

ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР МЕТИЛБРОМИДА
 В ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
 СОСТОЯНИЯХ ν_3 И $2\nu_3$

М. В. Москиенко и С. Ф. Дюбко

Приведены результаты исследования вращательного спектра поглощения молекул метилбромидов $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, $^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$ в возбужденных колебательных состояниях ν_3 и $2\nu_3$. Впервые полученные константы B_v , D_j , D_{jk} , H_{jjj} , H_{jjk} и H_{jkk} позволяют рассчитывать спектры указанных модификаций метилбромидов до частот порядка 760 ГГц с погрешностью не более ± 0.2 МГц.

В настоящей работе приведены результаты исследования вращательного спектра четырех изотопических комбинаций молекул метилбромидов $^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$, $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$, $^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$ в возбужденных колебательных состояниях ν_3 и $2\nu_3$. Ранее вращательный спектр этих состояний изучался авторами работы [1], получившими постоянные колебательно-вращательного взаимодействия α_v^B и квадрупольного расщепления $(eqQ)_v$ (табл. 1).

 Таблица 1
 Молекулярные постоянные метилбромидов
 по данным работы [1]

Молекула	Колебательное состояние	ν_0 , см ⁻¹	α_v^B , МГц	$(eqQ)_v$, МГц
$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	ν_3	611	72.77 ± 0.1	577.0 ± 1
$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	ν_3	611	72.37 ± 0.1	481.9 ± 1
$^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$	ν_3	586	49.85 ± 1	575.9 ± 1
$^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$	ν_3	586	49.47 ± 0.2	482.6 ± 1
$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$2\nu_3$	1222	144.85 ± 1	577.4 ± 1
$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	$2\nu_3$	1222	144.13 ± 0.1	483.6 ± 1
$^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$	$2\nu_3$	1171	99.71 ± 0.3	572.5 ± 2
$^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$	$2\nu_3$	1171	98.81 ± 0.4	479.5

Наличие этих постоянных облегчило расшифровку спектра, полученного в нашем эксперименте. Были измерены и идентифицированы 527 линий поглощения в диапазоне частот от 337 до 760 ГГц, принадлежащие указанным колебательным состояниям молекул метилбромидов.

Для измерений использовался спектрометр с видеодетектированием сигнала поглощения, отличающийся от описанного в [2] применением низкотемпературного приемника на InSb и стеклянной ячейки поглощения с внутренним диаметром 36 мм и длиной 11 м. Абсолютная погрешность измерения частот линий поглощения не более ± 0.2 МГц. В табл. 2 даны значения J нижнего уровня, количество использованных в расчетах линий поглощения — n и величины стандартных отклонений — σ .

Расчеты молекулярных постоянных выполнены по методу наименьших квадратов на ЭВМ М-222. Использовалась формула (1), предложенная в работе [3], с учетом выражений (2) и (3)

$$\nu = 2B_v(J+1) - 4D_v^j(J+1)^3 - 2D_{jk}^v(J+1)K^2 + H_{jjj}(J+1)^3[(J+2)^3 - J^3] + 4H_{jjk}(J+1)^3K^2 + 2H_{jkk}(J+1)K^4 + (eqQ)_v f(F, J, K); \quad (1)$$

$$B_e = B_e - \sum_s a_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{\substack{s s' \\ s \leq s'}} \gamma_{s s'} \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) + \sum_{\substack{i i' \\ i \leq i'}} \gamma_{i i'} l_i l_{i'} + \Delta B_e; \quad (2)$$

$$D_i^e = D_i^e + \sum_s \beta_s^e \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) \quad (i = J \text{ или } JK). \quad (3)$$

При обработке спектров колебательного состояния $2\nu_3$ молекул $^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$ и $^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$ была отмечена значительная дисперсия экспериментальных частот поглощения с $K > 6$ относительно их расчетных значений. В связи с этим линии поглощения с $K > 6$ были изъяты из расчета. Это возмущение, по-видимому, объясняется колебательным резонансом состояний $2\nu_3$ и $\nu_3 \approx 1071 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2

