

УДК 535.338+621.373.826

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЫ WO. НОВОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ $^3\Pi$

Е.Н. Москвитина, Ю.Я. Кузяков*

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

Исследован электронный спектр поглощения молекулы монооксида вольфрама в области 550–800 нм методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии. Молекулы WO получены в импульсном электрическом разряде в парах гексакарбонила вольфрама. Регистрацию спектра проводили с помощью дифракционного спектрометра (разрешающая сила 240 000). Полосы в области 16400–15500 см^{-1} отнесены к компоненте $^3\Pi_0\text{-X}^3\Sigma^+$ электронного перехода $^3\Pi\text{-X}^3\Sigma^+$. Проведен анализ вращательной структуры полос 0-0 и 1-0, а также определены вращательные постоянные для основного $\text{X}^3\Sigma$ и возбужденного $^3\Pi_0$ электронных состояний: $B' = 0,385738 \text{ см}^{-1}$, $B'' = 0,415538 \text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: WO, монооксид вольфрама, внутрирезонаторная лазерная спектроскопия, вращательный анализ, молекулярные постоянные.

Эмиссионные спектры WO были впервые получены в 50-е годы XX в. [1–3]. Авторы работ [1, 2] выделили в спектре шесть систем полос в области 12900–24400 см^{-1} , однако вследствие низкой разрешающей силы спектрального прибора их структура не была проанализирована. В 1965 г. Вельтнер и Мак-Леод [4] наблюдали спектр WO изолированного в матрицах из Ag и Ne. Авторы [4] выделили семь систем полос, которые обозначили A, B, C, …, G. Спектр поглощения WO был исследован в работах [5–7]. В 1981 г. Самойлова и Ефремов [7] получили спектры WO в области 16000–31000 см^{-1} при фотолизе смеси паров гексакарбонила вольфрама с кислородом и аргоном. Наблюдаемые авторами электронные состояния были классифицированы аналогично работе [4]. Наблюдая ряд новых полос WO, они впервые провели вращательный анализ и получили молекулярные постоянные для основного X^0+ и возбужденных электронных состояний: D1, D0⁺, E0⁺, F0⁺, H0⁺. Электронные переходы A-X, B-X и C-X не анализировались из-за их малой интенсивности. Также были определены колебательные постоянные для основного состояния X^0+ (1068,2 см^{-1}) и значения $\Delta G'_{1/2}$ для состояний: D0⁺, D1, E0⁺, F0⁺, H0⁺. В работе Грина [8] был изучен инфракрасный спектр WO в матрицах из Ag и Kг и получена колебательная частота для основного состояния, которая согласовывалась со значением для газовой фазы [6].

В работах [9, 10] исследовались эмиссионные спектры WO в области 4000–35000 см^{-1} с использованием Фурье-спектрометра высокого

разрешения. Молекулы WO образовывались при возбуждении смеси паров WCl_6 и гелия в микро-волновом разряде. Был проведен вращательный анализ интенсивных полос систем A1-X0⁺, B1-X0⁺, C1-X0⁺, D1-X0⁺, E0⁺-X0⁺, F0⁺-X0⁺, которые также наблюдались в работах [4, 7, 9], и полос в области 4900, 7500 и 1100 см^{-1} . На основе вращательного анализа полос и расчетов *ab initio* сделано заключение, что состояние $^3\Sigma^+$ является основным. Полосы были отнесены к трем группам с разными нижними состояниями. Два нижних состояния были интерпретированы как спиновые компоненты с $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 1$ основного состояния $\text{X}^3\Sigma^+$.

В работе Кузякова с сотр. [11] исследовали спектр поглощения WO в области 15000–18000 см^{-1} методом внутрирезонаторной лазерной спектроскопии. Молекулы WO получали в разряде паров карбонила вольфрама $\text{W}(\text{CO})_6$ с аргоном. В спектре WO зарегистрировано 27 кантов полос (из них 21 впервые), большинство из которых отнесено к системам A и B. Получены колебательные постоянные ω_e и $\omega_e x_e$ для состояний A, B и C. Впервые был проведен вращательный анализ полос 0-0 и 0-1 систем A-X и B-X. Анализ системы A-X показал, что отнесение полос 17172,32 и 16114,91 см^{-1} к переходам 3-0 и 3-1, сделанное в работах [4, 7], было ошибочным из-за аномальных изотопических эффектов. Эти полосы были интерпретированы как 0-0 и 0-1. Наряду с системами A-X, B-X и C-X в [11] впервые наблюдали полосу 15499,38 см^{-1} с хорошо разрешенной вращательной структурой, предва-

рительный анализ которой был проведен, но тип перехода не был установлен.

