УДК 535.338.42

ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ КОНТУРЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

М. Р. Алиев

Проведен теоретический анализ неразрешенных контуров вращательной структуры колебательных полос в спектрах комбинационного рассеяния молекул типа сферического волчка с учетом кориолисового взаимодействия. Получены формулы для интервалов между ветвями полосы и относительных интенсивностей ветвей. Результаты применены к анализу спектров комбинационного рассеяния молекулы CF_4 и некоторых гексафторидов.

Разрешение вращательной структуры колебательных полос достигается, как правило, в спектрах легких молекул, а в спектрах тяжелых молекул или в спектрах легких молекул при невысоком разрешении наблюдаются лишь неразрешенные вращательные контуры полос. Теоретическому анализу контуров полос инфракрасных спектров поглощения посвящены работы [1-5], а в пионерской работе Плачека и Теллера [6] рассмотрены контуры полос в спектрах комбинационного рассеяния молекул типа сферического и симметричного волчка без учета кориолисового взаимодействия. Недавно появилась работа Масри и Флетчера [7], в которой выполнен численный расчет интервала между максимумами P- и R-ветвей полос трижды вырожденных колебаний молекул типа сферического волчка с учетом кориолисового взаимодействия первого порядка для отдельных значений кориолисовой постоянной ζ.

В настоящей работе выполнен общий анализ структуры контура полос трижды вырожденных колебаний молекул типа сферического волчка с учетом кориолисового взаимодействия и получены явные выражения для интервалов между ветвями и относительных интенсивностей ветвей. Результаты применены к анализу спектров комбинационного рассеяния молекулы CF_4 и ряда гексафторидов.

Полосы трижды вырожденных колебаний молекул типа сферического волчка состоят из 5 ветвей O $(\Delta J=-2)$, P $(\Delta J=-1)$, Q $(\Delta J=0)$, R $(\Delta J=+1)$ и S $(\Delta J=+2)$, каждая из которых состоит из трех подветвей (например S^+, S^0, S^-) в соответствии с трехкратным кориолисовым расщеплением возбужденного колебательного уровня. В отличие от инфракрасного спектра, где несмотря на трехкратное расщепление возбужденного уровня разрешены только три ветви P^-, Q^0 и R^+, в спектре комбинационного рассеяния разрешены все 15 подветвей. В зависимости от значений постоянных B и ζ отдельные подветви могут перекрываться или же могут появляться в виде отдельных максимумов. Частоты отдельных вращательных линий подветвей определяются по приближенным формулам

$$\left.\begin{aligned}
&\nu(O^\pm)=\nu_0-2B(2\mp\zeta)J, \quad \nu(O^0)=\nu_0-4BJ,\\
&\nu(S^\pm)=\nu_0+2B(2\pm\zeta)J, \quad \nu(S^0)=\nu_0+4BJ,\\
&\nu(P^\pm)=\nu_0-2B(1\mp\zeta)J, \quad \nu(P^0)=\nu_0-2BJ,\\
&\nu(R^\pm)=\nu_0+2B(1\pm\zeta)J, \quad \nu(R^0)=\nu_0+2BJ,\\
&\nu(Q^\pm)=\nu_0\pm 2BJ, \quad \nu(Q^0)=\nu_0
\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

(J — вращательное квантовое число, ν_0 — частота чисто колебательного перехода), которые получаются из формул для энергии уровней сферического волчка [8, 9] с учетом правил отбора $\Delta J = \pm 2, \pm 1, 0$. В этих формулах учтено только кориолисовое взаимодействие первого порядка. Кроме того, так как максимумы неразрешенных ветвей, как правило, соответствуют высоким значениям J (особенно для тяжелых молекул), комбинации типа $J+n$ (n — малое число по сравнению с J) заменены на J. В этом же приближении интенсивности отдельных линий ветвей с точностью до постоянного множителя, характеризующего данную полосу, определяются формулой

