

УДК 535.338+621.373.826

ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЫ HfCl. АНАЛИЗ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПОЛОС ${}^2\Delta$ - $X^2\Delta$ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕХОДА

Е.Н. Москвитина, Ю.Я. Кузяков

(кафедра лазерной химии; e-mail: kuzyakov@laser.chem.msu.ru)

Исследован электронный спектр поглощения молекулы HfCl в области 550–800 нм методом внутриврезонаторной лазерной спектроскопии. Молекулы HfCl были получены при прохождении импульсного электрического разряда через смесь паров HfCl₄ и He. Кювету со смесью газов помещали в резонатор лазера на красителе. Регистрацию спектра проводили с помощью дифракционного спектрографа (разрешающая сила 240000). Высокая чувствительность внутриврезонаторного метода позволила обнаружить в спектре HfCl новые полосы с разрешенной вращательной структурой. Проведены вращательные анализы этих полос и определены молекулярные постоянные.

Ключевые слова: HfCl, внутриврезонаторная лазерная спектроскопия, вращательный анализ, молекулярные постоянные.

Молекулы, содержащие в своем составе атомы переходных металлов, представляют собой не только химический, но и астрофизический интерес.

Представленное исследование является продолжением цикла работ по определению молекулярных постоянных двухатомных молекул переходных металлов в целях наполнения баз данных молекулярных постоянных, необходимых для расчетов термодинамических функций индивидуальных веществ, а также для теоретического изучения их строения.

Астрофизический интерес обусловлен тем, что спектры монооксидов, мононитридов и моногидридов переходных металлов наблюдались в свечении холодных звезд S- и M-типов, а также в свечении солнечных пятен [1–8]. Эти наблюдения стимулировали изучение спектров молекул галогенидов: TiF [9, 10], TiCl [11–14], ZrCl [15–17], HfF [18].

Электронный спектр поглощения монохлорида был впервые получен нами в 1975 г. [19]. В дальнейшем эта работа была продолжена с использованием созданной на химическом факультете МГУ установки внутриврезонаторной лазерной спектроскопии.

В 1993 г. Москвитина и др. [20] для молекулы HfCl в области 14000–18000 см⁻¹ наблюдали 59 электронно-колебательных полос, относящихся к одному электронному переходу. Эти полосы были идентифицированы как секвенции с $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, -3, -4$. В секвенции с $\Delta v = -2$ наблюдались полосы с квантовыми числами до $v' = v'' = 15$. На основании полученных данных выполнен колебательный анализ и определены колебательные постоянные комбинирующих

электронных состояний. Этот электронный переход был отнесен к случаю (c) связи по Гунду A1/2–X1/2.

В 2000 г. Ram и др. [21] исследовали эмиссионный спектр HfCl в области 3000–18500 см⁻¹, используя Фурье-спектроскопию. Авторы наблюдали две группы полос (одну в области 6500–7700, другую в области 16000–17500 см⁻¹), принадлежащие двум электронным переходам. Вращательный анализ наиболее интенсивных в спектре 0–0-полос (7634 и 17040 см⁻¹) показал, что наблюдаемые переходы имеют общее нижнее электронное состояние.

Расчеты методом *ab initio* электронной структуры и энергии низколежащих электронных состояний молекулы HfCl, выполненные авторами настоящей работы, показали, что основным состоянием должно быть состояние ${}^2\Delta$ с большим спиновым расщеплением. Наблюдаемые электронные переходы были отнесены к двум системам ${}^4\Delta_{3/2}$ - $X^2\Delta_{3/2}$ и ${}^2\Delta_{3/2}$ - $X^2\Delta_{3/2}$.

Вращательная структура была разрешена для полос 0–0, 1–1 и 1–0 перехода ${}^2\Delta_{3/2}$ - $X^2\Delta_{3/2}$ и для полос 0–0, 1–1 перехода ${}^4\Delta_{3/2}$ - $X^2\Delta_{3/2}$. Для них был проведен вращательный анализ и рассчитаны молекулярные постоянные. Авторы [21] также наблюдали два очень слабых R-канта (16896,4 и 16858,5 см⁻¹), которые предположительно отнесли к спиновой компоненте ${}^2\Delta_{5/2}$ - $X^2\Delta_{5/2}$ перехода ${}^2\Delta$ - $X^2\Delta$.

