолетние исследования молекулярных спектров силана и его дейтерированных модификаций, многие спектральные диапазоны являются до сих пор неизученными. Таким образом, в настоящей работе мы продолжаем исследования внутримолекулярных свойств данной молекулы [10–17] на примере спектра изотопа  $^{28}\text{SiD}_4$  в районе пентады, где расположены две

„разрешенные“ по симметрии полосы  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_2$ ) и  $2\nu_4$  ( $F_2$ ) и пять „запрещенных“ по симметрии полос  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_1$ ),  $2\nu_2$  ( $A_1$ ),  $2\nu_2$  ( $E$ ),  $2\nu_4$  ( $A_1$ ) и  $2\nu_4$  ( $E$ ). В данной работе акцент был сделан на исследование двух комбинационных полос  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_1$ ,  $F_2$ ) и одной обертоновой  $2\nu_4$  ( $F_2$ ).

Для этого был зарегистрирован спектр в диапазоне  $1260\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  на фурье-спектрометре Bruker, затем проведен анализ положения линий и определены спектроскопические параметры.

### Детали эксперимента

Спектр поглощения высокого разрешения дейтерированной молекулы силана  $\text{SiD}_4$  в диапазоне  $1260\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1) был зарегистрирован на инфракрасном фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в сочетании с многоходовой ячейкой Уайта из нержавеющей стали с длиной основания 1 м и максимальной длиной пути до 4 м. Эксперимент проводился на базе Технического университета Брауншвейга (Брауншвейг, Германия). Газ моносилана был приобретен в компании промышленных газов Linde AG и имел химическую частоту выше 99.9%.

При работе с образцами были предприняты повышенные меры предосторожности, поскольку моносилан является самовоспламеняющимся газом, возгорание которого происходит при контакте с воздухом даже при комнатной температуре, а также он довольно токсичен. По этой причине было задействовано минимальное количество пробирок и сосудов, производилась строгая сепарация силана от окружающего воздуха, а измери-

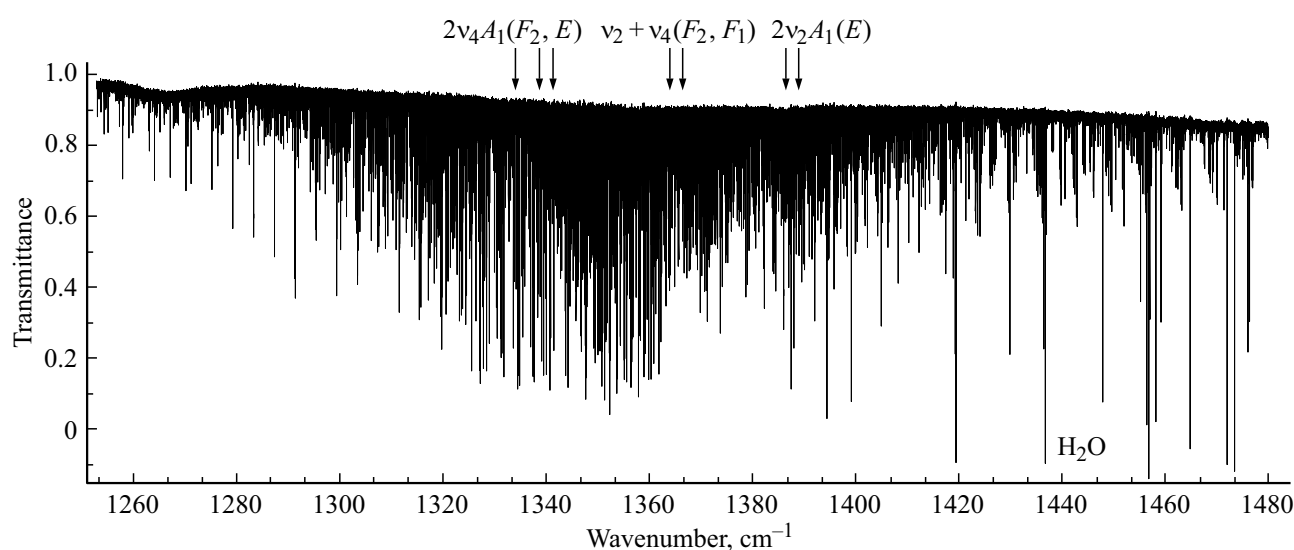


Рис. 1. Экспериментальный спектр молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$ .

