

# ПРАВИЛА СУММ ДЛЯ КВАДРАТОВ ЧАСТОТ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ ГАЛОИДОБЕНЗОЛОВ

Ю. С. Коростелев, Н. А. Коростелева и Л. М. Свердлов

В работах [1-3] были выведены правила сумм для квадратов частот и частот колебаний систем изотопозамещенных молекул и парафиновых углеводородов.

В данной работе показывается, что аналогичные приближенные правила сумм справедливы и для галоидозамещенных бензола. Рассмотрим ряд галоидозамещенных молекул бензола  $C_6H_{6-n}X_n$  ( $X=F, Cl, Br, J, n=1-6$ ). Все молекулы этого ряда в координатах симметрии характеризуются 21 плоским колебанием и 9 неплоскими колебаниями.

Рассматриваемый ряд молекул разделим на две совокупности (I и II) такие, что в каждой совокупности имеется по одинаковому числу атомов водорода и галоида. Для каждой молекулы данных совокупностей составим вековые уравнения в координатах симметрии, определяющие квадраты частот нормальных колебаний.

$$|D_{ij} - \delta_{ij}\lambda| = 0 \quad (\lambda = \nu^2, \quad i, j = 1, 2 \dots s), \quad (1)$$

где  $D_{ij} = \sum_r A_{ir}K_{rj}$  — коэффициенты полного взаимодействия. Суммы диагональных элементов вековых уравнений для I и II совокупностей можно выразить в виде

$$\sum_i D_{ii}^{(I)} = \sum_{ij} A_{ij}^{(I)} K_{ji}^{(I)}, \quad (2)$$

$$\sum_i D_{ii}^{(II)} = \sum_{ij} A_{ij}^{(II)} K_{ji}^{(II)}. \quad (3)$$

где  $A_{ij}^{(I)}, A_{ij}^{(II)}, K_{ji}^{(I)}, K_{ji}^{(II)}$  — кинематические и силовые коэффициенты для I и II совокупностей соответственно.

Геометрические параметры аналогичных структурных групп галоидобензолов меняются незначительно при переходе от одной молекулы к другой. Расчеты частот нормальных колебаний галоидобензолов показали, что однотипные силовые постоянные в ряду  $C_6H_{6-n}X_n$  для данного типа галоида меняются в небольших пределах. С учетом этого условия можно принять, что

$$\sum_{ij} A_{ij}^{(I)} K_{ji}^{(I)} \approx \sum_{ij} A_{ij}^{(II)} K_{ji}^{(II)}. \quad (4)$$

Из выражений (2)–(4) следует, что

$$\sum_i D_{ii}^{(I)} \approx \sum_i D_{ii}^{(II)}. \quad (5)$$

Принимая во внимание, что сумма диагональных элементов векового уравнения (1) равна сумме квадратов частот нормальных колебаний, получим

$$\sum_i \nu_i^2 (I) \approx \sum_i \nu_i^2 (II). \quad (6)$$

Соотношение (6) назовем правилом сумм для квадратов частот колебаний галоидобензолов. Его можно сформулировать следующим образом: если ряд галоидозамещенных бензола разбить на две совокупности так, чтобы в совокупностях было по одинаковому числу атомов водорода и какого-либо галоида, то сумма квадратов частот нормальных колебаний всех молекул одной совокупности приближенно равна соответствующей сумме для другой совокупности.

В отличие от правила сумм для квадратов частот изотопных молекул [1, 3], которое вполне строго для частот гармонических колебаний, соотношение (6) является приближенным.