В настоящей работе мы представляем исследование электронного спектра WO в области 15000–17000 см^{-1} с использованием метода внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС), в результате которого было обнаружено новое электронное состояние $^3\Pi$.

Экспериментальная часть

Электронный спектр поглощения WO исследован в области 550–800 нм с помощью внутрирезонаторного лазерного метода. Экспериментальная установка, используемая в настоящей работе, была подробно описана в наших предыдущих публикациях [12, 13]. В данной статье приведено только краткое описание экспериментальных условий получения спектра WO. Порошок гексакарбонила вольфрама ($\text{W}(\text{CO})_6$) с естественным содержанием изотопов вольфрама ($^{180}\text{W}(0,135\%)$, $^{182}\text{W}(26,4\%)$, $^{183}\text{W}(14,4\%)$, $^{184}\text{W}(30,64\%)$ и $^{186}\text{W}(28,41\%)$) в лодочке из кварца помещали в нагреваемую разрядную трубку. Молекулы WO образовывались в парах гексакарбонила с аргоном в плазме импульсного высоковольтного электрического разряда (0,5 мкФ, 10 кВ). Оптимальное давление газовой смеси составляло 1–2 мм рт. ст. Для регистрации спектра использовали дифракционный спектрограф с разрешающей способностью 240 000 и обратной линейной дисперсией 0,1 нм/мм. В качестве стандартов длин волн использовали лампу с Fe-полым катодом. Положение линий спектра железа аппроксимировали полиномом третьей степени со стандартным отклонением не более 0,01 Å. Точность определения положения изолированных линий вращательной структуры 0,02 см^{-1} . Для получения спектра молекулы WO, пригодного для проведения колебательного и вращательного анализа полос, была изучена зависимость интенсивности спектра WO от концентрации и задержки между высоковольтным разрядом в реакторе и импульсом лазерной генерации. Оптимальные задержки, которые давали возможность регистрировать мало интенсивные линии вращательной структуры в молекулярном спектре WO, составляли ~50–60 мкс.

Длительность импульса генерации составляла 10 мкс, что соответствовало длине поглощающего слоя 1 км. Задержку начала импульса генерации относительно начала импульса тока через разрядную трубку варьировали в пределах 0–400 мкс.