$$I(J) = CJ^2 \exp(-BJ^2/kT), \tag{2}$$

где $C=60$ (S^+, O^-), 20 (S^0, O^0), 4 (S^-, O^+), 40 (R^+, P^-), 32 (R^0, P^0), 12 (R^-, P^+), 24 ($Q^\pm$) и 36 (Q^0), которая получается из формулы Плачека и Теллера [6, 14] для симметричного волчка путем суммирования по квантовому числу проекции полного углового момента на одну из осей молекулы (K) и замены всех комбинаций типа $2J+n$ (n — малое число) на $2J$. Рассматривая J как непрерывно меняющуюся величину, продифференцировав $I(J)$ по J, определив значение J, соответствующее максимуму $I(J)$ $[J_{\max}=(kT/B)^{1/2}]$ и подставив $J_{\max}$ в (1), получим следующие выражения для частотных интервалов $\Delta\nu$ между ветвью Q^0 и максимумами остальных ветвей:

$$\left.\begin{array}{ll}
\Delta\nu(O^\pm) = -2(BkT)^{1/2}(2 \pm \zeta), & \Delta\nu(O^0) = -4(BkT)^{1/2}, \\
\Delta\nu(S^\pm) = +2(BkT)^{1/2}(2 \pm \zeta), & \Delta\nu(S^0) = +4(BkT)^{1/2}, \\
\Delta\nu(P^\pm) = -2(BkT)^{1/2}(1 \mp \zeta), & \Delta\nu(P^0) = -2(BkT)^{1/2}, \\
\Delta\nu(R^\pm) = +2(BkT)^{1/2}(1 \pm \zeta), & \Delta\nu(R^0) = +2(BkT)^{1/2}, \\
\Delta\nu(Q^\pm) = \pm 2(BkT)^{1/2}, & \Delta\nu(Q^0) = 0
\end{array}\right\} \tag{3}$$

Из этих формул видно, что при $\zeta=0$ компоненты $+, 0, -$ для всех ветвей совпадают и полоса состоит из 5 ветвей O, P, Q, R, S. Полоса состоит из 7 ветвей при $\zeta=\pm 1$. Действительно, при $\zeta=+1$, совпадают ветви Q^0 с P^+ и R^-, Q^- с P^0 и O^+, Q^+ с R^0 и S^-, P^- с O^0 и R^+ с S^0, а при $\zeta=-1$ — Q^0 с P^- и R^+, Q^- с R^0 и S^+, Q^+ с P^0 и O^-, P^+ с O^0 и R^- с S^0. Частичное совпадение ветвей имеет место и при $\zeta=\pm 0.5$. В этих случаях совпадают Q^+ с R^-, Q^- с P^+, P^- с O^+ и R^+ с S^- (при $\zeta=+0.5$) и Q^- с R^+, R^- с S^+, Q^+ с P^- и P^+ с O^- (при $\zeta=-0.5$) и полоса состоит из 11 ветвей.

Для получения относительных интенсивностей ветвей в максимумах примем еще одно допущение [1, 4], согласно которому наблюдаемый контур является отношением $I(\nu)$ к частотному интервалу между двумя соседними линиями вблизи ν. Тогда опуская численные множители и множители, содержащие kT и B и одинаковые для всей полосы, из формул (1) и (2) получим следующие формулы для относительных интенсивностей ветвей в максимумах:

$$\left.\begin{array}{c}
\alpha(Q^\pm) = 24/|\zeta|, \quad \alpha(P^+) = \alpha(R^-) = 12/(1-\zeta), \\
\alpha(P^-) = \alpha(R^+) = 40/(1+\zeta), \quad \alpha(P^0) = \alpha(R^0) = 32, \\
\alpha(O^+) = \alpha(S^-) = 4/(2-\zeta), \quad \alpha(O^-) = \alpha(S^+) = 60/(2+\zeta), \\
\alpha(O^0) = \alpha(S^0) = 20.
\end{array}\right\} \tag{4}$$

Так как постоянные ζ могут иметь значения только в пределах от -1 до 1, вкладом ветвей O^+ и S^- в общий контур можно пренебречь. Из формул (4) видно также, что при $\zeta=1$ $\alpha(P^+)$ и $\alpha(R^-)$, а при $\zeta=-1$ $\alpha(P^-)$ и $\alpha(R^+)$ обращаются в бесконечность. Это связано с приближением, согласно которому получены $\alpha(\nu)$. На самом деле если, например, $\zeta=1$, то все линии ветвей P^+ и R^- имеют одинаковую частоту и для получения $\alpha(\nu)$ достаточно просуммировать интенсивности всех линий.