В настоящей работе мы приводим информацию о получении и анализе вращательной структуры новых полос, которые обусловлены спиновыми компонентами ${}^2\Delta_{3/2}$ - $X^2\Delta_{3/2}$ и ${}^2\Delta_{5/2}$ - $X^2\Delta_{5/2}$.

Экспериментальная часть

Электронный спектр поглощения HfCl был исследован в области 550–800 нм с помощью внутривибраторного лазерного метода. Используемая экспериментальная установка описана в работе [22].

Кварцевый реактор длиной 20 и диаметром 2 см был снабжен охлаждаемыми водой шлифами со впаянными электродами из молибденовой проволоки (диаметром 3–4 мм), а также печью, позволяющей проводить нагревание реактора в пределах от 50 до 250°C для создания необходимой упругости пара (0,5–2,0 мм рт. ст.). Кристаллический HfCl_4 , где природное содержание изотопов гафния составляет (%): $^{174}\text{Hf}(0,2)$, $^{176}\text{Hf}(5,2)$, $^{177}\text{Hf}(18,6)$, $^{178}\text{Hf}(27,1)$, $^{179}\text{Hf}(13,7)$, $^{180}\text{Hf}(35,2)$, помещали в лодочке из кварца в реактор, окошки которого толщиной 20 мм располагались под углом Брюстера к оптической оси для уменьшения интерференционных эффектов. Молекулы HfCl образуются при разряде конденсатора (0,5 мкФ, 10 кВ) через смесь паров тетрахлорида гафния с гелием в качестве газа-носителя. Для получения спектра молекулы HfCl , пригодного для проведения колебательного и вращательного анализов полос была изучена зависимость интенсивности спектра HfCl от концентрации и задержки между высоковольтным разрядом в реакторе и импульсом лазерной генерации. Оптимальная задержка между импульсами разрядного тока и лазерной генерации, которая обеспечивала получение молекулярного спектра, свободного от атомных линий, составляла 60–70 мкс. Весь исследуемый диапазон длин волн перекрывался набором красителей (родамины, крезил-виолет, оксазин-17, ЛК-678 и их смеси) в изопропиловом спирте. Ширина генерации одного красителя составляла 10–20 нм. Длительность импульса лазерной генерации равнялась 10 мкс, что соответствовало длине поглощающего слоя ~1000 м.

Электронные спектры поглощения HfCl регистрировали на четырехметровом спектрографе со специально профилированной дифракционной решеткой 75 шт/мм (длина 140 мм), работающей в 24–28 порядках. Обратная линейная дисперсия составляла 0,1 нм/мм.

В качестве стандартов длин волн использовали лампу с Fe-полым катодом. Точность определения положения непокрытых линий вращательной структуры 0,03 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения монохлорида гафния был исследован в области 14000–18000 см⁻¹, в которой

расположены полосы, обусловленные электронным переходом ${}^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{3/2}$. В спектре были обнаружены линии вращательных структур не только в известных полосах 0–0, 1–1, 1–0 но и, впервые, в полосах 2–2, 2–1, 0–1, 1–2, 2–3, 3–4, а также вращательные структуры полос 16896,5 и 16858,5 см⁻¹, которые ранее были предположительно отнесены к спиновой компоненте ${}^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$.

Наблюдение большого числа линий вращательных структур по сравнению с работой [21], в которой использовался метод Фурье-спектроскопии, связан с высокой чувствительностью применяемого нами метода внутривибраторной спектроскопии.

Переход ${}^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{3/2}$

Вращательная структура, впервые обнаруженная в других полосах перехода ${}^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{3/2}$, состоит, как и в полосах 0–0, 1–1 и 1–0, из линий *R*- и *P*-ветвей примерно равной интенсивности, вблизи начал полос наблюдаются слабые линии *Q*-ветви, что находится в согласии с правилом отбора $\Delta\Omega = 0$. Выделение ветвей во вращательных структурах проведено с помощью метода Лумиса–Вуда [23].

Надежно измерены линии вращательной структуры только для наиболее распространенного изотопа $^{180}\text{Hf}^{35}\text{Cl}$. При проведении вращательного анализа полос 0–1 и 1–2 использовали известные из [21] комбинационные разности:

$$\Delta_2 F'(J) = R(J) - P(J),$$

$$\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$$

для верхнего и нижнего электронных состояний. Учитывая условие равенства комбинационных соотношений для полос, относящихся к одинаковым колебательным состояниям, была установлена правильная нумерация по квантовому числу *J*.