Приведем примеры, показывающие справедливость правила сумм для квадратов частот галоидобензолов (в ед.  $10^6 \text{ см}^{-2}$ )

$$1. \quad \sum \nu^2 (C_6H_5F) + \sum \nu^2 (C_6HF_5) = \sum \nu^2 (C_6F_6) + \sum \nu^2 (C_6H_6)$$

$(A_1, B_1)$	100.0331	100.6757	$\Delta = 0.6426$	$(0.64\%)$
$(A_2, B_2)$	7.1989	7.2272	$\Delta = 0.0283$	$(0.39\%)$

$$2. \quad \sum \nu^2 (C_6H_5Cl) + \sum \nu^2 (C_6HCl_5) = \sum \nu^2 (C_6Cl_6) + \sum \nu^2 (C_6H_6)$$

$(A_1, B_1)$	93.8105	94.3209	$\Delta = 0.5104$	$(0.54\%)$
$(A_2, B_2)$	6.9377	7.0645	$\Delta = 0.1268$	$(1.83\%)$

$$3. \Sigma \nu^2(C_6H_5Br) + \Sigma \nu^2(n-C_6H_4Br_2) = \Sigma \nu^2(m-C_6H_4Br_2) + \frac{1}{2} [\Sigma \nu^2(o-C_6H_4Br_2) + \Sigma \nu^2(C_6H_6)]$$

$(A_1, B_1)$	124.2764	124.6580	$\Delta = 0.3824$	(0.31%),
$(A_2, B_2)$	8.8433	8.8810	$\Delta = 0.0377$	(0.43%).

$$4. \Sigma \nu^2(C_6H_5J) = \frac{1}{2} [\Sigma \nu^2(n-C_6H_4J_2) + \Sigma \nu^2(C_6H_6)]$$

$(A_1, B_1)$	67.0325	67.2760	$\Delta = 0.2435$	(0.36%),
$(A_2, B_2)$	4.7960	4.7870	$\Delta = -0.0090$	(0.19%).

$$5. \Sigma \nu^2(m-C_6H_4F_2) + \Sigma \nu^2(1,2,3,4-C_6H_2F_4) = \Sigma \nu^2(n-C_6H_4F_2) + \Sigma \nu^2(1,2,4,6-C_6H_2F_4)$$

$(A_1, B_1)$	100.4264	100.5094	$\Delta = 0.0830$	(0%),
$(A_2, B_2)$	6.8722	6.8182	$\Delta = 0.0640$	(0.93%).

$$6. \Sigma \nu^2(m-C_6H_4Cl_2) + \Sigma \nu^2(1,2,3,4-C_6H_2Cl_4) = \Sigma \nu^2(n-C_6H_4Cl_2) + \Sigma \nu^2(1,2,4,6-C_6H_2Cl_4)$$

$(A_1, B_1)$	94.6720	94.4349	$\Delta = 0.2371$	(0.25%),
$(A_2, B_2)$	6.8722	6.8182	$\Delta = 0.0540$	(0.78%).

Используя соображения, приведенные в работе [1] при выводе правила сумм для частот колебаний изотопных молекул, и учитывая замечания, сделанные при выводе правила (6), можно вывести правила сумм для частот колебаний галоидобензолов

$$\Sigma \nu_i^I \approx \Sigma \nu_i^{II}. \quad (7)$$

Приведем примеры, иллюстрирующие выполнение правила (7) (в ед.  $10^3 \text{ см}^{-1}$ )

$$1. \Sigma \nu(C_6H_5F) + \Sigma \nu(C_6HF_5) = \Sigma \nu(C_6F_6) + \Sigma \nu(C_6H_6)$$

$(A_1, B_1)$	54.7780	54.8980	$\Delta = 0.1200$	(0.22%),
$(A_2, B_2)$	10.2709	10.2650	$\Delta = -0.0059$	(0%).

$$2. \Sigma \nu(C_6H_5Cl) + \Sigma \nu(C_6HCl_5) = \Sigma \nu(C_6Cl_6) + \Sigma \nu(C_6H_6)$$

$(A_1, B_1)$	51.3550	51.5090	$\Delta = 0.1540$	(0.3%),
$(A_2, B_2)$	9.7990	9.8450	$\Delta = 0.0460$	(0.47%).