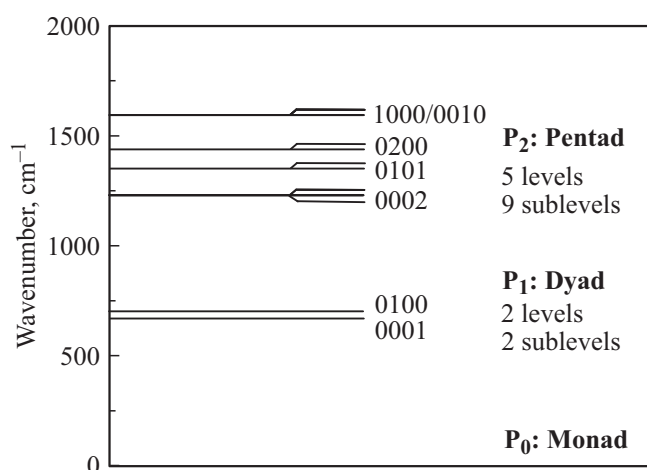


Рис. 2. Полиадная схема молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в области диады — пентады.

тельная система в конце эксперимента промывалась чистым азотом.

Регистрация спектра осуществлялась при использовании прямоугольной аппаратной функции, которая задавалась перед началом регистрации интерферограммы. Температуру контролировали термосопротивлением PT100 в четырехпроводной разводке (термометр Ahlborn Almemo 2590) и поддерживали при температуре  $298 \pm 1$  К во время записи спектров. Давление измеряли датчиком МКС Баратрон на основе емкостного метода и оно составило 3 mbar. Калибровка спектров проводилась по линиям молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Спектральное разрешение составляло  $0.0021 \text{ cm}^{-1}$ . Для оптимизации записи данных и калибровки линий использовались данные и процедуры, описанные в [18–20].

## Теоретические основы исследования спектров молекул высокой симметрии

Силан и другие молекулы типа  $\text{XY}_4$  (сферический волчок) относятся к точечной группе  $T_d$  и обладают девятью колебательными степенями свободы, которые в свою очередь делятся на четыре фундаментальных колебания: два деформационных колебания  $\nu_2$  и  $\nu_4$  и два валентных  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Стоит отметить, что между частотами этих колебаний выполняется следующее соотношение

$$\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4, \quad (1)$$

и они могут быть сгруппированы в полиады взаимодействующих уровней с близкими по значению энергиями. Эти полиады характеризуются целым числом  $P$ , имеющим вид

$$P = 2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4. \quad (2)$$

Исследуемые в данной работе колебательно-вращательные спектры полос  $\nu_2 + \nu_4$  ( $F_1, F_2$ ) и  $2\nu_4$  ( $F_2$ ) лежат в области пентады, которая включает в себя 5 колебательных полос  $\nu_1/\nu_3$ ,  $2\nu_2/\nu_2 + \nu_4/2\nu_4$ . На рис. 2 представлена полиадная схема в районе диады — пентады.

Наиболее широко используемой моделью, применимой к исследованию многоатомных молекул, является эффективный гамильтониан, который в общем виде определяется как [21–24]

$$\hat{H} = \sum_{v, \tilde{v}} |v\rangle \langle \tilde{v}| H^{v, \tilde{v}}, \quad (3)$$

где  $|v\rangle$  и  $\langle \tilde{v}|$  — колебательные функции взаимодействующих колебательных состояний,  $H^{v, \tilde{v}}$  — недиагональные блоки, описывающие взаимодействие между состояниями  $|v\rangle$ . Такая модель является идеальной для анализа спектров молекул низких симметрий. Однако

