

[7] В. И. Ващенко, В. Н. Колосюк, В. Б. Тимофеев. Изв. вузов СССР, физика, № 5, 66, 1968.

[8] В. И. Ващенко, В. Б. Тимофеев. ФТТ, 9, 6, 1967.

[9] L. M. Roth, B. Lax, S. Zwerdling. Phys. Rev., 114, 90, 1959.

Поступило в Редакцию 3 июня 1974 г.

УДК 539.194+539.196.01

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ЧАСТОТЫ ω_i И ПОСТОЯННЫЕ АНГАРМОНИЧНОСТИ x_{ik}

Т. Д. Колодийцова, С. М. Меликова и Д. Н. Щепкин

Изменение колебательных уровней энергии двухатомной молекулы под действием межмолекулярных взаимодействий в наиболее общем виде изучено в работах Букингема [1, 2]. Автор рассматривал потенциал межмолекулярных взаимодействий (ММВ) как возмущение наряду с ангармоничностью. Запишем полное возмущение следующим образом:

$$W = \alpha Q^3 + \beta Q^4 + U'Q + \frac{1}{2} U''Q^2 + \frac{1}{6} U'''Q^3, \quad (1)$$

где Q — безразмерная координата свободной молекулы, производные потенциала ММВ U' и U'' берутся в точке $Q=0$; в качестве нулевого приближения взяты гармонические колебания свободной молекулы с частотой ω_e .

Предположим, что для коэффициентов разложения (1) выполняются обычные соотношения $\omega_e \sim 10\alpha \sim 100\beta$; $U' \sim 10U'' \sim 100U'''$. Введем параметр λ , задающий соотношение между ω_e и U' ; $\lambda\omega_e \sim U'$. Используя третий порядок теории возмущений и ограничиваясь поправками порядка $10^{-1}\lambda$ к гармонической частоте ω_e и $10^{-3}\lambda$ к постоянной ангармоничности x_e , найдем положение возмущенных ММВ уровней энергии

$$E_v^p = \left(\omega_e + \frac{1}{2} U'' - \frac{3\alpha}{\omega_e} U' \right) \left(v + \frac{1}{2} \right) + \left(x_e - \frac{3\beta}{2\omega_e} U'' + \right. \\ \left. + \frac{15\alpha^2}{2\omega_e^2} U'' + \frac{36\alpha\beta}{\omega_e^2} U' - \frac{5\alpha}{4\omega_e} U''' \right) \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2)$$

Поправка к гармонической частоте $U''/2 - 3\alpha U'/\omega_e$ получена Букингемом, часть поправок к постоянной ангармоничности x_e приведена в [3, 4].

Оценим величину поправок к ω_e и x_e на примере молекулы HCl. Для HCl $\omega_e = 2989 \text{ см}^{-1}$, $x_e = -51.6 \text{ см}^{-1}$, $\alpha = -255 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 30 \text{ см}^{-1}$. Приняв одинаковые знаки для U' и U'' , можно получить соотношение

$$|\Delta x_e| = 0.08\Delta\omega_e.$$

Для случая растворов HCl в CCl_4 $\Delta\nu \sim 50 \text{ см}^{-1}$; рассчитанные $\Delta x_e \sim 4 \text{ см}^{-1}$, экспериментальные $3-6 \text{ см}^{-1}$ [5, 6]. Согласно вполне удовлетворительное для столь грубой модели. Таким образом, проведенная оценка позволяет считать, что при изменении частоты на 15 см^{-1} (0.5%) постоянная ангармоничности x_e изменяется на 1 см^{-1} или на 2%.

При учете слабых ММВ подобные оценки можно произвести и для многоатомной молекулы. В качестве нулевого приближения берем по-прежнему гармоническое и считаем, что потенциал ММВ не меняет симметрию молекулы.

Рассмотрим линейную несимметричную трехатомную молекулу. Из соображений симметрии в возмущение могут входить только степени суммы квадратов дважды вырожденных координат. Возмущение за счет ММВ как функция безразмерных нормальных координат выглядит следующим образом:

$$W = U'_1 Q_1 + U'_3 Q_3 + \frac{1}{2} U''_{11} Q_1^2 + U''_{13} Q_1 Q_3 + \frac{1}{2} U''_{33} Q_3^2 + \frac{1}{2} U''_{22} \rho^2,$$

где Q_1 и Q_3 — симметричные (валентные) безразмерные нормальные координаты, $\rho \cos \varphi$ и $\rho \sin \varphi$ — вырожденные между собой нормальные деформационные координаты.