Комбинационные разности для *R*- и *P*-ветвей были получены до $J > 100,5$. Молекулярные постоянные HfCl были рассчитаны методом наименьших квадратов из набора комбинационных разностей $\Delta_2 F'(J)$ и $\Delta_2 F''(J)$ по соотношениям:

$$\Delta_2 F(J) = 4B(J+1/2) - 8D(J+1/2)^3,$$

$$R(J-1) + P(J) = 2\nu_0 + 2(B'-B'')J^2 - 2(D'-D'')J^2(J^2+1),$$

справедливым для электронного состояния, относящегося к случаю (а) связи по Гунду [23]:

$$F_v(J) = T_v + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2.$$

Волновые числа *R*- и *P*-ветвей в полосах 2–3 и 3–4 предварительно рассчитали с использованием вращательных постоянных, полученных по формуле

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2)$$

из работы [21], и сравнили с экспериментальными результатами. Установили нумерацию вращательных линий по J и получили комбинационные разности для R - и P -ветвей.

В наших экспериментах мы наблюдали значительно большее число вращательных линий, что позволило получить новые значения постоянной центробежного растяжения D . Значения нулевых линий для исследованных переходов были использованы для расчета значений колебательных постоянных основного и возбужденного электронных состояний.

В табл. 1 приведены значения определенных нами молекулярных постоянных для состояний $X^2\Delta_{3/2}$ и $^2\Delta_{3/2}$ молекулы $^{180}\text{Hf}^{35}\text{Cl}$.

Полученные в нашей работе молекулярные постоянные находятся в хорошем согласии с данными работы [21]: $B_0'' = 0,1095353$, $D_0'' = 3,803 \times 10^{-8}$, $B' = 0,1064316$, $D_0' = 3,596 \times 10^{-8}$, $B_1'' = 01091252$, $D_1'' = 4,58 \times 10^{-8}$, $B_1' = 0,1059273$, $D_0' = 3,27 \times 10^{-8}$.

В настоящей работе определены вращательные постоянные для молекул, находящихся на колебательных уровнях с $v = 0$, $v = 1$, $v = 2$, $v = 3$ и $v = 4$, в то время как в литературе известны вращательные постоянные только для $v = 0$ и $v = 1$. Значения постоянных использованы для достоверного определения коэффициента $\alpha_e = 0,000410(21)$ для состояния $X^2\Delta_{3/2}$ и $\alpha_e = 0,000505(15)$ для состояния $^2\Delta_{3/2}$.

Были также рассчитаны нулевые линии полос 2–2, 2–1, 0–1, 1–2, 2–3, 3–4, значения которых были использованы для более точного расчета колебательных постоянных основного и возбужденного электронных состояний (табл. 1).

Переход 16896,51 и 16858,54 см^{-1}

Благодаря высокой чувствительности внутривибрационного метода мы получили полосы с вращатель-

ной структурой, пригодной для проведения анализа. Во вращательной структуре с помощью метода Лумиса–Вуда [23] были выделены серии линий, которые по своему расположению в полосах были отнесены к R - и P -ветвям. В табл. 2, 3 приведены волновые числа наблюдаемых вращательных линий. Поскольку эти полосы по виду вращательных структур очень похожи на полосы перехода $^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{3/2}$, мы предположили, следуя гипотезе Рама [21], что они относятся к полосам 0–0 и 1–1 мультиплетной компоненты $^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$ электронного перехода $^2\Delta-X^2\Delta$.

Согласно работе Мэлликена [24], мультиплетные электронные состояния, относящиеся к промежуточным типам связи по Гунду, могут иметь очень близкие значения вращательных постоянных в разных мультиплетах (различие тем меньше, чем больше спиновое расщепление). По-видимому, молекула HfCl имеет такой тип случая связи по Гунду.

Расчет вращательных структур этих полос, выполненный с использованием вращательных постоянных для полос 0–0 и 1–1 компоненты $^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{3/2}$, показал, что положения наблюдаемых вращательных линий и кантов полос компоненты $^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$ хорошо описываются в пределах точности наших измерений.