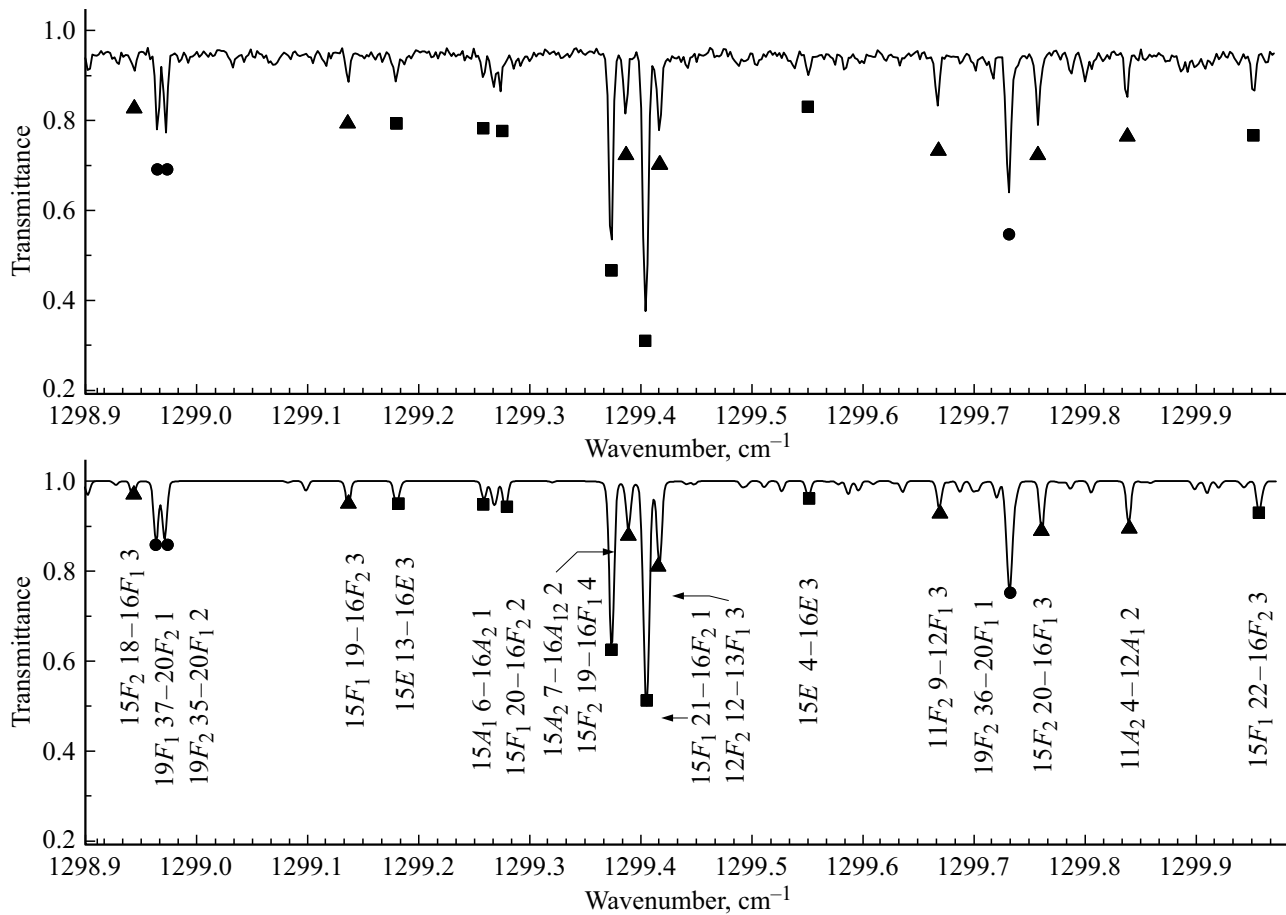


Рис. 3. Фрагмент спектра высокого разрешения молекулы <sup>28</sup>SiD<sub>4</sub> в районе полос ν<sub>2</sub> + ν<sub>4</sub> (F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>) и 2ν<sub>4</sub> (F<sub>2</sub>).

Таблица 1. Центры полос в районе пентады молекулы <sup>28</sup>SiD<sub>4</sub>\*

Полоса	Симметрия	Центр, cm <sup>-1</sup>
2ν <sub>4</sub>	A <sub>1</sub>	1340.4769(88)
2ν <sub>4</sub>	F <sub>2</sub>	1347.16904(17)
2ν <sub>4</sub>	E	1349.3385(66)
ν <sub>2</sub> + ν <sub>4</sub>	F <sub>2</sub>	1363.41626(16)
ν <sub>2</sub> + ν <sub>4</sub>	F <sub>1</sub>	1365.86056(27)
2ν <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	1377.7363(50)
2ν <sub>2</sub>	E	1380.2604(76)

Примечание. \*) Под центрами полос здесь понимаются энергии колебательных состояний с учетом колебательных резонансов между состояниями.

при рассмотрении молекул типа сферического волчка задача оказывается существенно более трудоемкой ввиду сложности, связанных с высокой симметрией молекул, наличием различного вида резонансов и расщеплений. В связи с этим была разработана модель, основанная на использовании аппарата неприводимых тензорных операторов. Так как в нашем случае молекула обладает симметрией T<sub>d</sub>, уравнение (3) можно переписать в обо-

значениях тензорного формализма следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_{v\gamma, v'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \sum_{\Omega K} \left[ (|v\gamma\rangle \otimes \langle v'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)} \right]^{A_1} Y_{v\gamma, v'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}, \tag{4}$$