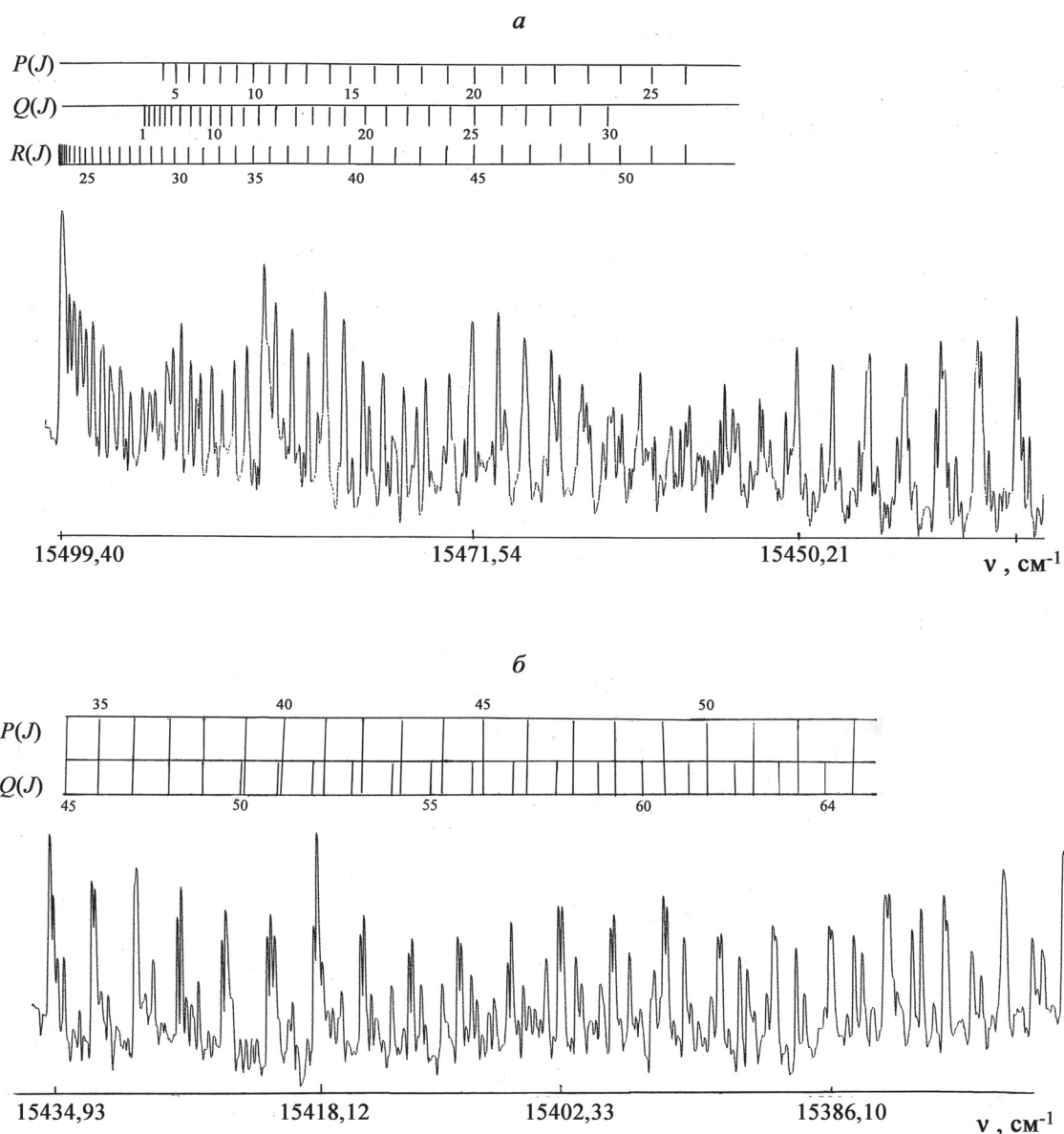
Весь исследуемый диапазон длин волн перекрывался набором красителей: родамины, кре-

зил-виолет, оксазин-17, ЛК-678 и их смесей в изопропиловом спирте. Ширина генерации одного красителя составляла 10–20 нм.

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения молекулы WO исследован в области 15000–18000 см^{-1} . Наряду с интенсивными полосами систем А-Х и В-Х в этой области были получены полосы 15499 и 16410 см^{-1} , которые авторы [10] отнесли к переходам 0-0 и 1-0 с возбужденной компоненты основного состояния с $\Omega = 1$. Эта интерпретация представляется нам не достаточно обоснованной, поскольку основным аргументом в пользу такого отнесения являлось отсутствие этих полос в спектрах криогенной матричной изоляции [8]. Однако следует отметить, что полоса 16410 см^{-1} наблюдалась авторами [7] в спектрах поглощения при фотоллизе паров гексакарбонила вольфрама, а полоса 15499 см^{-1} наряду с системами А-Х, В-Х и С-Х получена нами [11] в спектре поглощения в газовой фазе, что авторы [10] не приняли во внимание. Вращательные постоянные, полученные в [10] для компоненты основного состояния $\Omega = 1$, совпадают в пределах точности с величиной для нижнего значения ($\Omega = 0$). Утверждение авторов, что при расположении уровней энергии в компонентах $\Omega = 0$ и $\Omega = 1$ состояния $X^3\Sigma$ различаются, не выдерживает критики, так как при расчетах они не учитывали точности положения вращательных линий.

Новый вращательный анализ полос 15499 и 16410 см^{-1} мы провели по спектрам поглощения, полученным с использованием гексакарбонила вольфрама, обогащенного на 97% по ^{186}W . Полосы имеют красное оттенение и хорошо разрешенную вращательную структуру. Выделение линий вращательной структуры к R-, P- и Q-ветвям проведено с помощью метода Лумиса–Вуда [12]. В полосе 15499 см^{-1} , как и авторы [10], мы наблюдали локальное возмущение в области квантового числа $J \approx 30$, связанное, вероятно, с уровнем $v' = 0$ возбужденного состояния. Наиболее интенсивной ветвью в спектре является Q-ветвь. С увеличением значения вращательного квантового числа J в спектрах наблюдали восстановление регулярного хода ветвей вплоть до значений $J > 60$. На рисунке приведены микрофотограммы части 0-0-полосы спектра молекулы WO в области 15499–15370 см^{-1} . Наличие Q-ветви в наблюдаемых полосах можно объяснить весьма малым расщеплением между компонентами с $\Omega = 0$ и $\Omega = 1$ состояния $X^3\Sigma$. Это подтверждается присутствием в спектрах поглощения