Во втором порядке теории возмущений получаются следующие выражения для сдвигов нулевых частот двух валентных (ν_1 и ν_3) и деформационного ν_2 колебаний:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\omega_1 &= \frac{1}{2} U''_{11} - \frac{3\alpha_{111}}{\omega_1} U'_1 - \frac{\alpha_{113}}{\omega^3} U'_3, \\ \Delta\omega_3 &= \frac{1}{2} U''_{33} - \frac{3\alpha_{333}}{\omega_3} U'_3 - \frac{\alpha_{133}}{\omega_1} U'_1, \\ \Delta\omega_2 &= \frac{1}{2} U''_{22} - \frac{\alpha_{122}}{\omega_1} U'_1 - \frac{\alpha_{223}}{\omega_3} U'_3. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Изменение параметров ангармоничности x_{ik} , так же как и в случае двухатомной молекулы, определяются величинами $\beta U''/\omega$, $\alpha^2 U''/\omega^2$ и $\alpha\beta U''/\omega^2$, которые приблизительно на два порядка меньше величин U'' и $\alpha U''/\omega$, определяющих сдвиги гармонических частот. Однако общее число такого рода поправок будет довольно значительно. С другой стороны, среди поправок будут встречаться, как положительные, так и отрицательные и можно надеяться, что соотношения между Δx и $\Delta \nu$ будет того же порядка, что и для двухатомных молекул. По-видимому, можно считать, что при относительном изменении частоты $\Delta\omega \sim 0.5\%$ изменения Δx не будут превышать 5%. При точности измерения частот в растворе $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$ параметры x_{ik} определяются с погрешностью 0.5—1 см^{-1} , что составляет 10—20% для молекул, не содержащих атомов водорода. Следовательно, можно утверждать, что величины x_{ik} , определенные из спектров в конденсированной фазе, в пределах погрешности будут совпадать с x_{ik} , полученными для газовой фазы, при условии, что гармонические частоты изменяются не более, чем на 0.5%.

Для проверки сделанных выше выводов обратимся к спектрам многоатомных молекул, полученным методом криоспектроскопии. Наблюдающаяся на опыте аддитивность сдвигов частот колебательных переходов ряда многоатомных молекул хорошо проиллюстрирована в работе [7]. В настоящей работе рассмотрены спектры растворов COS и N₂O в жидком кислороде при 90° К. Данные о частотах пятнадцати колебательных переходов линейных трехатомных молекул COS и N₂O взяты из работ [8,9] — для газа и [10] для раствора в жидком кислороде (для случая раствора в кислороде заново измерена частота ν_2 COS и получено значение $(520.2 \pm 0.5) \text{ см}^{-1}$ в отличие от 522.4 см^{-1} в [10]). Для определения десяти параметров: $\omega_1, \omega_2, \omega_3, x_{11}, x_{12}, x_{13}, x_{22}, x_{23}, x_{33}, g$ по m частотам ($m > 10$) была составлена программа, вычислявшая 10 неизвестных из m линейных уравнений. Десять полученных корней системы линейных уравнений удовлетворяют условию минимума суммы квадратов разностей правых и левых частей уравнений. Результаты вычислений приведены в таблице. Погрешности определялись согласно соотношению [11]

$$\sigma_{x_i} = \sigma_0 \sqrt{p_{x_i}}$$

Гармонические частоты и параметры ангармоничности молекул N₂O и COS в газовой фазе и в растворе в O₂ в обратных сантиметрах

	COS		N ₂ O	
	газ	раствор в O ₂	газ	раствор в O ₂
ω_1	873.5 ± 0.9	875.0 ± 1.4	1300.8 ± 1.6	1301.0 ± 2
ω_2	525.0 ± 0.9	525.4 ± 1.4	596.8 ± 2	596.4 ± 2
ω_3	2094.5 ± 1.5	2086.3 ± 2	2282.2 ± 2.8	2277.1 ± 3
x_{11}	-3.35 ± 0.2	-3.65 ± 0.3	-3.2 ± 0.3	-3.6 ± 0.4
x_{22}	1.38 ± 0.13	1.25 ± 0.2	-2.0 ± 0.3	-2.1 ± 0.4
x_{33}	-11.9 ± 0.4	-12.0 ± 0.6	-15.0 ± 0.8	-14.6 ± 0.9
x_{12}	-6.7 ± 0.2	-6.8 ± 0.3	4.8 ± 0.6	4.5 ± 0.7
x_{23}	-6.99 ± 0.4	-7.5 ± 0.6	-14.3 ± 0.6	-13.5 ± 0.8
x_{13}	-2.7 ± 0.3	-3.37 ± 0.5	-28.3 ± 0.6	-28.3 ± 0.7
g	-2.02 ± 0.5	-1.74 ± 0.7	3.4 ± 0.6	3.0 ± 0.7

где σ_{x_i} — средняя квадратичная ошибка в определении неизвестных, p_{x_i} — веса неизвестных, $\sigma_0 = S/(m-n)$, где m — число уравнений, n — число неизвестных ($n=10$), S — минимум суммы квадратов разностей правых и левых частей уравнений. Определенные таким способом погрешности приведены в таблице. Они перекрывают погрешности эксперимента, появляющиеся из-за неточного определения частот. Из таблицы видно, что параметры ангармоничности молекул COS и N₂O при переходе газ—раствор в жидком кислороде неизменны в пределах погрешности. Гармонические частоты меняются, что и приводит к аддитивным сдвигам частот колебательных переходов. Таким образом, сделанные ранее выводы подтверждаются экспериментом и могут быть распространены на все многоатомные молекулы, сдвиги основных частот которых при переходе в раствор не превышают 10 см^{-1} .