где  $|v\gamma\rangle$  — симметризованные колебательные функции, которые эквивалентны колебательным функциям  $|v\rangle$  в уравнении (3) (значение  $\gamma$  в функции  $|v\gamma\rangle$  является ее симметрией);  $R^{\Omega(K, n\Gamma)}$  — вращательные операторы, а  $\Omega$  и  $K$  — степень и ранг неприводимых операторов  $R_m^{\Omega(K)}$ , преобразующихся по неприводимому представлению  $D^{(K)}$  группы вращений SO(3) [25];  $\Gamma$  — симметрия прямого произведения колебательных волновых функций  $(|v\gamma\rangle \otimes \langle v'\gamma'|)$ , 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. Различные вращательные операторы, которые симметризованы в соответствии с точечной группой симметрии T<sub>d</sub>, могут быть построены с помощью общего соотношения [26,27]

$$R^{\Omega(K, n\Gamma)} = \sum_m^{(K)} G_{n\Gamma}^m R_m^{\Omega(K)}. \tag{5}$$

Таблица 2. Фрагмент найденных переходов в спектре молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в районе пентады

$J \gamma_r^{(a)} n$	$J' \gamma_r'^{(a)} n'$	$\nu^{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$	$E^{\text{gr}, b)}, \text{cm}^{-1}$	$E^c), \text{cm}^{-1}$	Пропускание, %	$\delta \cdot 10^{-4}, \text{cm}^{-1}$	Полоса
1	2	3	4	5	6	7	8
9 A <sub>1</sub> 9	10 A <sub>2</sub> 1	1346.3591	157.7248	1504.0840	86.3	1.3	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 A <sub>1</sub> 9	9 A <sub>2</sub> 1	1374.9953	129.0887		79.2	1.4	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 F <sub>2</sub> 15	9 F <sub>1</sub> 3	1353.3732	129.0862	1482.4594	88.2	-5.2	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 F <sub>2</sub> 15	8 F <sub>1</sub> 1	1379.1917	103.2676		90.1	-5.3	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 F <sub>1</sub> 35	8 F <sub>2</sub> 1	1424.9604	103.2750	1528.2354	90.8	2.0	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 F <sub>1</sub> 35	9 F <sub>2</sub> 2	1399.1478	129.0876		84.7	1.7	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
15 F <sub>1</sub> 55	15 F <sub>2</sub> 4	1414.6197	343.9540	1758.5737	97.6	-2.1	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
15 F <sub>1</sub> 55	14 F <sub>2</sub> 1	1457.6956	300.8786		91.6	2.6	$\nu_2 + \nu_4 (F_1)$
9 E 8	10 E 2	1322.1837	157.7554	1479.9392	93.8	1.4	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
9 E 8	8 E 2	1376.6593	103.2800		94.7	1.6	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
9 F <sub>1</sub> 14	9 F <sub>2</sub> 2	1351.8844	129.0876	1480.9719	83.5	1.6	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
9 F <sub>1</sub> 14	8 F <sub>2</sub> 1	1377.6969	103.2750		76.1	1.6	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
9 F <sub>2</sub> 14	9 F <sub>1</sub> 3	1352.4492	129.0862	1481.5353	87.1	8.7	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
9 F <sub>2</sub> 14	10 F <sub>1</sub> 1	1323.7923	157.7430		77.9	8.5	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
12 F <sub>1</sub> 12	13 F <sub>2</sub> 3	1304.2476	260.9094	1565.1569	89.6	0.0	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
12 F <sub>1</sub> 12	12 F <sub>2</sub> 1	1341.5228	223.6341		98.6	0.0	$\nu_2 + \nu_4 (F_2)$
15 F <sub>1</sub> 14	16 F <sub>2</sub> 3	1286.0693	389.6949	1675.7641	98.3	-3.9	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>1</sub> 14	16 F <sub>2</sub> 2	1286.1026	389.6615		87.1	-4.1	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>1</sub> 19	14 F <sub>2</sub> 2	1387.9010	300.9319	1688.8322	74.1	9.0	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>1</sub> 19	16 F <sub>2</sub> 3	1299.1374	389.6949		64.6	4.0	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>1</sub> 28	16 F <sub>2</sub> 2	1310.0061	389.6615	1699.6675	90.4	1.4	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>1</sub> 28	16 F <sub>2</sub> 1	1310.0635	389.6039		97.4	0.2	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>2</sub> 18	14 F <sub>1</sub> 1	1387.7144	300.9329	1688.6474	71.8	8.7	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>2</sub> 18	16 F <sub>1</sub> 4	1298.9042	389.7432		74.8	9.7	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>2</sub> 28	14 F <sub>1</sub> 3	1399.6823	301.0039	1700.6862	73.2	8.3	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>2</sub> 28	16 F <sub>1</sub> 1	1311.1639	389.5224		80.9	9.1	$2\nu_4 (F_2)$
15 F <sub>2</sub> 28	16 F <sub>1</sub> 2	1311.0809	389.6052		79.9	7.5	$2\nu_4 (F_2)$