Микрофотограмма части 0-0 полосы спектра молекулы WO в области: *а* – 15499,00–15440,00 см^{-1} , *б* – 15434,90–15370,00 см^{-1} . Показано λ -удвоение в ветви Q

переходов как с *Q*-, *P*- и *R*- ветвями, так и с *R*- и *P*-ветвями [7, 11].

Следует отметить, что авторы [10] смогли измерить в полосе 15499 см^{-1} 9 линий *R*-ветви, 30 линий *Q*-ветви и не наблюдали линий *P*-ветви из-за их малой интенсивности. Во вращательной структуре полосы 16410 см^{-1} отсутствуют возмущения, в ветвях *R*, *Q* и *P* наблюдаются вращательные линии со значениями $J > 60$. Полученные в нашей работе значения волновых чисел линий совпадают с величинами, полученными в работе [10].

При проведении анализа вращательной структуры предполагалось, что для молекулы WO имеет место случай связи «с» по Гунду с достаточным большим мультиплетным расщеплением. Мы

предположили, что полосы 15499 и 16410 см^{-1} на основе практически постоянного λ -удвоения можно интерпретировать как полосы перехода ${}^3\Pi_0\text{-}{}^3\Sigma^+$. Согласно теории [14], компонента ${}^3\Pi_0$ состояния ${}^3\Pi$ имеет большое λ -удвоение в противоположность компонентам ${}^3\Pi_1$ и ${}^3\Pi_2$, в которых оно отсутствует. Возможно, состояния A и B являются переходами на эти компоненты. В этом случае мультиплетное расщепление между компонентами ${}^3\Pi_1$ и ${}^3\Pi_2$ составляет 77 см^{-1} , а компонента ${}^3\Pi_0$ отстоит на 1665 см^{-1} . Несимметричное расщепление между компонентами мультиплетных полос характерно для молекул, содержащих в своем составе переходные металлы с открытыми d-оболочками [15]. При проведении вращательного анализа полос 0-0 и 1-0

Т а б л и ц а 1

Наблюдаемое положение вращательных линий (см^{-1}) в полосе 0-0-перехода ${}^3\Pi_0-X^3\Sigma_0$ молекулы WO

J''	R-ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет	J''	R-ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет
1	2	3	4	5	6
R-ветвь					
1	15494,75	1	38	15481,51	6
2	15495,43	1	39	15480,02	6
3	15496,07	0	40	15478,47	4
4	15496,67	1	41	15476,86	4
5	15497,23	-1	42	15475,17	1
6	15497,69	0	43	15473,45	0
7	15498,14	0	44	15471,68	1
8	15498,48	1	45	15469,83	0
9	15498,76	-1	46	15467,92	-1
10	15499,03	3	47	15465,96	-2
11	15499,18	1	48	15463,93	-3
12	15499,34	4	49	15461,85	-1
13	15499,40	-1	50	15459,72	-2
16	15499,22	3	51	15457,52	-4
17	15499,04	3	52	15455,24	-1
18	15498,76	3	53	15452,93	-3
19	15498,48	-1	54	15450,52	-2
20	15498,12	-4	55	15448,08	-1
21	15497,71	3	56	15445,53	10
22	15497,25	1	57	15442,86	1
23	15496,71	4	58	15440,29	3
24	15496,11	-4	59	-	-
25	15495,46	6	60	15434,83	0
26	15494,75	-5	61	15432,14	10
27	15493,97	8	62	15429,26	8
28	15493,14	5	63	15426,28	2
29	15492,26	3	64	15423,21	7
30	15491,29	6	65	-	-
31	15490,27	6	66	15417,18	3

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
32	15489,22	7	67	15413,95	4
33	15488,07	3	68	–	–
34	15486,87	7	69	15407,56	4
35	15485,62	–1	70	15400,73	–3
36	15484,31	5	71	15397,34	2
37	15482,94	6	–	–	–