Эти факты говорят о том, что полосы 16896,51 и 16858,54 см^{-1} обусловлены электронным переходом $^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$, где состояния $^2\Delta_{5/2}$ и $X^2\Delta_{5/2}$ являются мультиплетными компонентами возбужденного и основного состояний $^2\Delta$, имеющих большие спиновые расщепления.

Таким образом, электронный спектр HfCl исследован в области 14000–18000 см^{-1} методом внутривибрационной лазерной спектроскопии. Благодаря высокой чувствительности используемого метода обнаружены линии вращательных структур в ряде полос перехода $^2\Delta_{3/2}-X^2\Delta_{3/2}$. Проведен анализ этих структур

Т а б л и ц а 1
Молекулярные постоянные (см^{-1}) для состояний $X^2\Delta_{3/2}$ и $^2\Delta_{3/2}$ молекулы $^{180}\text{Hf}^{35}\text{Cl}$

v	$X^2\Delta_{3/2}$		$^2\Delta_{3/2}$	
	B''	$10^8 \times D''$	B'	$10^8 \times D'$
$v = 0$	0,109534(35)	3,57(13)	0,106433(25)	3,852(25)
$v = 1$	0,109122(25)	3,602(30)	0,105929(35)	3,797(25)
$v = 2$	0,108715(25)	3,562(30)	0,105423(35)	3,743(25)
$v = 3$	0,108305(42)	3,521(30)	0,104916(35)	3,689(25)
$v = 4$	0,107895(25)	3,516(30)	–	–
ω_e	380,04(0,15)	–	354,33(0,15)	–
$\omega_e x_e$	1,06(0,06)	–	1,24(0,06)	–

П р и м е ч а н и е. Цифры, приведенные в скобках, являются среднеквадратичными ошибками определения молекулярных постоянных.

Т а б л и ц а 2

Наблюдаемое положение вращательных линий (см^{-1}) в полосе 0–0
 перехода ${}^2\Delta_{5/2}-{}^2\Delta_{5/2}$ молекулы HfCl

J''	R-ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$	J''	R-ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$
2,5	16893,46	1	59,5	16894,48	1
3,5	16893,65	1	60,5	16894,32	2
4,5	16893,84	0	61,5	16894,15	3
5,5	16894,02	3	62,5	16893,98	2
6,5	16894,21	–1	63,5	16893,79	1
7,5	16894,35	1	64,5	16893,62	–1
8,5	16894,53	–1	65,5	16893,42	–1
9,5	16894,68	–1	66,5	16893,23	0
10,5	16894,82	–1	67,5	16893,02	0
11,5	16894,96	1	68,5	16892,81	2
12,5	16895,10	0	69,5	16892,60	0
13,5	16895,23	0	70,5	16892,37	1
14,5	16895,36	–1	71,5	16892,15	0
15,5	16895,47	0	72,5	16891,91	–1
16,5	16895,58	–2	73,5	16891,67	–1
17,5	16895,68	0	74,5	16891,43	0
18,5	16895,78	0	75,5	16891,18	–1
19,5	16895,88	–2	76,5	16890,91	1
20,5	16895,97	–1	77,5	16890,65	1
21,5	16896,04	0	78,5	16890,38	0
22,5	16896,11	1	79,5	16890,10	0
23,5	16896,18	0	80,5	16889,82	0
24,5	16896,25	–1	81,5	16889,53	1
25,5	16896,29	0	82,5	16889,24	–1
27,5	16896,39	–1	83,5	16888,94	–1
35,5	16896,51	0	84,5	16888,63	3
38,5	16896,44	0	85,5	16888,32	0
40,5	16896,37	0	86,5	16888,01	–5
41,5	16896,33	0	87,5	16887,67	–5
42,5	16896,28	1	88,5	16887,34	–5
43,5	16896,22	1	89,5	16887,02	–2
44,5	16896,16	0	90,5	16886,66	–5
45,5	16896,09	0	91,5	16886,31	–3
46,5	16896,02	–1	92,5	16885,96	–3
47,5	16895,93	0	93,5	16885,60	–3
48,5	16895,85	–1	94,5	16885,23	0
49,5	16895,75	0	95,5	16884,86	0
50,5	16895,65	0	96,5	16884,48	–3
51,5	16895,55	1	97,5	16884,09	–1
52,5	16895,44	0	98,5	16883,7	–2
53,5	16895,32	0	99,5	16883,3	–2
54,5	16895,19	1	100,5	16882,91	–2
55,5	16895,06	–1	101,5	16882,49	–1
56,5	16894,94	–1	102,5	16882,08	–2
57,5	16894,78	1	103,5	16881,66	0
58,5	16894,64	0	104,5	16881,23	–1