$$3. \Sigma \nu(C_6H_5Br) + \Sigma \nu(n-C_6H_4Br_2) = \Sigma \nu(m-C_6H_4Br_2) + \frac{1}{2} [\Sigma \nu(o-C_6H_4Br_2) + \Sigma \nu(C_6H_6)]$$

$(A_1, B_1)$	60.9260	60.5230	$\Delta = 0.4030$	(0.66%),
$(A_2, B_2)$	11.5900	11.6060	$\Delta = 0.0160$	(0.14%).

$$4. \Sigma \nu(C_6H_5J) = \frac{1}{2} [\Sigma \nu(n-C_6H_4J_2) + \Sigma \nu(C_6H_6)]$$

$(A_1, B_1)$	32.1240	32.1260	$\Delta = 0.0020$	(0%),
$(A_2, B_2)$	6.1110	6.1045	$\Delta = -0.0065$	(0.1%).

$$5. \Sigma \nu(m-C_6H_4F_2) + \Sigma \nu(1,2,3,4-C_6H_2F_4) = \Sigma \nu(n-C_6H_4F_2) + \Sigma \nu(1,2,4,6-C_6H_2F_4)$$

$(A_1, B_1)$	54.6130	54.8200	$\Delta = 0.2070$	(0.38%),
$(A_2, B_2)$	10.3510	10.2630	$\Delta = -0.0880$	(0.85%).

$$6. \Sigma \nu(m-C_6H_4Cl_2) + \Sigma \nu(1,2,3,4-C_6H_2Cl_4) = \Sigma \nu(n-C_6H_4Cl_2) + \Sigma \nu(1,2,4,6-C_6H_2Cl_4)$$

$(A_1, B_1)$	51.5640	51.4400	$\Delta = -0.1240$	(0.24%),
$(A_2, B_2)$	9.8190	9.7630	$\Delta = -0.0560$	(0.57%).

Для иллюстрации выполнения правил сумм для галоидобензолов взяты частоты, приведенные в работах [3-13].

Выполнение правил сумм для квадратов частот и частот колебаний (6) и (7) может служить проверкой правильности интерпретации частот нескольких родственных галоидобензолов и определения неизвестных частот по известным. В частности, для 1,3,5- $C_6H_3X_3$  ( $X = F, Cl, Br$ ) по правилу сумм (6) определены частоты колебаний типа  $A_2'$ , неактивные в ИК спектре.

#### Литература

- [1] Л. М. Свердлов. ДАН СССР, 78, 1115, 1951; 94, 451, 1954.
- [2] А. Г. Финкель, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 3, 104, 1967.
- [3] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.

- [4] D. Steele, E. R. Lippincott, J. Xaviper. J. Chem. Phys., 33, 1242, 1960.  
 [5] D. H. Whiffen. J. Chem. Soc., June, 1350, 1956.  
 [6] J. R. Scherer, J. C. Evans. Spectrochim. Acta, 19, 11, 1739, 1963.  
 [7] J. H. S. Green, W. Kynaston, H. M. Paisley. J. Chem. Soc., 473, 1963.  
 [8] J. R. Scherer. Spectrochim. Acta, 21, 321, 1965.  
 [9] J. H. S. Green. Spectrochim. Acta, 26A, 1523, 1970.  
 [10] J. H. S. Green. Spectrochim. Acta, 26A, 1503, 1970.  
 [11] E. E. Ferguson, R. L. Hudson, J. R. Nielson. J. Chem. Phys., 21, 1727, 1953.  
 [12] D. Steele, D. H. Whiffen. Spectrochim. Acta, 19, 1947, 1963.  
 [13] D. Steele, D. H. Whiffen. J. Chem. Phys., 29, 1194, 1958.