***P*-ветвь**

<i>J</i> ''	<i>P</i> -ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет	<i>J</i> ''	<i>P</i> -ветвь (наблюдение)	Наблюдение– расчет
3	15492,25	1	36	15429,35	–8
4	15491,29	1	37	15426,63	9
5	15490,27	1	38	15423,59	5
6	15489,22	2	39	15420,66	15
7	15488,09	2	40	15417,49	7
8	15486,86	–3	41	15414,36	10
9	15485,64	0	42	15411,18	13
10	15484,34	2	43	15407,86	8
11	15482,95	0	44	15404,52	7
12	15481,52	–2	45	15401,15	9
13	15480,04	–1	46	15397,64	3
14	15478,49	–1	47	15394,13	2
15	15476,90	0	48	15390,53	4
16	15475,21	–2	49	15386,89	–3
17	15473,43	–7	50	15383,21	–2
18	15471,72	0	51	15379,43	3
19	15469,84	–4	52	15375,63	4
20	15467,95	–2	53	15371,68	–4
21	15466,02	1	54	15367,80	1
22	15463,98	–1	55	15363,79	0
23	15461,88	–3	56	15359,79	4
24	15459,74	–2	57	15353,64	0

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6
25	15457,52	-3	58	15351,48	1
26	15455,27	-3	59	15347,25	1
28	15450,56	0	61	15338,58	-3
29	15448,19	3	62	15334,20	0
30	15445,77	-3	63	15329,71	-3
31	15443,13	3	64	15325,11	10
32	15440,42	-6	-	-	-
33	15437,76	-4	-	-	-
34	15435,17	-9	-	-	-

Q-ветвь

J''	Q-ветвь (наблюдение)	Наблюдение- расчет	J''	Q-ветвь (наблюдение)	Наблюдение- расчет
3	15493,81	2	40	15447,47	-1
4	15493,62	2	41	15445,06	-4
5	15493,38	2	42	15442,64	-2
6	15493,09	2	43	15440,15	1
7	15492,73	1	44	15437,60	0
8	15492,31	2	45	15434,93	-5
9	15491,84	2	46	15432,30	1
10	15491,26	-2	47	15429,55	-1
11	15490,67	-1	48	15426,76	1
12	15490,04	1	49	15424,07	6
13	15489,31	0	50	15420,99	0
14	15488,55	1	51	15418,02	1
15	15487,70	-1	52	15415,03	6
16	15486,83	2	53	15412,03	14
17	15485,88	2	54	15408,75	3
18	15484,84	3	55	15405,57	6
19	15483,77	0	56	15402,29	5
20	15482,64	1	57	15399,03	10
21	15481,45	0	58	15395,51	0
22	15480,21	2	59	15392,09	3

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
23	15478,91	3	60	15388,57	2
24	15477,53	2	61	15385,02	4
25	15476,12	4	62	15381,32	3
26	15474,66	7	63	15377,64	-2
27	15473,08	4	64	15373,94	4
28	15471,46	3	65	15370,13	3
29	15469,81	4	66	15366,25	2
30	15468,06	2	67	15362,34	3
31	15466,34	9	68	15358,33	1
32	15464,49	8	69	15354,31	4
33	15462,52	2	70	15350,22	5
34	15460,45	-8	71	15346,09	8
35	15458,41	-10	72	15341,87	10
36	15456,50	8	73	15337,58	8
37	15454,42	14	74	15333,23	5
38	15452,01	-7	75	15328,77	1
39	15449,81	0	76	15324,37	7

Примечание: ошибки между наблюдаемыми и рассчитанными значениями в 10^{-2} см^{-1} .

использовались известные из [14] комбинационные разности для верхнего и нижнего электронных состояний:

$$\begin{aligned} \Delta_2 F'(J) &= R(J) - P(J) \\ \text{и } \Delta_2 F''(J) &= R(J-1) - P(J+1), \\ \Delta F'(J) &= R(J) - Q(J) \\ \text{и } \Delta F''(J) &= Q(J) - P(J+1). \end{aligned}$$

Учитывая условие равенства комбинационных соотношений для полос, относящихся к одинаковым колебательным состояниям, была установлена правильная нумерация по квантовому числу J . Молекулярные постоянные ВО были рассчитаны методом наименьших квадратов из набора комбинационных разностей $\Delta_2 F'(J)$ и $\Delta_2 F''(J)$ по соотношению:

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

справедливому для электронного состояния, относящегося к случаю связи «а-с» по Гунду [14]:

$$F_v(J) = T_v + B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 \pm 1/2 q_v J(J+1)$$