Применим формулы (3) и (4) к спектрам комбинационного рассеяния молекулы CF_4 и некоторых гексафторидов. Контур полосы ν_4 CF_4 ($\nu=$

$=631$ см$^{-1}$) состоит из трех максимумов [10], причем интервал между боковыми максимумами равен $\Delta=14$ см$^{-1}$. Подставив значения $B=0.19$ см$^{-1}$ [7] и $\zeta_4=-0.35$ [4] в (3), получаем $\Delta(R^+, P^-)=16$ см$^{-1}$, $\Delta(R^-, P^+)=17$см$^{-1}$ и $\Delta(Q^+, Q^-)=9$ см$^{-1}$, а значения всех остальных $\Delta(i, j)$ выше 20 см$^{-1}$. Оценка интенсивностей по формулам (4) показывает, что боковые максимумы этой полосы образованы из ветвей R^+ и Q^- с высокочастотной стороны Q^0-ветви и из ветвей P^- и Q^+ с низкочастотной стороны Q^0-ветви, причем положения этих максимумов очень близки к положениям максимумов ветвей R^+ и P^-. Полоса ν_3 имеет более сложную структуру. Она состоит из центральной узкой ветви при 1283 см$^{-1}$ и из шести боковых максимумов [10]. Пара максимумов при 1273 и 1294 см$^{-1}$ авторами работ [10, 7] отнесена $O+P$- и $R+S$-ветвям, а остальные максимумы к конкретным ветвям не отнесены. Так как $\varsigma_3=0.84$ [4], из формул (3) получаем $\Delta(Q^+, Q^-)=21$, $\Delta(R^+, P^-)=46$, $\Delta(R^-, P^+)=4$, $\Delta(R^0, P^0)=25$, $\Delta(S^-, O^+)=$ $=30$, $\Delta(S^+, O^-)=72$ и $\Delta(S^0, O^0)=50$ см$^{-1}$. Следовательно, эта полоса практически должна состоять из 7 ветвей, как и в случае $\varsigma=+1$. Кроме того, оценка интенсивностей показывает, что отношение интенсивностей составных ветвей $Q^0R^-P^+$, $S^-Q^+R^0$, S^0R^+ и S^+ приблизительно равно $100:60:5\,0:30$, т. е. эти максимумы, вообще говоря, могут появляться раздельно. Таким образом, есть основание считать, что центральный максимум полосы ν_3 относится к составной ветви $Q^0R^-P^+$, а высокочастотные компоненты при 1294, 1314 и 1324 см$^-$ относятся к ветвям $O^+S^-R^0$, S^0R^+ и S^+ соответственно, причем положения максимумов близки к положениям максимумов ветвей Q^+, S^0 и S^+. Хотя частоты низкочастотных максимумов также близки к нашим оценкам, однако они перекрываются с полосой $2\nu_4$, и поэтому их отнесение ненадежно.

