

Т.М. Петрова, Ю.А. Поплавский, В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница

ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МЕТАНА И СИЛАНА В ОБЛАСТИ 1,06 мкм

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 2.11.99 г.

Представлен анализ спектров поглощения CH_4 и SiH_4 в области 1 мкм. Спектры зарегистрированы с помощью внутриврезонаторного лазерного спектрометра на стекле с неодимом. Определены уровни энергии.

Молекулы CH_4 и SiH_4 активно используются в современных технологиях, связанных с получением сверхчистых материалов, поэтому знание их спектра необходимо для диагностики молекул при проведении химических реакций и управления химическими процессами. Спектр поглощения метана является одним из главных источников информации о свойствах атмосфер многих планет. Метан является одним из основных газов атмосфер таких планет, как Юпитер, Уран, Нептун, Сатурн (его спутники), он занимает второе место по концентрации после H_2 среди элементов Солнечной системы. Структура высоковозбужденных состояний молекул типа сферического волчка, которыми являются метан и силан, также интересна с теоретической точки зрения.

В настоящее время большое количество работ посвящено исследованию спектров поглощения метана, имеется обширная информация о параметрах спектральных линий данной молекулы: положениях центров, интенсивностях, полуширинах, нижних уровнях энергии, коэффициентах уширения воздухом и самоуширения, коэффициентах сдвига.

В работе [1] приведен обзор современного состояния исследования спектров поглощения метана. Наиболее изученной является область спектра 0–6200 cm^{-1} . Область выше 6000 cm^{-1} изучена не так детально, спектры зарегистрированы с невысокими точностью и разрешением. Большой интерес представляет область спектра около 1 мкм, где линии поглощения метана имеют меньшую плотность и спектр состоит из отдельных неперекрывающихся линий, принадлежащих полосе $3\nu_3$, по которым возможно проводить измерения как концентрации метана и его изотопов, так и температуры.

 $^{12}\text{CH}_4$

Исследования вращательной структуры полосы $3\nu_3$ метана, а также измерения положения центров линий $R(0)\dots R(7)$, их интенсивности и полуширины в области 9050–9130 cm^{-1} представлены в работах [2–6]. Линии с более высокими значениями вращательного квантового числа J зарегистрировать не удалось из-за невысокой чувствительности спектрометров. Наиболее полный спектр метана в области 9000–9155 cm^{-1} представлен в [5]. Спектр зарегистрирован на Фурье-спектрометре, проведена идентификация полосы $3\nu_3$ ($\nu_0 = 9045 \text{ cm}^{-1}$), а также зарегистрированы

две новые полосы: $2\nu_2 + 2\nu_3$ ($\nu_0 = 9018 \text{ cm}^{-1}$) и полоса с центром $\nu_0 = 9049 \text{ cm}^{-1}$.

В данной работе спектр поглощения молекул CH_4 был зарегистрирован с помощью внутриврезонаторного лазерного спектрометра на стекле с неодимом. Спектрометр позволяет исследовать спектры поглощения со спектральным разрешением 0,05 cm^{-1} и чувствительностью к поглощению $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. В качестве исследуемого газа использовался промышленный метан без предварительной осушки, поэтому в зарегистрированном спектре присутствуют линии поглощения водяного пара, которые были использованы нами в качестве реперных [6].

В области 9100–9520 cm^{-1} в спектре $^{12}\text{CH}_4$ (давление 2 и 12 кПа) наблюдается свыше 300 линий поглощения. В низкочастотной области 9000–9170 cm^{-1} поглощение метана определяется, в основном, полосой $3\nu_3$, причем между J -мультиплетами данной полосы расположены достаточно сильные линии, принадлежащие другим полосам CH_4 . Интенсивная Q -ветвь полосы $3\nu_3$ расположена в районе 9050 cm^{-1} . Аналогичная по структуре, но менее интенсивная группа линий, принадлежащая Q -ветви полосы $2\nu_2 + 2\nu_3$, находится около 9025 cm^{-1} . P -ветвь полосы $3\nu_3$ в значительной мере перекрывается с полосой $2\nu_2 + 2\nu_3$. R -ветвь $3\nu_3$ уверенно прослеживается вплоть до $J = 10$. С ростом вращательного квантового числа интенсивности линий R -ветви полосы $3\nu_3$ резко убывают и при $J = 11$ линии проявляются на уровне шумов.

В высокочастотной части полученного спектра $\nu > 9300 \text{ cm}^{-1}$ зарегистрировано большое количество сильных линий поглощения метана с неярко выраженной структурой, принадлежащих к полосам, центры которых лежат за высокочастотной границей излучения лазера. С использованием данных о центрах полос, имеющихся в литературе, было определено, что в области 9500–12000 cm^{-1} лежат следующие полосы, определяемые переходами с основного колебательного состояния: $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $2\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$, $2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_4$, $3\nu_1 + \nu_4$, $3\nu_1 + \nu_2$.