Примечание. <sup>a)</sup> Симметрия соответствующих колебательно-вращательных функций. <sup>b)</sup> Значения энергий вращательных термов основного колебательного состояния, полученных в работе [11]. <sup>c)</sup> Значения энергий возбужденных колебательно-вращательных состояний.

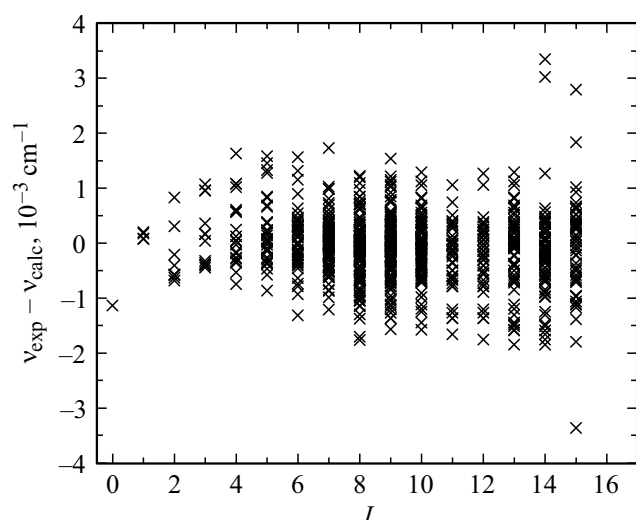


Рис. 4. Значения невязок для переходов в зависимости от квантового числа  $J$  для полос  $\nu_2 + \nu_4 (F_1, F_2)$  и  $2\nu_4 (F_2)$ .

Элементы матрицы редукции  $^{(K)}G_{n\Gamma}^m$ , которые представлены в формуле (5), определяются конкретной точечной

группой симметрии. Индекс  $m$  определяет строку неприводимого представления  $D^{(K)}$ . Что касается молекул с группой симметрии  $T_d$ , величины  $^{(K)}G_{n\Gamma}^m$  в аналитической форме можно найти в работе [28].

### Анализ колебательных полос $\nu_2 + \nu_4 (F_1, F_2)$ и $2\nu_4 (F_2)$ молекулы $^{28}\text{SiD}_4$

В разделе „детали эксперимента“ представлен экспериментальный спектр молекулы силана, зарегистрированный в диапазоне  $1260-1480 \text{ cm}^{-1}$ , где расположены две комбинационные полосы  $\nu_2 + \nu_4 (F_1)$  и  $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$ , и пять дважды возбужденных полос —  $2\nu_2 (A_1)$ ,  $2\nu_2 (E)$ ,  $2\nu_4 (A_1)$ ,  $2\nu_4 (E)$  и  $2\nu_4 (F_2)$ . В табл. 1 приведены центры этих полос, которые были получены в данной работе (в скобках указан их статистический доверительный интервал  $1\sigma$ ). Как отмечалось выше, молекула  $\text{SiD}_4$  является молекулой типа сферического волчка с группой симметрии изоморфной точечной группе  $T_d$ . Из этого следует, что переходы в ИК разрешены только между теми состояниями  $(\nu\gamma)$  и  $(\nu'\gamma')$ , для которых выполня-