Вследствие октаэдрической симметрии гексафторидов (SF_6, WF_6 и т. д.) в спектрах комбинационного рассеяния этих молекул активно лишь одно трижды вырожденное колебание ν_5 типа симметрии F_{2g}, для которого кориолисовая постоянная ς_5 равна -0.5 и независима от молекулы [11]. Поэтому следует ожидать, что форма контура этой полосы для всех молекул этого типа будет одинаковой, а полоса будет состоять из 11 ветвей O^+, O^0, O^-P^+, P^0, P^-Q^+, Q^0, R^+Q^-, R^0, S^+R^-, S^0 и S^-, причем интервалы между ветвями зависят только от вращательной постоянной. Кроме того, согласно формулам (4), отношение интенсивностей этих ветвей равно $\alpha(O^+):\alpha(O^0):\alpha(O^-P^+):\alpha(P^0):\alpha(P^-Q^+):\alpha(Q^0)=1:20:$ $:48:32:32:36$, а из формул (4) для Δ получаем $\Delta(Q^+, Q^-)=$ $=\Delta(R^+, P^-)=9$ см$^{-1}$ и $\Delta>15$ см$^{-1}$ для остальных ветвей. Расчет в работе [7] также дает значение около 10 см$^{-1}$ для интервала между боковыми максимумами. Вследствие малости Δ и достаточно равномерного распределения интенсивности между 7 центральными ветвями отдельные ветви могут не разрешаться. Это заключение подтверждается экспериментальными данными по спектрам комбинационного рассеяния молекул SF_6 [12], WF_6, ReF_6, OsF_6 и IrF_6 [13]. Для всех этих молекул наблюдается одна

Вычисленные по формуле (5) и измеренные ширины полосы ν_5 гексафторидов *

Молекула	δ, см$^{-1}$		B, см$^{-1}$	kT, см$^{-1}$
	оценка по формуле (5)	эксперимент		
SF_6	35	34	0.09	210
WF_6	32	33	0.07	225
OsF_6	35	39	0.07	260
IrF_6	34	44	0.07	255
ReF_6	33	46	0.06	245

* Экспериментальное значение δ для SF_6 взято из работы [12], а для остальных молекул из работы [13]. Значения B вычислены из приближенных длин связей X—F, приведенных в монографии [15]. S. L. Cyvin. Molecular vibrations and Mean-Square amplitudes, Amsterdam, 1968 (русский перевод в печати).

широкая полоса ν_5 с неразрешенной структурой контура. Наблюдаемые ширины этих полос по порядку величины согласуются с оцененными по формуле (см. таблицу)

$$\delta \simeq 8\,(BkT)^{1/2}. \qquad (5)$$

В заключение отметим, что данные по распределению интенсивности в полосе и по интервалам между ветвями в спектрах комбинационного рассеяния, так же как и в инфракрасных спектрах, могут быть использованы для оценки постоянных ζ. Однако эта информация представляет ценность только для тетраэдрических молекул.

Литература

[1] S. L. Gerhard, D. M. Dennison, Phys., Rev., *43*, 197, 1933.
[2] E. Teller, Handbuch u. Jahrb. chem. Phys., *9*, 43, 1934.
[3] R. M. Badger, L. R. Zumwalt. J. Chem. Phys., *6*, 711, 1938.
[4] W. F. Edgell, R. E. Moynihan. J. Chem. Phys., *27*, 155, 1957.
[5] W. F. Edgell, R. E. Moynihan. J. Chem. Phys., *45*, 1205, 1966.
[6] G. Placzek, E. Teller. Z. Physik, *81*, 209, 1931.
[7] F. N. Masri, W. F. Fletcher. J. Chem. Phys., *52*, 5759, 1970.
[8] H. A. Jahn. Proc. Roy. Soc., *A168*, 469, 1938.
[9] K. T. Hecht, J. Molec. Spectr., *5*, 355, 1960.
[10] B. Monostori, A. Weber. J. Chem. Phys., *33*, 1867, 1960.
[11] R. S. McDowell. J. Chem. Phys., *43*, 319, 1965.
[12] C. W. Gullikson, J. R. Nielsen, A. T. Stair. J. Molec. Spectr., *1*, 151, 1957.
[13] H. H. Claassen, H. Selig. Israel J. Chem., *7*, 499, 1969.
[14] Г. Плачек. Релеевское рассеяние и Раман эффект. Харьков, 1935.
[15] S. J. Cyvin. Molecular vibrations and Mean-Square amplitudes. Amsterdam, 1968.

Поступило в редакцию 28 октября 1970.