

02

Механизмы формирования контура полосы ν_3 в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния тетрафторметана в конденсированных фазах

© О.С. Голубкова, Т.С. Катаева, Д.Н. Щепкин, Т.Д. Коломийцова

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Olga.Golubkova@spbu.ru

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.

В окончательной редакции 16.11.2020 г.

Принято к публикации 18.11.2020 г.

В рамках данного исследования методами спектроскопии поглощения и комбинационного рассеяния изучены механизмы формирования сложных контуров полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ тетрафторметана (CF_4) в конденсированных низкотемпературных системах — жидкости, пластическом кристалле и низкотемпературном растворе в жидком Ar. В настоящей работе получен экспериментальный спектр комбинационного рассеяния CF_4 в жидкой фазе, с помощью которого определены параметры вращательного коллапса в условиях жидкости, а также получены количественные данные о контурах полос комбинационного рассеяния в фундаментальной области спектра. Основной целью исследования являлось определение вкладов различных механизмов, таких как резонансное диполь-дипольное взаимодействие, резонанс Ферми и заторможенное вращение, в формировании контуров рассматриваемых полос. Для решения поставленной задачи использовался математический аппарат спектральных моментов. В результате показано, что доминирующим механизмом в формировании этих контуров является резонансное диполь-дипольное взаимодействие, расчет влияния которого также представлен в работе.

Ключевые слова: тетрафторметан, низкотемпературные молекулярные системы, резонансное диполь-дипольное взаимодействие, LO–TO-расщепление.

DOI: 10.21883/OS.2021.03.50654.258-20

Введение

Появление сложных асимметричных контуров полос ν_3 и $\nu_i + \nu_3$ в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния (КР) тетрафторметана в конденсированных состояниях [1–4] связано с наличием большой производной функции дипольного момента молекулы по нормальной координате q_3 ($p'_3 = 0.465 \text{ D}$ [1]). Форма этих полос может быть объяснена в рамках модели межмолекулярного резонансного диполь-дипольного (РДД) взаимодействия. Отметим, что в литературе существует альтернативное название этого взаимодействия — динамическое диполь-дипольное взаимодействие (transition dipole-transition dipole (TD-TD) interaction) [5,6].

Тetraфторметан (CF_4) имеет три конденсированные фазы: жидкость, β -кристалл (пластический кристалл) и α -кристалл. Фазовый переход α – β -кристалл происходит при температуре $T = 76.23 \text{ K}$, фазовый переход β -кристалл–жидкость — при температуре $T = 89.56 \text{ K}$ [6].

КР-спектры CF_4 в жидкой и кристаллической фазах изучены в работах [5–7]. Авторы работы [6] произвели интерпретацию спектров КР CF_4 в фундаментальной области спектра во всех конденсированных фазах. В КР-спектре α -кристаллического CF_4 авторы обнаружили расщепление полосы ν_3 на продольную оптическую (LO) и поперечную оптическую (TO) ветви, такое расщепление наблюдается на сильных полосах в спектрах моле-

кулярных кристаллов с кубической решеткой. В этой же работе в КР-спектре CF_4 в жидкой фазе обнаружено, что экспериментальный контур полосы ν_3 также асимметричен и сохраняет LO–TO-расщепление из-за оставшейся кристаллической структуры вблизи температуры плавления.

В работе [5] сложный контур полосы ν_3 в КР-спектре CF_4 в жидкой фазе качественно описан в рамках модели однофононной плотности состояний (OPDS — one phonon density of states); жидкость описана моделью твердых сфер, и координаты молекул определены методом Монте-Карло. Авторы [5] в своем расчете учитывали только межмолекулярное РДД взаимодействие, пренебрегая вкладом заторможенного вращения и резонанса Ферми в формирование контура. При этом расчетный контур качественно совпал с экспериментальным — рассчитанное LO–TO-расщепление того же порядка, что и в экспериментальном контуре.

