

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194.01

### ВТОРИЧНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ АНГАРМОНИЧНОСТИ

А. В. Нефедов

Как известно, молекулярные колебания являются ангармоничными. В настоящей статье рассматриваются соотношения между ангармоничностью молекулярных колебаний и величинами определенных физических характеристик молекулы. При этом удобно пользоваться не общепринятым коэффициентом ангармоничности  $x$ , а некоторым новым, который ниже именуется вторичным коэффициентом ангармоничности и обозначается буквой  $s$ . Он связан с коэффициентом  $x$  соотношением

$$s = x/\nu, \quad (1)$$

где  $\nu$  — частота гармонических колебаний молекулы.

В отличие от  $x$  вторичный коэффициент ангармоничности является характеристикой не полной энергии молекулы, а только ее потенциальной энергии. К такому выводу можно прийти, если в выражение, определяющее  $x$  (1) в случае двухатомной молекулы

$$x = \frac{1}{h\nu} \left\{ \frac{a^2}{h\nu} 30a^6 - 6ba^4 \right\}, \quad (2)$$

подставить [1]  $\alpha = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 M \nu}}$ ,  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$ .

Получается

$$s = \frac{3}{2} \frac{h}{k^2} \left( \frac{5}{2} \frac{a^2}{k} - b \right). \quad (3)$$

Здесь коэффициенты  $a$  и  $b$  те же, что и в разложении потенциальной энергии по степеням колебательной координаты:  $V = V_0 + \frac{1}{2} kQ^2 + aQ^3 + bQ^4$ . Отсюда видно, что  $s$  является функцией только тех величин, которые описывают потенциальную кривую, и не зависит от масс колеблющихся атомов. Поэтому колебания изотопозамещенных двухатомных молекул характеризуются одной и той же величиной  $s$ . При использовании результатов, приведенных в работе Стойчева [2], можно определить, что для молекулы  $H_2$   $s = 6.239 \cdot 10^{-6}$  см, а для колебаний молекулы  $HD$   $s = 6.242 \cdot 10^{-6}$  см. Между этими величинами существует хорошее соответствие.

Нужно отметить упорядоченность значений вторичных коэффициентов ангармоничности гомоядерных двухатомных молекул, которая обнаруживается при сопоставлении данных таблицы (табл. 1). Она является фрагментом таблицы периодической системы элементов Менделеева с обозначением только тех элементов, которые образуют гомоядерные двухатомные молекулы с известной частотой гармонических колебаний и величиной коэффициента ангармоничности  $x$  [3].

Из табл. 1 видно, что увеличение силы связи между атомами молекулы ведет к уменьшению вторичного коэффициента ангармоничности молекулярных колебаний. На основании анализа полученных данных можно было предположить, что вторичный коэффициент ангармоничности колебаний двухатомной молекулы приближенно определяется по эмпирической формуле

$$s = \left[ C \frac{\Theta_3 \Theta_4}{k (\Theta_1 \Theta_2)^\alpha} \right]^3. \quad (4)$$

Здесь  $\Theta_3$  и  $\Theta_4$  — электроотрицательность элементов, из атомов которых состоит рассматриваемая молекула.  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$  — электроотрицательность первых элементов рядов, в которых находятся элементы атомов, образующих гетероядерную молекулу,  $C$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые константы.

Таблица 1

Вторичные коэффициенты ангармоничности гомоядерных двухатомных молекул

Элемент	s	k	Элемент	s	k
H	$6.239 \cdot 10^{-6}$	$9.681 \cdot 10^6$	Si	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$3.563 \cdot 10^6$
Li	$20.98 \cdot 10^{-6}$	$0.430 \cdot 10^6$	P	$4.624 \cdot 10^{-6}$	$9.372 \cdot 10^6$
B	$8.5 \cdot 10^{-6}$	$6.038 \cdot 10^6$	S	$5.416 \cdot 10^{-6}$	$8.352 \cdot 10^6$
C	$4.087 \cdot 10^{-6}$	$20.51 \cdot 10^6$	Cl	$12.5 \cdot 10^{-6}$	$5.342 \cdot 10^6$
N	$2.552 \cdot 10^{-6}$	$38.63 \cdot 10^6$	K	$41.25 \cdot 10^{-6}$	$0.166 \cdot 10^6$
O	$4.8336 \cdot 10^{-6}$	$19.81 \cdot 10^6$	Se	$6.91 \cdot 10^{-6}$	$6.086 \cdot 10^6$
Na	$28.65 \cdot 10^{-6}$	$0.289 \cdot 10^6$	Br	$10.2 \cdot 10^{-6}$	$4.092 \cdot 10^6$