В работе [7], выполненной с низким разрешением и невысокой чувствительностью, также были зарегистрированы линии полос поглощения $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $2\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$, которые имеют центры в районе 10000 cm^{-1} и продолжают до 9400 cm^{-1} .

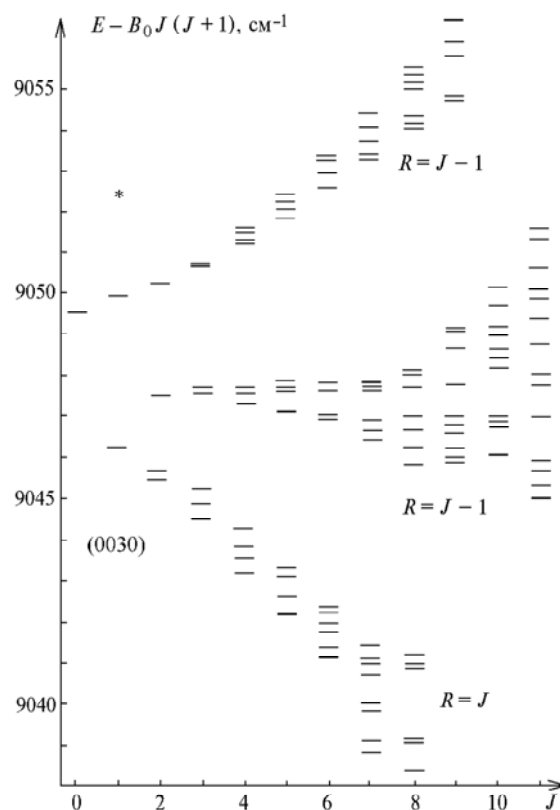
Таблица 1

Спектр поглощения метана в области 9039–9168 см⁻¹

Частота, см ⁻¹	3ν ₃		ν*	Частота, см ⁻¹	3ν ₃		
	Q(J)	R(J)			Q(J)	P(J)	R(J)
9039,75				9120,33		6	
9039,86				9120,54		6	
9040,21				9121,30		6	
9040,33				9121,48		6	
9040,38				9121,55		6	
9040,54				9123,40			
9041,16				9123,51			
				9125,11			
9041,42				9125,30			
				9125,50			
9041,52				9126,95			
				9127,08		6	
9041,68				9127,46		6	
				9127,77		6	
9041,86				9127,95		6	
				9128,18		6	
9042,05				9130,19		7	
9042,25				9130,59		7	
9042,37	5			9130,98		7	
9042,47				9131,35		7	
9042,66				9132,03		7	
9042,83	5			9132,30		7	
9043,33	5			9132,41		7	
9043,52	5			9148,36		7	
9043,73	4			9138,48		7	
9044,00	4			9138,70		7	
9044,45	4			9139,38		7	
9044,67	3			9139,62		7	
9045,03	3			9139,76		7	
9045,42	3			9139,89		7	
9045,58	2			9140,88		7	
9045,84	2			9141,07			
9046,34	1			9141,27		8	
9057,77		0		9141,57		8	
9060,93			0	9141,85		8	
9068,57		1		9142,01		8	
9071,44			1	9142,88		8	
9079,16		2		9143,74		8	
9079,25		2		9144,18		8	
9082,24			2	9149,78		8	
9082,31			2	9149,92		8	
9089,38		3		9150,85		8	
9089,66		3		9151,73		8	
9089,84		3		9151,85		9	
9093,42			3	9152,55		9	
9093,56			3	9152,70		9	
9093,67			3	9152,82		9	
9099,71		4		9153,99		9	
9100,20		4		9154,23		9	
9100,32		4		9154,45		9	
9100,47		4		9154,74		9	
9104,44			4	9154,99		9	
9104,68			4	9155,56		9	
9104,83			4	9156,05		9	
9105,02			4	9156,88		9	
9110,01		5		9157,40		9	
9110,12		5		9161,76		10	
9110,77		5		9162,10		10	
9110,95		5		9162,42		10	
9112,52				9162,67		10	
9112,77				9162,93		10	
9113,43				9163,39		10	

Окончание табл. 1

Частота, см ⁻¹	3ν ₃		ν*	Частота, см ⁻¹	3ν ₃		
	Q(J)	R(J)			Q(J)	P(J)	R(J)
9113,64				9163,77		10	
9114,33				9164,47		10	
9114,61				9164,76		10	
9114,80				9165,50		10	
9115,06				9166,13		10	
9115,73			5	9166,63		10	
9116,08			5	9166,86		10	
9116,38			5	9167,41		10	
9116,48			5	9168,07		10	
9120,14		6		9168,36		10	