Получение контура фундаментальной полосы поглощения ν_3 методом спектроскопии пропускания — задача трудновыполнимая, поскольку для регистрации этой полосы требуется создание оптических слоев с толщиной порядка микрометра. Альтернативным методом получения информации о контурах поглощения сильных полос является метод спектроскопии отражения [8,9]. Эта методика позволяет восстанавливать контуры экстинкции (ход показателя поглощения) сильных полос по спек-

трам отражения с использованием известных соотношений Крамерса-Кронига. В работе [8] представлен контур полосы экстинкции ν_3 тетрафторметана в жидкой фазе при $T = 90$ К; этот контур также имеет асимметричный профиль, но LO-ветвь отсутствует в отличие от контура той же полосы в спектре КР жидкости тетрафторметана [6]. В то же время контур составной полосы $\nu_1 + \nu_3$ в спектре поглощения CF_4 в жидкой фазе имеет ярко выраженное LO–ТО-расщепление, подобное расщеплению контура полосы ν_3 в спектре КР. Отметим, что эффект отсутствия LO-ветви наблюдается в контурах экстинкции полос ν_5 и ν_{10} гексафторэтана (C_2F_6) во всех конденсированных фазах [9].

Подобное несоответствие друг другу контуров полос ν_3 в спектрах поглощения и КР CF_4 в жидкой фазе стало причиной исследования механизмов формирования контуров полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ в спектрах различных низкотемпературных конденсированных систем (низкотемпературный раствор CF_4 в жидком Ag, CF_4 в фазах жидкости и пластического кристалла) различными методами наблюдения (спектроскопия пропускания, отражения и КР света). Используя накопленные за многие годы экспериментальные данные о спектрах поглощения [2,8,10,11] и КР [6,7] тетрафторметана в жидкой и β -кристаллической фазах, возможно оценить вклад различных механизмов (РДД взаимодействие, ферми-резонанс и заторможенное молекулярное вращение) в формирование контуров полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ с помощью математического аппарата спектральных моментов.

В настоящей работе зарегистрированы спектры КР CF_4 в жидкой фазе вблизи температуры плавления в связи с необходимостью получения количественных характеристик полос КР. Имеющиеся в литературе экспериментальные спектры датируются 1968 [12] и 1977 [6] годами и требуют уточнения, поскольку разрешение этих спектров составляет 4 cm^{-1} . Полученный в настоящей работе экспериментальный спектр зарегистрирован с разрешением в 1 cm^{-1} .

Эксперимент

Спектры КР CF_4 в жидкой фазе в спектральной области $350\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ были зарегистрированы на фурье-спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки NXR FT-Raman, спектральное разрешение составляло 1 cm^{-1} . Образец возбуждался неодимовым лазером (Nd:YVO_4) с рабочей частотой $\nu = 9398 \text{ cm}^{-1}$ и значением пиковой мощности в 2.5 W . Функциональная схема используемого криостата подробно описана в работе [13]. Температура эксперимента составляла 93 К, контроль температуры производился с помощью термпары.

На рис. 1 представлен полученный спектр КР CF_4 в жидкой фазе; отдельно на рисунке выделена спектральная область колебания ν_3 ($1200\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$).

Интерпретация КР-спектра CF_4 в жидкой фазе представлена в табл. 1, наблюдается согласие значений