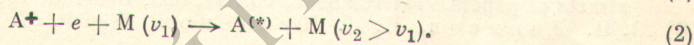
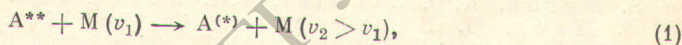
Поступило в Редакцию 10 сентября 1973 г.

УДК 533.9

## О ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМОВ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ НА СВОЙСТВА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛАЗМЫ

А. М. Шухтин и Г. А. Федотов

Плазма в смеси атомарного и молекулярного газов представляет значительный интерес ввиду ее широкого практического применения в газовых лазерах, МГД генераторах, плазмотронах и т. д. Большие концентрации молекул в этих системах (давления порядка десятков и сотен тор) делают изучение специфически молекулярных процессов в плазме весьма актуальной задачей. В данном сообщении указывается на возможность значительной роли в плазме реакций типа



$A^{**}$  означает высоковозбужденное состояние (ВВС) атома  $A$ ,  $A^{(*)}$  — нижележащее возбужденное состояние (ВС) или основное состояние атома  $A$ ,  $v_1$  и  $v_2$  — колебательные квантовые числа молекулы  $M$ . Процесс (1) является тушением атомного уровня молекулой; специфика его в том, что в тушении участвует ВВС. Осоленность реакции (2) заключается в том, что энергия, выделяющаяся при электрон-ионной рекомбинации тройным столкновением, отводится по каналу колебательного возбуждения третьей частицы.

Рассмотрим (1). Измеренные в [1] сечения тушения уровней натрия  $5S \div 9S$ ,  $4D \div 8D$ ,  $3P \div 6P$  молекулами азота превосходят  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Воспользовавшись  $\sigma_{Na(ss)}^{туш} = 0.9 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>, оценим вероятность разрушения ВВС, обусловленного тушением, для 1 тор  $M$

$$A_{A^{**}}^{туш} = n_M \bar{\sigma}_{A^{**}} \bar{v} = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot 10^5 \text{ см/сек.} \sim 10^7 \div 10^8 \text{ сек.}^{-1}.$$

Отметим, что  $A_{A^{**}}^{туш}$  линейно возрастает с давлением молекулярного газа. Вероятность радиационного разрушения  $A^{**}$  невелика (например, для уровней  $Na$ , отстоящих от потенциала ионизации на  $0.2 \div 0.3$  эв,  $A^{рад} \sim 10^6 \text{ сек.}^{-1}$  по расчетам [2]), и ею можно пренебречь по сравнению с  $A_{A^{**}}^{туш}$ . Оценим вероятность ионизации ВВС электронным ударом  $c_{i\infty}$ . По формуле из работы [3], полученной с учетом формулы Томсона для сечения ступенчатой ионизации и максвелловой функции распределение электронов по скоростям, имеем  $c_{i\infty} \sim 10^8 \text{ сек.}^{-1}$  для уровня, отстоящего от потенциала ионизации на  $\varepsilon_i = 0.2$  эв, при  $n_e = 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и  $T_e = 5 \cdot 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$ . По данным [4], для ВВС вероятность удара второго рода с электроном при  $n_e = 10^{13} \text{ см}^{-3}$  составляет  $c_{i,i-1} \sim 10^8 \div 10^9 \text{ сек.}^{-1}$ . Видно, что  $c_{i\infty}$  и  $c_{i,i-1}$  близки по порядку величины к  $A_{A^{**}}^{туш}$ . Расчет рекомбинационного потока на  $i$ -й уровень, сделанный по формуле, приведенной в [3], дает при тех же  $n_e$  и  $T_e$ :  $I_i \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}\text{сек.}^{-1}$ .

Надо отметить, что  $I_i$  — поток на один уровень; суммарный поток на ВВС, лежащий в примыкающем к границе ионизации энергетическом интервале, может быть существенно больше. Исходя из полученных оценок, можно ожидать значительной роли тушащих столкновений (1) в заселении нижележащих ВС.