Рис. 1. Энергетическая структура вращательных уровней состояния (0030) и состояния (*) ¹²CH₄

Анализ спектра ¹²CH₄ позволил идентифицировать линии R-ветви полосы 3ν₃ до J = 10 и линии Q-ветви до J = 8. Положения центров линий приведены в табл. 1. На полосу 3ν₃ налагается полоса с центром ν₀ = 9049 см⁻¹, мультиплеты R-ветви которой прослеживаются до J = 8. Энергетическая структура вращательных уровней данных состояний представлена на рис. 1. Уровни колебательного состояния (0030) и колебательного состояния с E_v = 9049 см⁻¹ с малыми значениями вращательного квантового числа J имеют классическую тетраэдрическую структуру. Энергетическая структура состояния (0030) (табл. 2) при значениях вращательного квантового числа J > 7 сильно возмущена. Это возмущение связано с резонансным взаимодействием состояния (0030) с состоянием, имеющим колебательную энергию 9049 см⁻¹. Уровни R = J + 1 этого состояния при высоких значениях J начинают перекрываться с уровнями R = J - 1 состояния (0030). В промежутках между линиями R-ветви по-

лосы $3\nu_3$ кроме линий полосы с $\nu_0 = 9049 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются более слабые линии, которые могут быть объяснены как линии «запрещенных» переходов.

Таблица 2

Уровни энергии состояния (0030) $^{12}\text{CH}_4$		
J	$E_Q, \text{ см}^{-1}$	$E_R, \text{ см}^{-1}$
7	9041,57	9041,55
7	9041,23	9041,29
7	9041,13	9041,10
7	9040,87	9040,82
7	9040,10	9040,13
7	9039,92	9039,92
7	9039,24	9039,25
7	9039,00	9039,00
8	9039,35	9039,38
8	9039,25	9039,27
8	9041,36	9041,37
8	9041,17	9041,17
8	9041,02	9040,98

$^{13}\text{CH}_4$

Полоса $3\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$ используется при исследовании атмосфер планет Солнечной системы. Лабораторные исследования спектра поглощения метана ^{13}C позволили оценить содержание этого изотопа в атмосфере Юпитера. Структура полосы $3\nu_3$ изучена слабо. В работе [8] зарегистрированы 17 линий $^{13}\text{CH}_4$, принадлежащих $R(1)\dots R(6)$ мультиплетам полосы $3\nu_3$. Невысокая чувствительность спектрометра не позволила зарегистрировать линии с более высокими значениями вращательного квантового числа.

Таблица 3

Положения центров линий R-ветви полосы $3\nu_3$ $^{13}\text{CH}_4$			
J	Частота, см^{-1}	J	Частота, см^{-1}
1	9042,02	7	9105,69
2	9052,79	7	9106,13
3	9063,42	7	9106,31
3	9063,52	7	9106,81
4	9073,99	7	9107,12
4	9074,22	7	9107,54
4	9074,29	8	9116,78
5	9084,69	8	9117,09
5	9084,82	8	9117,48
5	9084,96	8	9117,66
5	9085,16	8	9118,89
6	9094,97	8	9119,04
6	9095,16	8	9119,20
6	9095,36	8	9119,35
6	9095,61	8	9120,00
6	9095,96		
6	9096,16		

Спектр поглощения $^{13}\text{CH}_4$ измерен в области 9200–9500 см^{-1} при давлениях 95 и 200 торр. В спектре изотопа метана зарегистрированы мультиплеты R-ветви полосы $3\nu_3$ со значениями вращательного квантового числа $J \leq 8$. Положения центров линий и их идентификация приведены в табл. 3. С помощью значений уровней энергии основного состояния [9] определены энергии подсистемы уровней с $R = J - 1$ состояния (0030) $^{13}\text{CH}_4$ до $J = 8$, уровни энергии имеют типичную классическую тетраэдрическую структуру и не подвержены сильным возмущениям, которые наблюдаются для состояния (0030) $^{12}\text{CH}_4$.

SiH_4

Колебательно-вращательные спектры силана (SiH_4) представляют интерес для исследования модели локальных мод, для изучения особенностей строения энергетического спектра молекул высокой симметрии, колебательно-вращательного взаимодействия высоковозбужденных состояний. Знание энергетической структуры, термодинамических свойств этой молекулы необходимо для развития химических технологий нового поколения.