Таблица 2

Молекулярные постоянные (см^{-1}) для состояний $X^3\Sigma_0$ и $^3\Pi_0$ молекулы ВО

Постоянная	$X^3\Sigma$	$^3\Pi_0$
T_0	0	15499,34(2)
B_0	0,415537(12)	0,38573(12)
$D_e \times 10^8$	2,48(15)	2,42(15)
$r_e \text{ \AA}$	1,6563(12)	1,7189(12)
$\Delta G_{1/2}$	1068,2(0,15)	911,2(0,15)
$q \times 10^3$	—	0,167(7)

Примечание: цифры, приведенные в скобках, являются среднеквадратичными ошибками определения молекулярных постоянных, приведенных в таблице.

В табл. 1 приведены значения волновых чисел вращательных линий R -, P - и Q -ветвей перехода $^3\Pi_0-X^3\Sigma^+$. В табл. 2 приведены полученные молекулярные постоянные ВО.

Таким образом, электронный спектр ВО исследован в области $15000-18000 \text{ см}^{-1}$ методом

внутрирезонаторной лазерной спектроскопии. Благодаря высокой чувствительности используемого метода получены ЭКВ-спектры полос 15499 и 16410 см^{-1} с высокими значениями

вращательного квантового числа J . Определены вращательные постоянные основного и возбужденного электронных состояний. Наблюдаемые полосы отнесены к переходу ${}^3\Pi_0-X{}^3\Sigma_0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gatterer A., Krishnamurthy S.G. // Nature, 1952. Vol. 169. P. 543.
2. Vittalacher V., Krishnamurthy S.G. // Current Sci. 1954. (India). Vol. 23. P. 357.
3. Gatterer A., Junkes J., Salpeter E.V., Rosen B. // Molecular Spectra of Metallic Oxides. Vatican, 1957. P. 80
4. Weltner W., McLeod D. // J. Mol. Spectroscopy. 1965. Vol. 17. P. 276.
5. Самойлова А.Н., Ефремов Ю.М., Журавлев Д.А., Гурвич Л.В. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. С. 229.
6. Efremov Yu.M., Gurvich L.V., Savchenko A.N., Sviridenkov E.A. // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 61. P. 179.
7. Samoilova A.N., Efremov Yu.M., Gurvich L.V. // J. Mol. Spectroscopy, 1981. Vol. 86. P. 1.
8. Green D.W., Ervin K.M. // J. Mol. Spectroscopy. 1981. Vol. 89. P. 145.
9. Ram R.S., Lievin J., Hirao G. Li, T., Bernath P.F. // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 343. P. 437.
10. Ram R. S., Lievin J., Bernath P. F. // J. Mol. Spectroscopy. 2009. Vol. 256. P. 216.
11. Kuzyakov Yu.Ya., Moskvitina E.N., Filippova E.N. // Spectroscopy Lett. 1997. Vol. 30. N 6. P. 1057.
12. Москвитина Е.Н., Кузяков Ю.Я. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55. С. 43.
13. Kuzyakov Yu.Ya., Moskvitina E.N. // Intracavity spectroscopy of simple molecules. SPIE-1001-119. The International Society for Optical Engineering. 1997. P. 71.
14. Herzberg, G. // The spectra and structures of simple free radicals. Ithaca, London, 1977.
15. Cao J., Balfour W.J., Qian C.X.W. // J. Phys. Chem. 1997. A101. P. 6741.

Поступила в редакцию 10.10.15.

ELECTRONIC SPECTRA OF MOLECULE WO. NEW ELECTRONIC STATE ${}^3\Pi$

E.N. Moskvitina, Yu.Ya. Kuzyakov*

(Division of Laser Chemistry; *e-mail: kuzyakov@laser.chem.msu.ru)

The electron absorption spectrum of the molecule WO in the 550–800 nm regions by intracavity laser spectroscopy. WO molecules were prepared by impact of a pulsed electric discharge through a mixture of vapor hexacarbonyl of tungsten. These spectra were recorded with a diffraction spectrograph (resolved power 240000). Bands in the 550–800 nm region were assigned to the component of ${}^3\Pi_0-{}^3\Sigma_0$ electronic transition ${}^3\Pi-\Sigma^+$. The rotational analyses of these bands 0-0 and 1-0 were performed and the molecular constants of their ground $X0^+$ and excited states ${}^3\Pi_0$ were determined.

Key words: WO, 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 (kuzyakov@laser.chem.msu.ru).