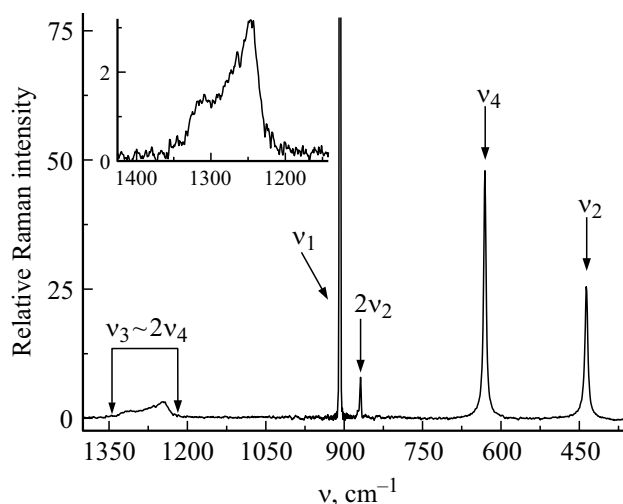


Рис. 1. Спектр КР CF_4 в жидкой фазе в области колебаний $\nu_3 \sim 2\nu_4$ (№ 1 в табл. 1), ν_1 , $2\nu_2$, ν_4 и ν_2 при температуре 93 (2) К. Обозначения на рисунке соответствуют обозначениям в табл. 1.

экспериментальных частот, полученных в настоящей работе, с литературными данными [6,7].

Обсуждение результатов

В настоящей работе произведен анализ контуров полос, соответствующих колебанию ν_3 , в спектрах экстинкции и КР, а также контуров полос, соответствующих составному колебанию $\nu_1 + \nu_3$, в спектрах поглощения CF_4 в фазах жидкости и пластического кристалла.

В работе используется математический аппарат спектральных моментов: $M(0) = \int I(\nu) d\nu$ — нулевой спектральный момент, определяющий интенсивность полосы; $M(1) = \int \nu I(\nu) d\nu / M(0)$ — первый спектральный момент, определяющий центр тяжести полосы; $M(2) = \int [\nu - M(1)]^2 I(\nu) d\nu / M(0)$ — второй спектральный момент, являющийся интегральной характеристикой ширины полосы; интегрирование производится по полосе.

Все изученные контуры полос поглощения и КР CF_4 (рис. 2) соответствуют низкотемпературным системам с относительно малым средним расстоянием между молекулами — например, среднее расстояние между двумя контактными молекулами CF_4 в жидкой фазе составляет 4.63 \AA [14] при температуре $T = 93 \text{ K}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что полосы ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ молекулы CF_4 в спектрах конденсированных фаз (рис. 2, спектры 2–7) имеют асимметричные широкие контуры с выраженной „дыркой Эванса“, что говорит о том, что они сформированы в основном неоднородным механизмом — дальнедействующим РДД взаимодействием [15]. „Дырка Эванса“ находится на частоте невозбужденного резонансом Ферми колебания $2\nu_4^0$, ее положение практически не меняется при

Таблица 1. Интерпретация полученного в настоящей работе КР-спектра CF_4 в жидкой фазе при $T = 93$ К, сравнение с литературными данными [6,12]

№	Колебание	Симметрия	ν, cm^{-1}	
			Данная работа, $T = 93$ К	Литературные данные
1	$\nu_3 \sim 2\nu_4$	F_2	1246 (ТО) 1322 (ЛО)	1250 [7] (ТО) 1320 [6]* (ЛО)
2	$2\nu_2$	A_1	908	907.5 [7]
3	ν_1	A_1	869	—
4	ν_4	F_2	631	630 [7]
5	ν_2	E	437	435 [7]

Примечание. * В работе [6] на рисунке, представляющем экспериментальный КР-спектр жидкости, ЛО-ветвь отчетливо идентифицируется, но в тексте статьи авторы приводят только расчетное значение положения ЛО-ветви.

переходе из одной молекулярной системы в другую. Молекулярное вращение в такого рода низкотемпературных конденсированных системах с малыми межмолекулярными расстояниями не является достаточно быстрым для усреднения действия неоднородного механизма РДД взаимодействия [9,14–16].