Литература

- [1] A. D. Buckingham. Proc. Roy. Soc., *A248*, 169, 1958.
- [2] A. D. Buckingham. Trans. Farad. Soc., *56*, 753, 1960.
- [3] C. Sandorfy. Cam. J. Spectr., *17*, 1, 1972.
- [4] Pham van Huong, M. Perrot, G. Turrell. J. Molec. Spectr. *28*, 341, 1968.
- [5] Н. И. Афанасьева, М. О. Буланин, И. Д. Орлова. Опт. и спектр., *30*, 669, 1972.
- [6] В. М. Чулановский, С. Я. Хайкин. Опт. и спектр., *23*, 709, 1967.
- [7] М. О. Буланин. J. Molec. Spectr., *19*, 59, 1973.
- [8] Y. Morino, T. Nakagawa. J. Molec. Spectr., *26*, 496, 1968.
- [9] I. Suzuki. J. Molec. Spectr., *32*, 45, 1969.
- [10] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова. Опт. и спектр., *35*, 277, 1973.
- [11] А. Б. ЩигOLEV. «Математическая обработка наблюдений», М., 1962.

Поступило в Редакцию 24 июля 1974 г.

УДК 535.39

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ 78° К

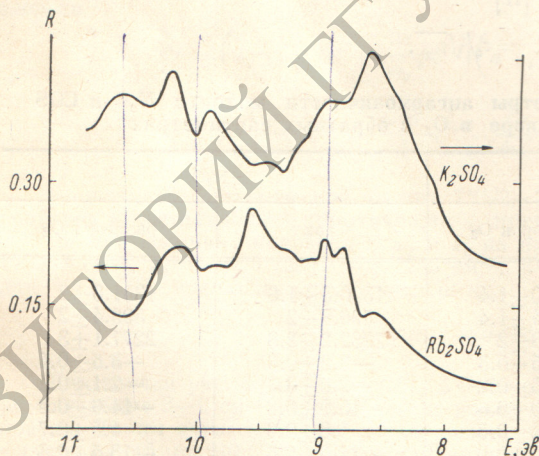
В. Г. Плеханов и В. С. Осминин

Несмотря на то что в настоящее время имеется большое число работ, посвященных исследованиям собственных и примесных дефектов в сульфатах щелочных металлов, область фундаментального поглощения этих кристаллов до сих пор не изучена.

Нами исследованы спектры отражения монокристаллов K_2SO_4 и Rb_2SO_4 . Спектры отражения измерялись на вакуумном монохроматоре ВМ-1. Источником света служила разрядная лампа с проточным водородом. Измерения проводились в кристате, который через окно из LiF присоединялся к монохроматору. Кристаллы крепились к медному кристаллодержателю. Благодаря системе экранов температура кристаллов составляла $\sim 78^\circ K$.

Использовались монокристаллы, выращенные из водного раствора. Угол между плоскостью кристалла и падающим пучком света составлял 45° . Системы регистрации сигнала и измерения температуры описаны в работе [1].

На рисунке приведены измеренные спектры отражения. Длинноволновые спады спектров отражения нормированы по показателям преломления кристаллов K_2SO_4 и Rb_2SO_4 . Можно видеть, что структура обоих спектров подобна. В длинноволновой области отчетливо выражен пик при $E \sim 8.6$ эв. Так как структура спектров отражения мало меняется при замене катиона основания, можно сделать вывод, что



Спектры отражения сульфатов щелочных металлов при 78° К.

длинноволновые полосы спектров связаны с возбуждениями анионов SO_4^{2-} , т. е. с так называемыми анионными экситонами. Аналогичный случай хорошо исследован на примере щелочно-галогидных кристаллов [2].

Согласно теоретическим расчетам энергетических термов иона SO_4^{2-} , самыми высоколежащими заполненными состояниями будут состояния $2a_1$, а — нижними пустыми — $4t_2$ [3-7]. Энергия перехода между ними составляет ~ 10 эв. Энергия Мадлунга для кристалла K_2SO_4 составляет ~ 11.6 эв [8]. Учитывая симметрию кристаллов (они обладают пространственной группой симметрии — D_{2h}^{16}), можно сделать оценку величины энергии межзонных переходов в этих кристаллах. Проведенный анализ показывает, что зона проводимости сульфатов будет образовываться из $4t_2$ -состояний анионов и s -состояний катионов. В формировании верхней валентной зоны будут