При анализе спектров поглощения методом локальных мод рассматривают состояния $(n000)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. В настоящий момент хорошо изучены состояния до $n = 7$, проведена идентификация линий поглощения в областях спектра до 14500 см^{-1} [10, 11]. Состояния, в которых присутствуют одновременно валентные и изгибные колебания, изучены значительно слабее, имеются данные только о низколежащих состояниях $(n100)$ [12].

Спектр поглощения SiH_4 был зарегистрирован на внутрирезонаторном спектрометре в области 1,06 мкм при давлении 2 торр и температуре 300 К (рис. 2 и табл. 4). Линии поглощения в исследуемом диапазоне расположены между хорошо изученными полосами (4000)–(0000) и (5000)–(0000), которые имеют центры 8347 и 10267 см^{-1} соответственно. Оценки показывают, что спектр в данном диапазоне образован суперпозицией переходов на состояния $(1111: A_1)$, $(2200: A_1, E, F_1, 2F_2)$ и $(3100: A_1, E, F_1, 2F_2)$ при высоких значениях вращательного квантового числа J . Его идентификация значительно затруднена отсутствием информации о низколежащих уровнях этих состояний с малыми значениями J .

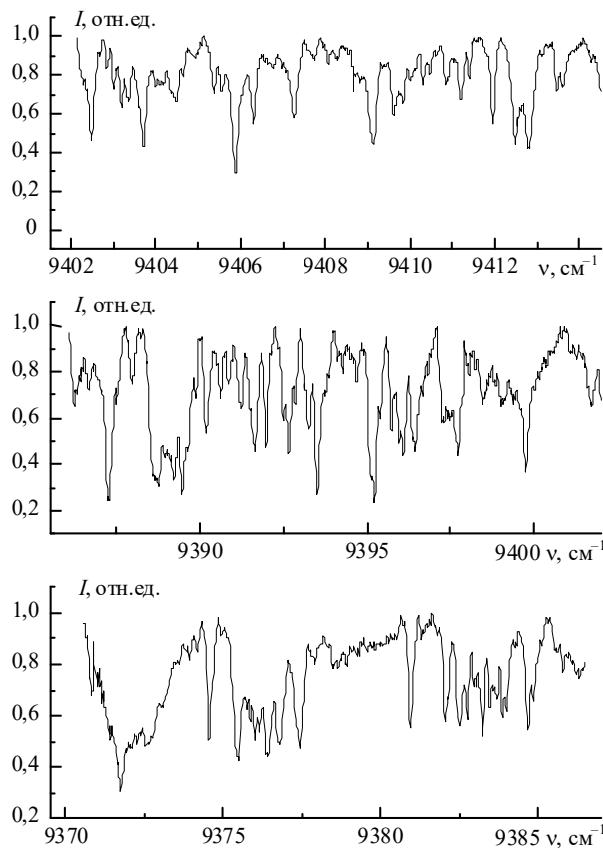


Рис. 2. Спектр поглощения силана в области 1,06 мкм

Таблица 4

Фрагмент спектра поглощения SiH₄

Частота, см ⁻¹	
9402,48	9409,13
9402,84	9409,61
9403,01	9409,83
9403,19	9410,31
9403,34	9410,47
9403,70	9410,85
9404,64	9411,20
9405,38	9411,40
9405,55	9411,95
9405,87	9412,48
9406,30	9412,79
9407,26	9413,46
9408,06	9413,60

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 99-03-33210 и 96-03-10043).

1. *Brown L.R. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1992. V. 48. N 5/6. P. 617–628.
2. *Margolis J.S.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1970. V. 10. P. 165–174.
3. *Margolis J.S., Fox K.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 2451–2452.
4. *Pudh L.A., Owen T., Rao K.N.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 1243–1245.
5. *Pierre G. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1980. V. 82. P. 379–393.
6. *Lanquetin R.* Ph. D. Dissertation, 1998.
7. *Giver L.P.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1978. V. 19. P. 311–322.
8. *Pugh L.A., Owen T., Rao K.N.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 708–709.
9. *Champion J.P., Hilico J.C., Brown L.R.* Private communication.
10. *Qingshi Zhu et al.* // Spectrochimica Acta. 1990. V. 46A. P. 1323–1331.
11. *Qingshi Zhu, Campargue A., Stoeckel F.* // Spectrochimica Acta. 1994. V. 50A. P. 663–670.
12. *Sun F.-G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 239. P. 373–379.

T.M. Petrova, Yu.A. Poplavskii, V.I. Serdukov, and L.N. Sinitsa. **Intracavity Spectroscopy of Methane and Silane within 1.06 μm Range.**

Absorption spectra of CH₄ and SiH₄ in 1 μm range are under analysis. The spectra have been recorded with intracavity neodymium-doped glass laser. The energy levels have been determined.