Таблица 2

Вторичный коэффициент ангармоничности колебаний и поправка на ангармоничность колебаний двухатомных молекул

Молекула	Вторичный коэффициент ангармоничности, рассчитанный по формуле (5) в ед. $10^{-6}$ см	Частота гармонических колебаний, $\text{см}^{-1}$	Поправка на ангармоничность $2s^2$	Поправка на ангармоничность $2x^2$ , согласно [3]	Абсолютная погрешность определения частоты гармонических колебаний	Относительная погрешность определения частоты гармонических колебаний, %
H <sub>2</sub>	6.16	4400.39	238	238.87	1	0.02
Li <sub>2</sub>	20	351.43	5.0	5.184	0.2	0.06
Na <sub>2</sub>	26	159.23	1.3	1.452	0.15	0.09
K <sub>2</sub>	33	92.64	0.56	0.708	0.15	0.16
B <sub>2</sub>	8.45	1051.3	18.7	18.8	0.1	0.01
C <sub>2</sub>	3.79	1855.63	26.0	28.16	2.2	0.12
Si <sub>2</sub>	9.60	506.72	4.92	3.94	0.98	0.19
N <sub>2</sub>	2.64	2358.07	29.4	28.376	1.0	0.04
P <sub>2</sub>	4.85	780.89	5.92	5.64	0.28	0.03
O <sub>2</sub>	4.96	1580.36	24.8	24.146	0.7	0.04
S <sub>2</sub>	6.24	725.68	6.58	5.704	0.88	0.12
Se <sub>2</sub>	7.92	391.77	2.44	2.12	0.32	0.08
Cl <sub>2</sub>	11.1	564.9	6.84	8.0	1.2	0.21
Br <sub>2</sub>	12.3	323.2	2.58	2.14	0.44	0.14
I <sub>2</sub>	13.6	214.52	1.25	1.225	0.025	0.01
BO	3.58	1885.44	24	23.538	0.5	0.03
BN	5.05	1514.6	23.2	24.6	1.4	0.09
CO	2.99	2169.83	28.2	26.59	1.6	0.07
CP	4.48	1239.67	13.8	13.72	0.1	0.01
CS	4.56	1285.1	15.1	13	2.1	0.16
JCl	12.1	384.29	3.58	3.002	0.58	0.15
JO	9.23	681.47	8.58	8.58	0	0
NO	3.71	1904.03	26.8	27.94	1.1	0.06
PbS	9.73	428.14	3.56	2.402	1.16	0.27
PO	4.34	1230.64	13.15	13.04	0.1	0.01
SiN	4.84	1151.68	12.8	13.12	0.3	0.03
SiO	4.20	1241.44	12.9	11.84	1.1	0.09
SrO	6.5	653.5	5.6	8.0	2.4	0.37
SO	5.41	1123.73	13.7	12.232	1.5	0.13

В результате подбора коэффициента и степеней выражения (4), проведенного с использованием ЭВМ, получается следующая формула:

$$s = \left( 42.7 \cdot 10^{-3/2} \text{ см}^{-3/2} \frac{\partial O_3 \partial O_4}{k \sqrt{\partial O_1 \partial O_2}} \right)^{1/5}. \quad (5)$$

Значения вторичных коэффициентов ангармоничности колебаний ряда двухатомных молекул, рассчитанные по формуле (5), приведены во втором столбце табл. 2. В четвертой и пятой колонках таблицы приведены поправки на ангармоничность. В пятом столбце дано значение этой поправки —  $2x^2$ , согласно [3]. На основании выражения (1) можно заключить, что при введении вторичного коэффициента ангармоничности поправка запишется в виде  $2s^2$ . Значения поправок, полученные с ис-

пользованием приближенных значений вторичных коэффициентов ангармоничности, найденных по формуле (5), собраны в четвертой колонке таблицы. Поскольку частота гармонических колебаний молекулы равна сумме частоты ее ангармонических колебаний и поправки на ангармоничность, то разность  $2(sv^2 - xv)$  практически является погрешностью в определении частоты гармонических колебаний, определенной с использованием формулы (5). Значения этой абсолютной погрешности даны в шестой колонке таблицы. В седьмом столбце таблицы содержатся значения относительных ошибок определения частот гармонических колебаний, равные абсолютной ошибке, деленной на частоту гармонических колебаний. Из табл. 2 видно, что частоты, найденные с привлечением эмпирической формулы (5), получены с ошибкой, не большей чем 0.37%.

Правомерность приводимых эмпирических формул говорит о взаимосвязи между рассмотренными физическими величинами и ангармоничностью молекулярных колебаний.

#### Литература

- [1] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, *И. Гостехиздат*, М.—Л., 1949.  
 [2] B. P. Stoicheff. *Canad. J. Phys.*, **35**, 730, 1957.  
 [3] D. Steele, E. R. Lippincott. *J. Chem. Phys.*, **35**, 2065, 1961.

Поступило в Редакцию 10 февраля 1975 г.

УДК 535.34-31.096

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЛОШНОГО УФ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ФТОРА

О. М. Батовский и В. И. Гурьев

Сплошные спектры поглощения некоторых галогенов в УФ и видимой спектральной области достаточно подробно исследовались экспериментально и теоретически на основе квантовомеханических представлений [1-3]. Авторами работы [4] было произведено измерение спектра поглощения молекулярного фтора при 298 К в диапазоне длин волн 2400—5000 Å. На основе данных работы [4] была вычислена энергия диссоциации и определены потенциальные кривые двух верхних электронных уровней  ${}^1\Pi_u$  и  ${}^3\Pi_{0+u}$  молекулы фтора, которые принимают участие в образовании сплошного спектра поглощения [5]. Температурная зависимость спектрального сечения поглощения молекулярного фтора на длине волны  $\lambda=313$  нм была определена в экспериментах на ударной трубе авторами работы [6]. В связи с продолжающимся развитием кинетических исследований реакций фтора с молекулами различных веществ потребность в более полном изучении температурной зависимости УФ спектра поглощения молекулярного фтора является достаточно обоснованной, ибо образование фторидов обычно сопровождается сильным тепловыделением. Поэтому целью настоящей работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование температурной зависимости спектра поглощения молекулярного фтора при температурах 300—4000 К в диапазоне длин волн 240—400 нм. Коэффициент поглощения фтора измерялся при помощи абсорбционной спектроскопической методики. В качестве зондирующего источника света использовалась импульсная лампа ИФП-800, излучение которой имело длительность  $\sim 0.8 \cdot 10^{-3}$  с и после прохождения через коллимирующие диафрагмы  $\varnothing 5$  мм и измерительную полуметровую кювету с окнами из флюорита фильтровалось монохроматором ЗМР-3 и затем детектировалось фотумножителем ФЭУ-39 с последующей регистрацией на осциллографе С8-2. Спектр поглощения молекулярного фтора, измеренный нами при температуре 300 К, представлен в виде отдельных точек на графике (рис. 1) и хорошо совпадает с изображенным на этом же графике штриховой линией спектром фтора, измеренным авторами работы [4]. На рис. 1 нанесены сплошными линиями спектры поглощения молекулярного фтора при температурах  $T=300, 510, 660, 800, 990$  К, которые были рассчитаны по методике, аналогичной использовавшейся в работе [5]. Спектральное сечение поглощения вычислялось из аналитической зависимости

$$\sigma_{\lambda} = \sum_{\nu} S_{\nu} \sigma_{\nu}(\lambda) = \text{const} \sum_{\nu} S_{\nu} [R_{\nu}''(\lambda)]^2 \frac{1}{\lambda}, \quad (1)$$

где  $S_{\nu}$  — множитель, определяющий долю молекул на колебательном уровне  $\nu$  основного электронного состояния (фактор Больцмана);  $R_{\nu}''$  — собственная функция колебательного уровня  $\nu$  основного электронного состояния.