Таблица 3. Спектроскопические параметры молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  (в  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\nu, \gamma)$	$(\nu', \gamma')$	$\Omega (K, n\Gamma)$	$Y_{\nu\nu', \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$	$(\nu, \gamma)$	$(\nu', \gamma')$	$\Omega (K, n\Gamma)$	$Y_{\nu\nu', \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$
1	2	3	4	1	2	3	4
(0200, $A_1$ )	(0200, $A_1$ )	0(0, $A_1$ )	-2.114727(55)	(0101, $F_2$ )	(0101, $F_2$ )	1(1, $F_1$ )	-0.07563(23)
(0200, $A_1$ )	(0200, $E$ )	2(2, $E$ ) $10^4$	0.8482(66)	(0101, $F_2$ )	(0101, $F_2$ )	2(2, $E$ ) $10^3$	0.3799(13)
(0200, $E$ )	(0200, $E$ )	0(0, $A_1$ )	0.511504(26)	(0101, $F_1$ )	(0002, $A_1$ )	1(1, $F_1$ )	0.428120(10)
(0200, $E$ )	(0200, $E$ )	2(0, $A_1$ ) $10^3$	0.2176(16)	(0101, $F_1$ )	(0002, $E$ )	1(1, $F_1$ )	0.11945(18)
(0200, $A_1$ )	(0101, $F_1$ )	1(1, $F_1$ )	-0.2893960(49)	(0101, $F_1$ )	(0002, $F_2$ )	1(1, $F_1$ )	-0.024906(88)
(0200, $A_1$ )	(0101, $F_2$ )	2(2, $F_2$ ) $10^3$	-0.74830(50)	(0101, $F_1$ )	(0002, $F_2$ )	2(2, $E$ ) $10^3$	-0.15187(42)
(0200, $E$ )	(0101, $F_1$ )	1(1, $F_1$ )	0.12829(18)	(0101, $F_2$ )	(0002, $A_1$ )	2(2, $F_2$ ) $10^3$	0.90191(68)
(0200, $E$ )	(0101, $F_1$ )	2(2, $F_2$ ) $10^3$	-0.4543(56)	(0101, $F_2$ )	(0002, $E$ )	1(1, $F_1$ )	0.10721(20)
(0200, $E$ )	(0101, $F_2$ )	1(1, $F_1$ ) $10^2$	0.9979(12)	(0101, $F_2$ )	(0002, $E$ )	2(2, $F_2$ ) $10^3$	-0.62174(64)
(0200, $E$ )	(0101, $F_2$ )	2(2, $F_2$ ) $10^3$	0.6579(11)	(0101, $F_2$ )	(0002, $F_2$ )	0(0, $A_1$ ) $10^3$	-2.27886(54)
(0200, $A_1$ )	(0002, $E$ )	2(2, $E$ ) $10^4$	0.5705(58)	(0101, $F_2$ )	(0002, $F_2$ )	1(1, $F_1$ ) $10^2$	0.6961(39)
(0200, $A_1$ )	(0002, $F_2$ )	2(2, $F_2$ ) $10^3$	0.83932(98)	(0101, $F_2$ )	(0002, $F_2$ )	2(0, $A_1$ ) $10^4$	-0.1310(28)
(0200, $E$ )	(0002, $A_1$ )	2(2, $E$ ) $10^3$	-0.8179(11)	(0002, $A_1$ )	(0002, $A_1$ )	0(0, $A_1$ )	-8.484698(88)
(0200, $E$ )	(0002, $E$ )	0(0, $A_1$ )	-0.0492(20)	(0002, $A_1$ )	(0002, $E$ )	2(2, $E$ ) $10^3$	0.12511(52)
(0200, $E$ )	(0002, $F_2$ )	1(1, $F_1$ )	0.19330(26)	(0002, $A_1$ )	(0002, $F_2$ )	2(2, $F_2$ ) $10^3$	0.238006(47)
(0200, $E$ )	(0002, $F_2$ )	2(2, $F_2$ ) $10^5$	0.414(84)	(0002, $E$ )	(0002, $E$ )	0(0, $A_1$ )	0.272661(66)
(0101, $F_1$ )	(0101, $F_1$ )	0(0, $A_1$ )	1.1455754(27)	(0002, $E$ )	(0002, $E$ )	2(0, $A_1$ ) $10^2$	-0.10151(16)
(0101, $F_1$ )	(0101, $F_1$ )	1(1, $F_1$ )	-0.0139508(52)	(0002, $E$ )	(0002, $F_2$ )	1(1, $F_1$ ) $10^2$	0.9560(16)
(0101, $F_1$ )	(0101, $F_1$ )	2(0, $A_1$ ) $10^4$	-0.1997(48)	(0002, $E$ )	(0002, $F_2$ )	2( $F_2$ ) $10^3$	0.5647(13)
(0101, $F_1$ )	(0101, $F_1$ )	2(2, $E$ ) $10^3$	-0.29909(83)	(0002, $F_2$ )	(0002, $F_2$ )	0(0, $A_1$ )	-1.56829(17)
(0101, $F_1$ )	(0101, $F_2$ )	1(1, $F_1$ )	-0.039211(65)	(0002, $F_2$ )	(0002, $F_2$ )	1(1, $F_1$ )	0.02993(23)
(0101, $F_1$ )	(0101, $F_2$ )	2(2, $E$ ) $10^3$	0.10648(45)	(0002, $F_2$ )	(0002, $F_2$ )	2(2, $E$ ) $10^3$	-0.4638(13)
(0101, $F_2$ )	(0101, $F_2$ )	0(0, $A_1$ )	-1.31482(16)				