На рис. 2 (спектр 1) представлен контур полосы ν_3 в спектре поглощения низкотемпературного сильно разбавленного (1/100) раствора CF_4 в жидком Аг; качественное сравнение этого спектра со спектрами CF_4 (рис. 2, спектры 2–7) в конденсированных фазах позволяет проиллюстрировать влияние РДД взаимодействия на формирование контуров. Сильное разбавление инертным растворителем гарантирует большие расстояния между растворенными молекулами CF_4 , что минимизирует межмолекулярные взаимодействия. Таким образом, в формировании контура полосы ν_3 в спектре низкотемпературного раствора участвуют два механизма — внутримолекулярный резонанс Ферми и заторможенное вращение молекулы в условиях жидкого аргона. Экспериментальные значения первых и вторых спектральных моментов всех контуров, представленных на рис. 2, приведены в табл. 2.

Второй спектральный момент полосы ($M(2)$) можно представить как сумму вторых спектральных моментов, соответствующих вкладам различных независимых механизмов [4]. В рассматриваемых низкотемпературных молекулярных системах CF_4 вторые спектральные моменты полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ определяются как сумма вторых спектральных моментов, определяемых вкладами РДД взаимодействия ($M(2)_{\text{RDD}}$), резонанса Ферми ($M(2)_{\text{RF}}$) и заторможенного вращения ($M(2)_{\text{rot}}$):

$$M(2) = M(2)_{\text{RDD}} + M(2)_{\text{RF}} + M(2)_{\text{rot}}. \quad (1)$$

Совместное действие этих трех независимых механизмов приводит к формированию сложных асимметричных контуров полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$.

Вклад заторможенного вращения в формирование контура полосы ν_3 в спектрах поглощения и КР

Условие коллапса вращательного движения в молекулярной системе определяется соотношением

$\nu_j / \sqrt{M(2)_{\text{rot}}} \gg 1$ [17], где ν_j — характерная частота возмущения вращательного движения, связанная со временем корреляции углового момента $\tau_j = (2\pi c \nu_j)^{-1}$; $M(2)_{\text{rot}}$ — второй вращательный спектральный момент исследуемой колебательно-вращательной полосы при температуре эксперимента.

Для молекулы типа сферического волчка второй вращательный спектральный момент i -й полосы в спектре поглощения рассчитывается по формуле [17]

$$M(2)_{\text{rot}}^{\text{IR}} = 4BkT(1 - \xi_i)^2,$$

в спектре КР — по формуле [18]

$$M(2)_{\text{rot}}^{\text{Ram}} = 4BkT[2 + (1 + \xi_i)^2],$$

где B — вращательная постоянная (для CF_4 $B = 0.1917 \text{ cm}^{-1}$ [13]); k — постоянная Больцмана ($0.695 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$); T — температура эксперимента (в настоящей работе $T = 93$ К); ξ_i — кориолисова постоянная i -го колебания (табл. 3). Рассчитанные значения вторых вращательных спектральных моментов $M(2)_{\text{rot}}$ нескольких полос в спектрах поглощения и КР CF_4 в условиях жидкости представлены в табл. 3.

Характерная частота вращательного возмущения ν_j CF_4 в жидкой фазе может быть определена с помощью контура полосы ν_2 в спектре КР, полученного в настоящей работе. Колебание ν_2 не активно в спектре поглощения, следовательно, не участвует в РДД взаимодействии. В связи с этим ее контур в спектре КР определяется прежде всего вращательной релаксацией в условиях жидкости [6] при температуре 93 К. Из рис. 1 видно, что контур полосы, соответствующей колебанию ν_2 , имеет симметричный вид и может быть описан контуром Лоренца с полушириной $2\Gamma_R = 6.5 \text{ cm}^{-1}$ (где Γ_R — полуширина контура на его полувывоте).

Используя рассчитанное значение второго спектрального момента полосы ν_2 $M(2)_{\text{rot}} = 146 \text{ cm}^{-2}$ (табл. 3) и значение вращательной полуширины этой полосы $2\Gamma_R = 6.5 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 3), можно определить характерную частоту вращательного возмущения и связанное с

Таблица 2. Значения первого и второго спектральных моментов полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$, полученные из спектров поглощения и КР низкотемпературных (н/т) систем CF_4 . Погрешность измерения $M(2)_{\text{Эксп}}$ составляет 10%

Спектр	КР			ИК				
	ν_3			ν_3			$\nu_1 + \nu_3$	
Система	Жидкость настоящая работа	Жидкость [6]	Пластический кристалл [6]	Жидкость [8]	Пластический кристалл [11]	н/т раствор в Ar [2]	Жидкость [10]	Пластический кристалл [11]
T, K	93	83	77	90	77	93	90	77
$M(1)_{\text{Эксп}}, \text{cm}^{-1}$	1273	1273	1271	1273	1260	1272.2	2173	2174
$M(2)_{\text{Эксп}}, \text{cm}^{-2}$	1100	1200	1200	660	600	38	900	1000

Примечание. Значения $M(2)_{\text{Эксп}}$ определены с помощью обработки контуров полос, представленных в цитируемой литературе.

Таблица 3. Кориолисовы постоянные (ξ_i) колебаний ν_i , рассчитанные вторые вращательные спектральные моменты полос в КР- и ИК спектрах при температуре 93 К, вращательные полуширины этих полос $2\Gamma_R$, а также экспериментальные значения полуширин ($\Delta\nu_{1/2}$) полос ν_2 и ν_4 в спектре КР, полученные в настоящей работе

Колебание	ξ_i , [17]	КР			ИК	
		Эксперимент	Расчет		Расчет	
		$\Delta\nu_{1/2}, \text{cm}^{-1}$	$M(2)_{\text{rot}}^{\text{Ram}}, \text{cm}^{-2}$	$2\Gamma_R, \text{cm}^{-1}$	$M(2)_{\text{rot}}^{\text{IR}}, \text{cm}^{-2}$	$2\Gamma_R, \text{cm}^{-1}$
$\nu_2(E)$	0	6.5 (5)	146	6.5	—	—
$\nu_4(F_2)$	-0.36	5.5 (5)	117	5.2	90	4
$\nu_3(F_2)$	+0.86	—	270	12 (1)	3.0	0.1
$2\nu_4(F_2)$	+0.36		190	8.5 (5)	17.7	0.8

ней время корреляции углового момента $\tau_j = (2\pi c \nu_j)^{-1}$, воспользовавшись выражением [17]

$$2\Gamma_R = 2M(2)_{\text{rot}}/\nu_j. \quad (2)$$

В соответствии с выражением (2) частота вращательного возмущения CF_4 составляет $\nu_j = 45 \text{ cm}^{-1}$, время корреляции углового момента $\tau_j = 1.2 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ при температуре 93 К.

Теперь после определения частоты вращательного возмущения (ν_j) и второго вращательного спектрального момента ($M(2)_{\text{rot}}$) полосы ν_3 (табл. 3) возможно определить условия коллапса для колебания ν_3 в ИК и КР-спектрах. Из табл. 2 видно, что условия вращательного коллапса для колебания ν_3 в спектрах поглощения выполняются ($\sqrt{M(2)_{\text{rot}}^{\text{IR}}} = 1.73 \ll 45 = \nu_j \text{ cm}^{-1}$). Вращательная полуширина контура полосы ν_3 , рассчитанная по формуле (2), составляет $2\Gamma_R = 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Значение второго вращательного спектрального момента полосы ν_3 $M(2)_{\text{rot}}^{\text{IR}} = 3 \text{ cm}^{-2}$ пренебрежимо мало по сравнению со значением суммарного второго спектрального момента $M(2) = 1100 \text{ cm}^{-2}$ (табл. 2), это значит, что вклад вращения в формирование контура полосы ν_3 в ИК спектре жидкости можно пренебречь.

В спектрах КР для полосы ν_3 выполнение условия коллапса находится на грани используемого приближения ($\sqrt{M(2)_{\text{rot}}^{\text{Ram}}} \approx 16 < 45 = \nu_j [\text{cm}^{-1}]$), но тем не менее возможно определить вращательную полуширину

полосы ν_3 $2\Gamma_R = 12 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 3) в соответствии с выражением (2). Второй вращательный спектральный момент полосы ν_3 $M(2)_{\text{rot}}^{\text{Ram}} = 270 \text{ cm}^{-2}$ вносит значительный вклад в суммарный второй спектральный момент $M(2) = 1100 \text{ cm}^{-2}$ (табл. 2), следовательно, учет вклада заторможенного вращения в формирование контура полосы ν_3 в КР-спектре жидкости необходим.

Вклад РДД взаимодействия и резонанса Ферми в формирование контура полосы ν_3 в спектре КР

Возмущение V , связанное с РДД взаимодействием молекул в конденсированной системе, состоящей из N молекул, можно представить в виде суммы парных взаимодействий:

$$V = \frac{1}{hcR_0^3} \sum_{n \neq m}^N |P^{(n)}| |P^{(m)}| \left(\frac{R_0}{R_{nm}} \right)^3 f(\theta_{nm}), \quad (3)$$

где n и m — индексы молекул; $|P^{(n)}|$ и $|P^{(m)}|$ — нормы векторов дипольных моментов молекул, определяемых как $P = P'_i q_i + P''_j q_j + P'''_{ij} q_i q_j + \dots$, где q_i и q_j — нормальные безразмерные координаты; $f(\theta_{nm}) = (\mathbf{e}_n \mathbf{e}_m) - 3(\mathbf{e}_n \mathbf{e})(\mathbf{e}_m \mathbf{e})$ — ориентационно-зависимый фактор, определяемый ориентациями диполей, значения которых находятся в интервале $[-2 : 2]$; \mathbf{e}_n и \mathbf{e}_m — единичные векторы дипольных моментов взаимодействующих молекул в лабораторной системе координат, \mathbf{e} — единичный вектор,