Молекула	Колебательное состояние	n	J нижнего уровня	σ , МГц
$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	ν_3	84	17—20, 37	0.12
$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	ν_3	90	17—20, 37	0.11
$^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$	ν_3	47	46, 47, 48	0.09
$^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$	ν_3	56	46, 47, 48, 49	0.07
$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$2\nu_3$	51	17—20, 37	0.13
$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	$2\nu_3$	66	17—20, 37	0.11
$^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$	$2\nu_3$	26	46, 47, 48, 49	0.11
$^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$	$2\nu_3$	27	46, 47, 48, 49	0.12

В нашем эксперименте наблюдались не все компоненты сверхтонкой структуры спектра из-за больших значений вращательных переходов. Поэтому в вычислениях молекулярных постоянных использовались фиксированные значения величин eqQ , полученных в работе [1].

Таблица 3

Молекулярные постоянные метилбромида, МГц (данной работы)

Молекула	Колебательное состояние	B_e	$D_j \cdot 10^2$	D_{jk}	$H_{jjj} \cdot 10^7$	$H_{jjk} \cdot 10^6$	$H_{jkk} \cdot 10^6$
$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	ν_3	9495.4254 ± 0.0077	0.989716 ± 0.0013	0.128528 ± 0.000037	-0.1265 ± 0.045	0.1363 ± 0.012	5.557 ± 0.28
$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	ν_3	9459.5064 ± 0.0066	0.985485 ± 0.0011	0.127514 ± 0.000028	-0.0061	0.0979 ± 0.010	5.220 ± 0.20
$^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$	ν_3	7666.7073 ± 0.31	0.669519 ± 0.013	0.064702 ± 0.000073	1.2374 ± 0.19	0.0621 ± 0.016	1.122 ± 0.030
$^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$	ν_3	7631.0958 ± 0.11	0.553536 ± 0.0045	0.064036 ± 0.000063	-0.36615 ± 0.064	0.05732 ± 0.013	0.794 ± 0.025
$^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	$2\nu_3$	9423.3612 ± 0.014	0.996755 ± 0.0021	0.129062 ± 0.000074	-0.1133 ± 0.078	0.1919 ± 0.027	9.219 ± 0.87
$^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}$	$2\nu_3$	9387.8020 ± 0.0086	0.985991 ± 0.0014	0.127801 ± 0.000059	-0.2253 ± 0.052	0.1250 ± 0.018	4.443 ± 0.67
$^{12}\text{CD}_3^{79}\text{Br}$	$2\nu_3$	7614.6646 ± 0.23	0.569333 ± 0.0096	0.066231 ± 0.00066	-0.2294 ± 0.14	0.7666 ± 0.14	27.945 ± 0.73
$^{12}\text{CD}_3^{81}\text{Br}$	$2\nu_3$	7582.2942 ± 0.0037	0.5775	0.064483 ± 0.00074	-0.0254 ± 0.0047	0.5357 ± 0.15	34.149 ± 2.14

Табл. 3 иллюстрирует значения впервые полученных констант метилбромида в колебательных состояниях ν_3 и $2\nu_3$.

Вращательный спектр молекул метилбромида в указанных колебательных состояниях может быть рассчитан с помощью приведенных постоянных

до частот порядка 760 ГГц с погрешностью не более ± 0.2 МГц. Для молекул метилбромида CD_3Br в колебательном состоянии $2\nu_3$ расчет будет справедлив для линий поглощения с модулем K не более 6, поскольку нами не проводился анализ возмущения спектра этого колебательного состояния.

Литература

- [1] Y. Morino, S. Hirose. *J. Mol. Spectr.*, 24, 204, 1967.
- [2] О. И. Баскаков, М. В. Москиенко, С. Ф. Дюбко. *Ж. прикл. спектр.*, 23, 692, 1975.
- [3] J. E. Wollrab. *Rotational Spectra and Molecular Structure*. Academic Press, New York, 1967.

Поступило в Редакцию 4 мая 1977 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны