

УДК 535.338.4

**КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ СИЛАНА В РАЙОНЕ****ПОЛОСЫ  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ )**А.В. Кузнецов

Научный руководитель: профессор О.В. Громова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [avk93@tpu.ru](mailto:avk93@tpu.ru)**VIBRATIONAL-ROTATIONAL STRUCTURE OF THE SILANE MOLECULE IN****THE BAND OF  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ )**A.V. Kuznetsov

Scientific Supervisor: Prof. O.V. Gromova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [avk93@tpu.ru](mailto:avk93@tpu.ru)

**Abstract.** In recent years, extensive theoretical studies have been carried out on the silane molecule, namely their vibrational-rotational structure. In this work, we continue our research series and focus on the  $^{28}\text{SiD}_4$  isotopologue. The IR-spectrum of the silane molecule was recorded in the range 1250-1450  $\text{cm}^{-1}$  (pentad region) on Bruker IFS 120HR Fourier interferometer. The P, Q, and R branches with  $J^{\text{max}}$  up to 17 were assigned, and spectroscopic constants of the  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ) band were derived for  $^{28}\text{SiD}_4$ . As a result, a set of spectroscopic parameters was obtained which describe the vibrational-rotational structure of the silane molecule close to the experimental uncertainties.

**Введение.** Молекула силана и ее дейтерированные изотопологи привлекли к себе большое внимание из-за их спектроскопических и полупроводниковых свойств [1], не говоря уже об их потенциально ценных практических применениях в промышленности (особенно в микроэлектронике) [2] и астрофизике. Изучая колебательно-вращательные ИК-спектры силана, можно получить важную информацию об их вращательных и колебательных уровнях энергий. Знание этих уровней энергий дает возможность оценить структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал и так далее. Подобного рода информация важна при решении многочисленных задач астрофизики, физической химии, атмосферной оптики и многих других областей науки. Однако для полноты картины, а именно для корректного построения потенциальной функции, важны спектроскопические данные не только для молекулы  $\text{SiH}_4$ , но также и для ее различных дейтерированных изотопологов. Поэтому в настоящей работе был проведен анализ спектра молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в районе пентады (1250-1450  $\text{cm}^{-1}$ ), где расположены две «разрешенные» по симметрии полосы –  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ) и  $2\nu_4$  ( $F_2$ ), а также 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 анализе «разрешенной» по симметрии полосы –  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ).

**Экспериментальная часть.** Образец моно-силана был приобретен в компании промышленных газов Linde AG и имеет химическую чистоту выше 99,9%. Спектр молекулы силана (Рис. 1) был зарегистрирован на Фурье-спектрометре Bruker IFS 120HR в Техническом Университете Брауншвейга (Германия). Для регистрации спектра была использована многоходовая ячейка Уайта из нержавеющей стали с длиной основания 1 метр. Температура ячейки непрерывно контролировалась и поддерживалась при температуре 298 К во время записи спектров. Давление измерялось с помощью термостатированного емкостного датчика МКС Баратрон в диапазоне давлений до 10 ГПа. Калибровка спектров проводилась по линиям молекул  $N_2O$  и  $H_2O$ , записанным с оптическим разрешением  $0,0021\text{ см}^{-1}$  в той же оптической кювете. Для оптимизации записи данных и калибровки линий использовались данные и процедуры, описанные в [3–5].

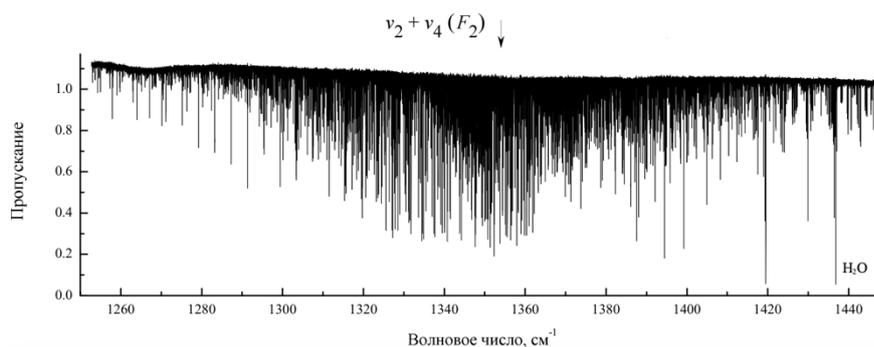


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы  $^{28}SiD_4$  в диапазоне  $1250-1450\text{ см}^{-1}$

**Краткая теория.** Силан представляет собой молекулу типа сферического волчка, то есть три главных равновесных момента инерции молекулы одинаковы (Рисунок 2). Группа симметрии таких молекул изоморфна точечной группе симметрии  $T_d$ .

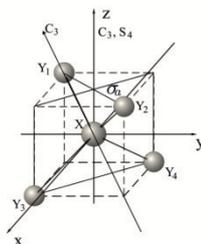


Рис. 2. Элементы группы симметрии  $T_d$

Для анализа зарегистрированного экспериментального спектра была использована модель эффективного гамильтониана, которая состоит из колебательных и вращательных тетраэдрических тензорных операторов:

$$H^{\text{эфф}} = \sum_{\nu\gamma, \nu'\gamma'} \sum_{n\Gamma} \sum_{\Omega K} [(|\nu\gamma\rangle \otimes \langle \nu'\gamma'|)^{n\Gamma} \otimes R^{\Omega(K, n\Gamma)}]_{A_1} Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)},$$

где  $|\nu\gamma\rangle$  и  $\langle \nu'\gamma'|$  – симметризованные колебательные функции; операторы  $R^{\Omega(K, n\Gamma)}$  – неприводимые вращательные операторы группы  $SO(3)$  и  $Y_{\nu\gamma, \nu'\gamma'}^{\Omega(K, n\Gamma)}$  – спектроскопические параметры, отвечающие за резонансы типа Ферми и Кориолиса.

**Результаты.** Поскольку полосы  $\nu_2 + \nu_4 (F_2)$  и  $2\nu_4 (F_2)$  являются разрешенными, то их структура четко выражена в спектре. Остальные полосы появляются только из-за сильного резонансного

взаимодействия с первыми двумя полосами типа  $F_2$ . По этой причине для начального анализа была выбрана одна из разрешенных полос, наиболее «сильная» полоса в спектре, –  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ). Для анализа положения линий использовался метод комбинационных разностей. В результате анализа было найдено 410 переходов, соответствующих полосе  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ), с максимальным квантовым числом  $J^{max} = 18$ . Найденные переходы были использованы для определения значений энергий возбужденных колебательно-вращательных состояний, затем полученные данные использовались в качестве исходной информации для определения параметров эффективного гамильтониана (1) методом взвешенных наименьших квадратов. В результате был получен набор параметров, описывающих колебательно-вращательную структуру спектра молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в районе полосы  $\nu_2+\nu_4$  ( $F_2$ ). Полученный набор параметров описывает найденные 410 переходов с точностью близкой к экспериментальной а именно, ( $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). В качестве подтверждения корректности результатов, на рисунке 3 приведены фрагменты экспериментального (А) и расчетного (В) спектров в районе  $R$ -ветви для  $J = 13$ . Из рисунка видно хорошее соответствие экспериментального и смоделированного спектров.

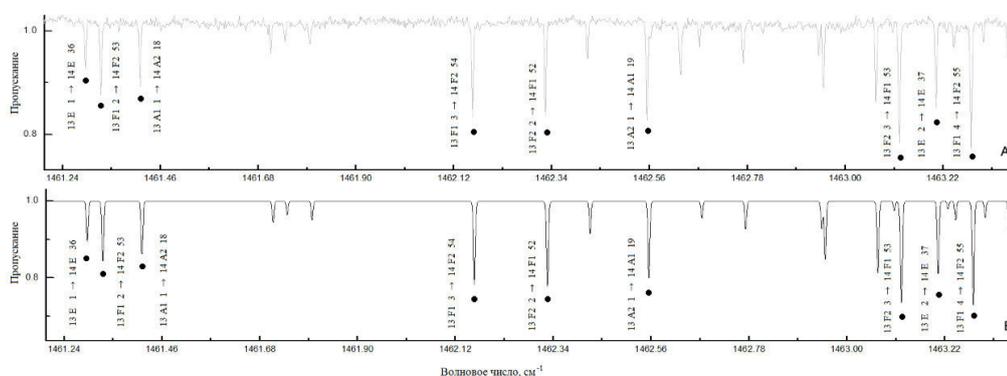


Рис. 3. Небольшая часть экспериментального и расчетного спектров молекулы  $^{28}\text{SiD}_4$  в области  $R$ -ветви

Работа выполнена при поддержке грантом Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-32-90028-20.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui C. X., Kertesz M. Assignment of the vibrational spectra of polysilane and its oligomers // *Macromolecules*. – 1992. – V.25. – P. 1103–1108.
2. Jenkins M., Snodgras J., Dauskardt R.H., Bravman J.C. Chemical and Structural Characterization of Silane Adhesion Promoting Films for Use in Microelectronic Packaging // *MRS Online Proceedings Library*. – 2000. – V. 629. doi.org/10.1557/PROC-629-FF5.12
3. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D., Bernath P.F., et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2013. – V. 130. – P. 4–50.
4. Albert S., Keppler A.K., Quack M. Handbook of High-resolution Spectroscopy // Wiley Chichester. – 2011. – V. 2. – P. 965–1019.
5. Maki A.G., Wells J.S. Wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements (version 1.3) // Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology. – 1998. – P. 1–668.