Окончание табл. 2

J''	P -ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$	J''	P -ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$
3,5	16891,96	0	52,5	16872,87	-4
4,5	16891,72	-2	53,5	16872,33	1
5,5	16891,47	0	54,5	16871,78	1
6,5	16891,22	-1	55,5	16871,22	2
7,5	16890,96	-1	56,5	16870,66	6
8,5	16890,69	-2	57,5	16870,09	-1
9,5	16890,42	0	58,5	16869,52	0
10,5	16890,14	1	59,5	16868,94	-4
11,5	16889,86	2	60,5	16868,35	0
12,5	16889,57	1	61,5	16867,76	0
13,5	16889,27	0	62,5	16867,16	2
14,5	16888,97	1	63,5	16866,55	2
15,5	16888,66	-1	64,5	16868,94	2
16,5	16888,34	0	65,5	16865,33	-1
17,5	16888,02	-2	66,5	16864,7	-4
18,5	16887,69	-1	67,5	16864,07	-1
19,5	16887,36	-4	68,5	16863,44	1
20,5	16887,02	-1	69,5	16863,44	1
21,5	16886,67	-4	70,5	16863,44	1
22,5	16886,32	-2	71,5	16861,49	0
23,5	16885,96	0	72,5	16860,83	0
24,5	16885,60	-8	73,5	16860,17	0
25,5	16885,23	0	74,5	16859,5	0
26,5	16884,85	-1	75,5	16858,82	0
27,5	16884,46	2	76,5	16858,13	0
28,5	16884,08	-1	77,5	16857,44	1
29,5	16883,68	0	78,5	16856,75	0
30,5	16883,28	-1	79,5	16856,04	1
31,5	16882,87	-3	80,5	16855,34	0
32,5	16882,46	1	81,5	16854,62	-3
33,5	16882,03	2	82,5	16853,9	5
34,5	16881,61	-1	83,5	16853,17	2
35,5	16881,18	1	84,5	16852,44	-4
36,5	16880,74	1	85,5	16851,7	1
37,5	16880,29	0	86,5	16850,96	0
39,5	16879,38	0	88,5	16849,45	3
40,5	16878,92	1	89,5	16848,69	-2
41,5	16878,45	-1	90,5	16847,92	-3
42,5	16877,97	0	91,5	16847,15	-3
43,5	16877,49	0	92,5	16846,36	1
44,5	16877,00	1	93,5	16845,58	0
45,5	16876,51	0	94,5	16844,78	-2
46,5	16876,01	-1	95,5	16843,99	2
47,5	16875,50	-1	96,5	16843,18	-2
48,8	16874,99	0	97,5	16842,37	0
49,5	16874,47	0	98,5	16841,55	-1
50,5	16873,94	-1	99,5	16840,73	0
51,5	16873,41	-1	100,5	16839,90	-2

Т а б л и ц а 3

Наблюдаемое положение вращательных линий (см^{-1}) в полосе 1–1 перехода ${}^2\Delta_{5/2}$ – ${}^2\Delta_{5/2}$ молекулы HfCl