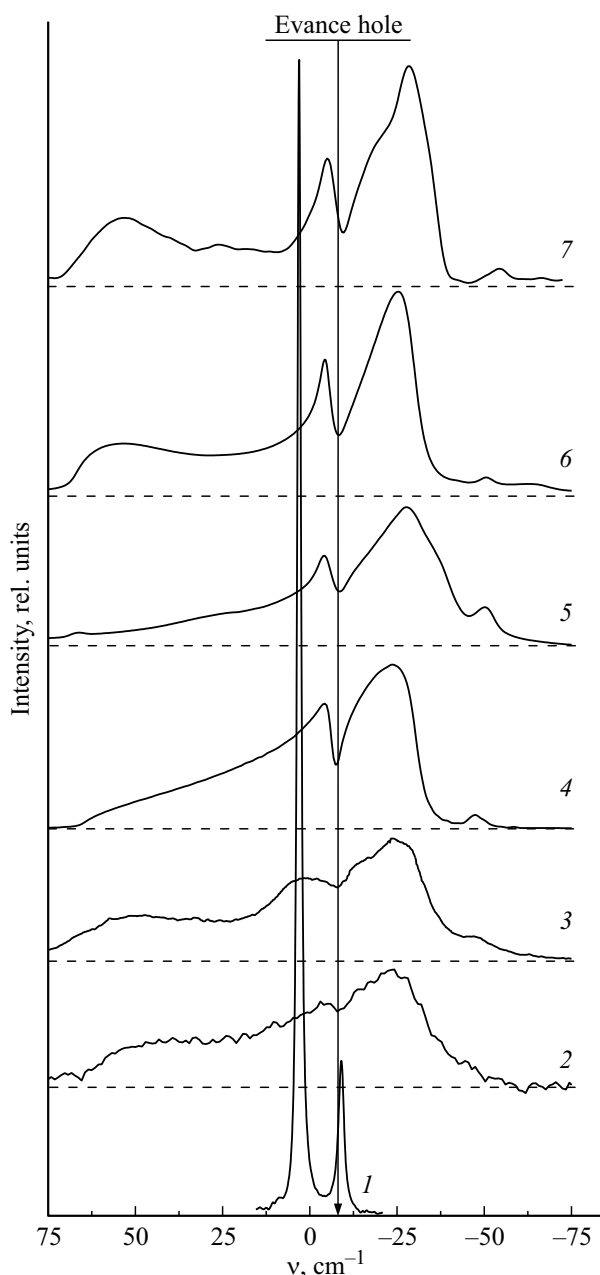


Рис. 2. Контуры полосы ν_3 (1–3, 6, 7) и $\nu_1 + \nu_3$ (4, 5) CF_4 в спектрах низкотемпературных систем: (1) спектр поглощения раствора CF_4 в жидком Ar при $T = 93 \text{ K}$ [2]; (2) [8] и (4) [1] — спектры CF_4 в жидкой фазе при $T = 90 \text{ K}$; (3) и (5) — спектры поглощения тонкой пленки CF_4 в фазе пластического кристалла при $T = 77 \text{ K}$ [11]; (6) — спектры КР CF_4 в жидкой фазе при $T = 93 \text{ K}$ (настоящая работа); (7) — спектр КР пластического кристаллического CF_4 при $T = 84 \text{ K}$ [6]. Все контуры нормированы на нулевой спектральный момент.

направленный вдоль оси, соединяющей центры масс молекул; R_{nm} — расстояние между центрами масс n -й и m -й молекул; R_0 — контактное расстояние, т.е. расстояние между двумя ближайшими молекулами.

Для расчета OPDS контура полосы ν_3 в рамках модели РДД взаимодействия использовалась апробированная

на многих молекулярных жидкостях программа расчета OPDS контуров полос, соответствующих составным колебаниям [19]. Под составным колебанием имеется в виду колебание типа $\nu_k + \nu_i$, где ν_k — недисперсионное колебание, ν_i — сильное в дипольном поглощении колебание. Эта программа включает в себя несколько параметров РДД взаимодействия с возможностью их варьирования: ориентационно-независимый параметр РДД взаимодействия $a = (P'_i)^2 / hcR_0^3$; σ — параметр разброса молекулярных координат, описываемый функцией Гаусса; n — эффективное координационное число $n = n_c(1 - M/N)$, где n_c — число ближайших молекул в идеальном кристалле, N — количество молекул в системе, M — количество вакансий (дырок) в системе и χ_{ik} — параметр ангармоничности.

Для расчета OPDS контура полосы ν_3 CF_4 использовались параметры расчета, заимствованные из работы [19], которые наиболее корректно описывают контур полосы $\nu_1 + \nu_3$ CF_4 в жидкой фазе: $a = 5.5 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 0.075$ и $n = 10.5$. Контур OPDS авторами определяется как контур широкой экситонной зоны, определяемый квадратами проекций собственных векторов на выбранный вектор. Выбранный вектор обозначается как „источник интенсивности“. Собственные значения и собственные векторы являются результатом решения векового уравнения для этой молекулярной системы, где в качестве возмущения используется возмущение РДД взаимодействием. Эта программа рассчитывает контур экситонной зоны, образованный только взаимодействием РДД в жидкости с плотной упаковкой молекул. Отличие данного расчета от расчета, представленного в работе [19], заключается в том, что в настоящей работе при составлении векового уравнения учитывался резонанс Ферми между состояниями $\nu_3 \sim 2\nu_4$ (отстройка ферми-резонанса составляет $\Delta_{\text{RF}} = 12.6 \text{ cm}^{-1}$, матричный элемент взаимодействия $W_{\text{RF}} = 5.1 \text{ cm}^{-1}$ [16]). Параметр ангармоничности естественным образом равен нулю в связи с тем, что ведется расчет контура фундаментальной полосы. Рассчитанный контур OPDS представлен на рис. 3 (спектр 1), на котором видна ярко выраженная „дырка Эванса“.