ется условие [29,30]

$$\gamma \otimes \gamma' \subset F_2. \quad (6)$$

Таким образом, полосы  $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$  и  $2\nu_4 (F_2)$  являются разрешенными, а все остальные вышеперечисленные могут появляться в спектре только из-за сильных резонансных взаимодействий с состояниями с симметрией типа  $F_2$ . В настоящем исследовании полосы  $2\nu_2 (A_1)$ ,  $2\nu_2 (E)$ ,  $2\nu_4 (A_1)$  и  $2\nu_4 (E)$  рассматриваются как „темные“, это значит, что не удалось идентифицировать переходы, относящиеся к этим полосам. Однако несмотря на отсутствие учёта переходов, эти полосы оказывают влияние на колебательно-вращательную структуру рассматриваемых полос из-за наличия резонансных взаимодействий.

Для анализа положения линий использовался метод комбинационных разностей. В качестве начального приближения были использованы параметры основного состояния и „диады“, взятые из работы [11]. В результате анализа были найдены 466 переходов для полосы  $\nu_2 + \nu_4 (F_1)$ , 523 для  $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$  и 426 для  $2\nu_4(F_2)$  с максимальным квантовым числом  $J^{\max} = 15$ . Небольшая часть найденных переходов представлена в табл. 2. В седьмом столбце представлены разности  $\delta$  между экспериментальными  $\nu^{\text{exp}}$  и расчетными  $\nu^{\text{calc}}$  значениями положений линий. Достоверность полученных результатов на этапе идентификации линий подтверждается на-

личием комбинационных разностей даже для переходов с большими квантовыми числами  $J$ .

Найденные переходы участвовали в подгоночной процедуре для определения значений энергий  $E$  возбужденных колебательно-вращательных состояний, затем полученные данные использовались в качестве исходной информации для подгонки параметров эффективного гамильтониана (4) методом взвешенных наименьших квадратов. В результате был получен набор параметров (табл. 3, столбец 4), в скобках указан их статистический доверительный интервал  $1\sigma$ . Корректность полученных 45 параметров подтверждается тем, что найденные 1415 линий воспроизводят экспериментальные данные с точностью  $d_{\text{rms}} = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Также на рис. 3 представлен небольшой фрагмент спектра в увеличенном масштабе, иллюстрирующий структуру кластера  $P$ -ветви. Треугольниками обозначены переходы, соответствующие полосе  $2\nu_4(F_2)$ , квадратами и кружками — полосам  $\nu_2 + \nu_4(F_1)$  и  $\nu_2 + \nu_4(F_2)$  соответственно. Верхняя часть рис. 3 представляет экспериментальный спектр, нижняя — смоделированный спектр, который был рассчитан с параметрами из табл. 3. Можно видеть более чем удовлетворительное согласие между экспериментом и расчетом. Относительные интенсивности линий были оценены с использованием двух параметров эффективного дипольного момента для полос  $2\nu_4(F_2)$  и  $\nu_2 + \nu_4(F_2)$  в пропорции 1 : 2. Дополнительное подтверждение правильности полученных результатов представлено на

рис. 4, где приводятся значения невязок для переходов в зависимости от квантового числа  $J$ .

## Заключение

Инфракрасный спектр поглощения молекулы силана в диапазоне  $1260\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$  зарегистрирован на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR. В результате анализа спектра молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  найдено 1415 переходов с максимальным квантовым числом  $J^{\text{max}} = 15$  для полос  $\nu_2 + \nu_4(F_1, F_2)$  и  $2\nu_4(F_2)$ . Вращательные параметры, параметры центробежного искажения, тетраэдрического расщепления и резонансных взаимодействий для исследуемых возбужденных колебательных состояний определены на основе метода взвешенных наименьших квадратов. Полученный набор параметров воспроизводит исходные экспериментальные данные с точностью, близкой к экспериментальной ( $d_{\text{rms}} = 3.9 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ). В дальнейшем полученная информация о колебательно-вращательных энергиях полос  $\nu_2 + \nu_4(F_1, F_2)$  и  $2\nu_4(F_2)$ , расположенных в районе пентады, даст возможность исследовать другие полосы в этом диапазоне — а именно  $2\nu_2(A_1, E)$  и  $2\nu_4(A_1, E)$ , а также идентифицировать переходы, относящиеся к „горячим“ полосам:  $2\nu_4 - \nu_4$ ,  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ ,  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$  и  $2\nu_2 - \nu_4$ .