J''	R-ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$	J''	R-ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$
2,5	16855,66	0	57,5	16856,61	0
3,5	16855,85	0	58,5	16856,45	0
4,5	16856,04	0	59,5	16856,28	–1
5,5	16856,21	1	60,5	16856,11	1
6,5	16856,38	1	61,5	16855,93	1
7,5	16856,55	0	62,5	16855,74	0
8,5	16856,70	1	63,5	16855,55	0
9,5	16856,86	1	64,5	16855,35	–1
10,5	16857,00	1	65,5	16855,15	1
11,5	16857,14	1	66,5	16854,93	2
12,5	16857,27	3	67,5	16854,72	2
13,5	16857,40	1	68,5	16854,49	1
14,5	16857,52	1	69,5	16854,26	2
15,5	16857,63	2	70,5	16854,03	0
16,5	16857,73	1	71,5	16853,78	2
17,5	16857,83	1	72,5	16853,54	2
18,5	16857,93	2	73,5	16853,28	1
19,5	16858,01	1	74,5	16853,02	–1
20,5	16858,10	2	75,5	16852,75	1
21,5	16858,17	2	76,5	16852,48	2
22,5	16858,24	–1	77,5	16852,20	0
23,5	16858,30	0	78,5	16851,91	2
24,5	16858,36	–2	79,5	16851,62	4
25,5	16858,40	2	80,5	16851,32	2
26,5	16858,45	0	81,5	16851,01	0
33,5	16858,57	0	82,5	16850,70	0
37,5	16858,49	0	83,5	16850,39	2
38,5	16858,45	–1	84,5	16850,06	1
39,5	16858,42	0	85,5	16849,73	–2
40,5	16858,37	0	86,5	16849,40	0
41,5	16858,32	0	87,5	16849,05	3
42,5	16858,26	1	88,5	16848,70	1
43,5	16858,19	1	89,5	16848,35	1
44,5	16858,12	1	90,5	16847,99	5
45,5	16858,04	1	91,5	16847,62	1
46,5	16857,96	0	92,5	16847,25	1
47,5	16857,87	–1	93,5	16846,87	0
48,5	16857,77	–2	94,5	16846,48	2
49,5	16857,67	–1	95,5	16846,09	–1
50,5	16857,56	0	95,5	16845,69	0
51,5	16857,44	–1	97,5	16845,29	1
52,5	16857,32	0	98,5	16844,88	–2
53,5	16857,19	0	99,5	16844,46	1
54,5	16857,05	0	100,5	16844,04	1
55,5	16856,91	0	101,5	16843,61	1
56,5	16856,76	0	102,5	16843,17	1

Окончание табл. 3

J''	P -ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$	J''	P -ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет $\times 10^{-2}$
3,5	16854,17	–4	48,5	16837,01	0
4,5	16853,92	–2	49,5	16836,48	0
5,5	16853,67	1	50,5	16835,93	–2
6,5	16853,42	1	51,5	16835,42	1
7,5	16853,15	1	52,5	16834,86	0
8,5	16852,88	0	53,5	16834,30	–1
9,5	16852,63	0	54,5	16833,74	–1
10,5	16852,34	0	55,5	16833,20	2
11,5	16852,08	–1	56,5	16832,61	0
12,5	16851,76	–1	57,5	16832,04	1
13,5	16851,46	1	58,5	16831,45	0
14,5	16851,16	0	59,5	16830,88	2
15,5	16850,83	2	60,5	16830,29	3
16,5	16850,52	0	61,5	16829,66	0
17,5	16850,22	–4	62,5	16829,03	–2
18,5	16849,89	0	63,5	16828,43	0
19,5	16849,54	–2	64,5	16827,81	0
20,5	16849,20	–1	65,5	16827,15	–3
21,5	16848,85	1	66,5	16826,54	–1
22,5	16848,49	1	67,5	16825,89	–1
23,5	16848,12	0	68,5	16825,26	0
24,15	16847,76	0	69,5	16824,63	3
25,5	16847,39	0	70,5	16824,01	6
26,5	16847,03	0	71,5	16823,26	–2
27,5	16846,64	–1	72,5	16822,59	–1
28,5	16846,23	0	73,5	16821,88	–4
29,5	16845,83	0	74,5	16821,24	0
30,5	16845,40	2	75,5	16820,55	0
31,5	16845,01	2	76,5	16819,84	–1
32,5	16844,61	1	77,5	16819,15	0
33,5	16844,16	1	78,5	16818,46	2
34,5	16843,72	–2	79,5	16817,70	–2
35,5	16843,26	1	80,5	16816,99	–1
36,5	16842,82	2	81,5	16816,25	–2
37,5	16842,37	0	82,5	16815,50	–3
38,5	16841,90	–1	83,5	16814,78	–1
39,5	16841,46	–3	84,5	16814,06	1
40,5	16841,03	–2	85,5	16813,37	7
41,5	16840,54	–2	86,5	16812,55	2
42,5	16840,06	–3	87,5	16811,77	0
43,5	16839,55	–1	–	–	–
44,5	16839,07	3	–	–	–
45,5	16838,55	2	–	–	–
46,5	16838,02	2	–	–	–
47,5	16837,53	0	–	–	–

и впервые определены вращательные постоянные для молекул HfCl, находящихся на колебательных уровнях с $v'' = 2$, $v'' = 3$, $v'' = 4$ и $v' = 2$, $v' = 3$. На основании этих данных рассчитано достоверное значение

коэффициента α_e . Впервые выявлена вращательная структура полос 16896,51 и 16858,54 см^{-1} , а также показано, что эти полосы обусловлены мультиплетной компонентой ${}^2\Delta_{5/2}-X^2\Delta_{5/2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Machara H. and Yamashita Y.Y. // Publ. Astron. Soc. Jpn. 1976. **28**. P.135
2. White N.M. and Wing R.F.// Astrophys. J. 1978. **222**. P. 209
3. Sauval A.J., Astron. Astrophys.// 1978. **63**. P. 295
4. Ram R.S., Bernath P.F., Wallace L. // Astrophys. J. Suppl. 1996. **107**. P. 443.
5. Ziurys L.M., Apponi A.J., Phillips.// Astrophys. J. 1994. **433**. P. 729.
6. Yerle R., //Astron. Astrophys. 1979. **73**. P. 346.
7. Lindgren B. and Olofsson G.// Astron. Astrophys. 1980. **84**. P. 300.
8. Carroll P.K., McCormack P., O'Connor S. // Astrophys. J. 1976. **208**. P. 903.
9. Ram R.S., Peers J.R.D., Teng Y., Adam A.G., Muntiau A., Bernath P.F., Davis S.P.// J. Mol. Spectrosc. 1997. **184**. P. 186.
10. Ram R.S., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 2005. **231**. P.165.
11. Ram R.S., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 1997. **186**. P.113.
12. Ram R.S., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 1999. **195** P. 299.
13. Imajio T., Wang D., Tanaka K., Tanaka T. // J. Mol. Spectrosc. 2000. **203**. P. 216.
14. Ram R.S., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 2004. **227**. P. 43.
15. Ram R.S., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 1997. **203**. P. 335.
16. Ram R.S., Bernath P.F. // J. Mol. Spectrosc. 1999. **196**. P. 235.
17. Ram R.S., Adam A.G., Sha W., Tsouli A., Lievin J., Bernath P.F. // J. Chem. Phys. 2001. **114**. P. 3977.
18. Adam A.G., Hopkins W.S., Tokaryk D.W. // J. Mol. Spectrosc. 2004. **225**. P. 1.
19. Кабанкова Н.Н., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1975. **16**. С. 232.
20. Moskvitina E.N., Stepanov P.I., Shakhovkin O.B. // Spectrosc. Lett. 1993. **20**. P. 1639.
21. Ram R.S., Adam A.G., Tsouli A., Lievin J., Bernath P.F.// J. Mol. Spectrosc. 2000. **202**. P. 116.
22. Степанов П.И., Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я., Свириденков Э.А., Савченко А.Н. // Вестн.Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. **38**(5). С. 442.
23. Herzberg, G. //The spectra and structures of simple free radicals: Cornell University Press, Ithaca and London, 1977.
24. Mulliken R.S. // Phys. Rev. 1030. **36**. P. 611.

Поступила в редакцию 04.06.13

INTRACAVITY LASER SPECTROSCOPY OF THE MOLECULE HFCL. ANALYSIS OF THE ROTATIONAL STRUCTURE OF THE NEW BANDS ${}^2\Delta-X^2\Delta$ OF THE ELECTRONIC TRANSITION.

E.N. Moskvitina, Yu.Ya. Kuzyakov

(Division of Laser Chemistry)

The electron absorption spectrum of the molecule HfCl in the 550–800 nm region by intracavity laser spectroscopy. HfCl molecules were prepared by impact of a pulsed electric discharge through a mixture of vapor and HfCl₄ and He. Cell with the gas mixture was placed in the cavity of the dye laser. The spectra were recorded with a diffraction spectrograph (resolved power 240000). The high sensitivity of the intracavity method allowed us to detect the new bands with resolved rotational structure in the HfCl spectrum. Rotational analyses of these bands were performed and the molecular constants were determined.

Key words: HfCl, intracavity laser spectroscopy, rotational analysis, molecular constants.

Сведения об авторах: Москвитина Евгения Николаевна – ст. науч. сотр. кафедры лазерной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (moskvitina@laser.chem.msu.ru); Кузяков Юрий Яковлевич – профессор кафедры лазерной химии химического факультета МГУ, докт.хим.наук (кузяков@laser.chem.msu.ru).