## Финансирование работы

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

## Благодарности

Авторы благодарны профессору Сигурду Бауэкеру (Германия) за предоставленные экспериментальные данные.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Larson H.P., Fink U., Smith H.A., Davis D.S. // *Astrophys. J.* 1980. V. 240. P. 327–337. doi 10.1006/jmsp.1995.1052
- [2] Fegley J.B., Ladders K. // *Icarus*. 1994. V. 110. P. 117–154. doi 10.1006/icar.1994.1111
- [3] Barratt A. // *Astrophys. J.* 1978. V. 220. P. L81–L85. doi 10.1086/182641
- [4] Goldhaber D.M., Betz A.L. // *Astrophys. J.* 1984. V. 279. P. L55–L58. doi 10.1086/184255
- [5] Gutfreund K., Weber H.S. // *Polym. Eng. Sci.* 1961. V. 1. P. 191–198. doi 10.1002/pen.760010410
- [6] Onclin S., Ravoo B.J., Reinhoudt D.N. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 6282–6304. doi 10.1002/anie.200500633
- [7] Aswalal D.K., Lenfanta S., Guerin D., Yakhmi J.V., Vuillaume D. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 568. P. 84–108. doi 10.1016/j.aca.2005.10.027
- [8] Bañuls M.-J., Puchades R., Maquieira Á. // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 777. P. 1–16. doi 10.1016/j.aca.2013.01.025
- [9] Rother D., Sen T., East D., Bruce I.J. // *Nanomedicine*. 2011. V. 6. P. 281–300. doi 10.2217/nmm.10.159
- [10] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Kashirina N.V., Fomchenko A.L., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 496–510. doi 10.1016/j.jqsrt.2017.03.02
- [11] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Mellau G.Ch., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 218. P. 115–124. doi 10.1016/j.jqsrt.2018.07.005
- [12] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 219. P. 224–237. doi 10.1016/j.jqsrt.2018.08.012
- [13] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Fomchenko A.L., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 201. P. 35–44. doi 10.1016/j.jqsrt.2017.06.027
- [14] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 219. P. 350–359. doi 10.1016/j.jqsrt.2018.08.027
- [15] Sydow C., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Belova A.S., Bauerecker S., Ulenikov O.N. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2019. V. 225. P. 125–155. doi 10.1016/j.jqsrt.2018.12.026
- [16] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Kuznetsov A.V., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2019. V. 236. P. 106606. doi 10.1016/j.jqsrt.2019.106606
- [17] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Berezkin K.B., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 259. P. 107406. doi 10.1016/j.jqsrt.2020.107406
- [18] Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D., Bernath P.F., et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4–50. doi 10.1016/j.jqsrt.2013.07.002
- [19] Albert S., Keppler A.K., Quack M. // *Handbook of High-resolution Spectroscopy*. Wiley Chichester, 2011. V. 2. P. 965–1019. doi 10.1002/9780470749593
- [20] Maki A.G., Wells J.S. // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 1992. V. 97. N 4. P. 409–470. doi 10.6028/jres.097.019
- [21] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Fomchenko A.L., Fangce Zhang, Sydow C., Maul C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 182. P. 55–70. doi 10.1016/j.jqsrt.2016.04.026
- [22] Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Krivchikova Yu.S., Morzhikova Yu.B., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 166. P. 13–22. doi 10.1016/j.jqsrt.2015.07.004
- [23] Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Yu.S., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S. // *J. Mol. Spectr.* 2015. V. 318. P. 26–33. doi 10.1016/j.jms.2015.09.009

- [24] *Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Quack M., Mellau G.Ch., Sydow C., Bauerecker S.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 210. P. 141–155. doi 10.1016/j.jqsrt.2018.02.010
- [25] *Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., Bauerecker S., Niederer H.M., Quack M.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. 234302. doi 10.1063/1.4899263
- [26] *Moret-Bailly J.* // *Cah. Phys.* 1961. V. 15. P. 238–314.
- [27] *Champion J.P., Pierre G., Michelot F., Moret-Bailly J.* // *Cah. Phys.* 1970. V. 55. P. 512–520.
- [28] *Cheglakov A.E., Ulenikov O.N.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 110. P. 53–64. doi 10.1016/0022-2852(85)90211-5
- [29] *Loéte M.* // *Can. J. Phys.* 1983. V. 61. P. 1242–1259. doi 10.1139/p83-158
- [30] *Niederer H.-M.* // München: Verglad Dr. Hut. 2012. doi 10.3929/ethz-a-007316862