Для учета влияния заторможенного вращения на контур полосы ν_3 в спектре КР была произведена свертка OPDS контура полосы ν_3 (рис. 3, спектр 1), полученного в настоящей работе, с контуром Лоренца с вращательной шириной $2\Gamma_{\text{R}} = 12 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 3). Результат свертки представлен на рис. 3 (спектр 2), из которого видно, что после свертки „дырка Эванса“ размылась, и рассчитанный контур подобен экспериментальному контуру полосы ν_3 в спектре КР (рис. 3, спектр 3).

Целесообразно сравнить рассчитанный и экспериментальный контуры полосы ν_3 в спектре КР, используя выражение (1) для вторых спектральных моментов. Второй спектральный момент полосы ν_3 , рассчитанный по указанной выше программе в приближении OPDS, составляет $M(2)_{\text{OPDS}} = M(2)_{\text{RDD}} + M(2)_{\text{RF}} = 910 \text{ cm}^{-2}$. Вклад заторможенного вращения в расчетный контур оце-

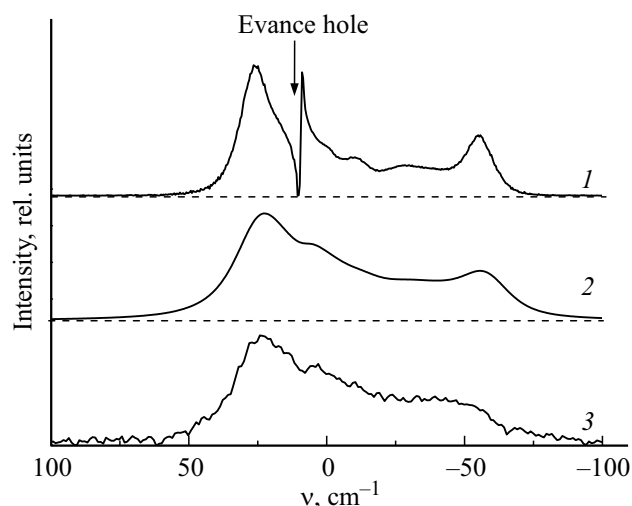


Рис. 3. Контур полосы ν_3 молекулы CF_4 , рассчитанный в рамках модели OPDS (1); результат свертки контура (1) с контуром Лоренца с шириной $2\Gamma_R = 12 \text{ cm}^{-1}$ (2); экспериментальный контур полосы ν_3 в спектрах КР жидкого CF_4 при 93 К (3).

нен как $M(2)_{\text{rot}} = 270 \text{ cm}^{-2}$ (табл. 3). Таким образом, согласно выражению (1), рассчитанный суммарный второй спектральный момент полосы ν_3 составляет $M(2)_{\text{Calc}} = 1180 \text{ cm}^{-2}$. Экспериментальное значение второго спектрального момента полосы ν_3 в спектре КР составляет $M(2)_{\text{Exp}} = 1100 (100) \text{ cm}^{-2}$. Хорошее согласие значений экспериментального и рассчитанного вторых спектральных моментов полосы ν_3 позволяет предположить, что мы учли все основные механизмы формирования контура полосы ν_3 в спектре КР CF_4 в жидкой фазе.

Формирование контуров полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ в спектре поглощения CF_4 в фазе жидкости и пластического кристалла

Выше показано, что вклад заторможенного вращения в формирование контура полосы поглощения ν_3 CF_4 в жидкой фазе ($T = 93 \text{ K}$) пренебрежимо мал, второй спектральный момент, обусловленный заторможенным вращением, составляет $M(2)_{\text{rot}} \sim 3 \text{ cm}^{-2}$; вклад вращения в формирование контура этой же полосы в спектре поглощения пластического кристалла CF_4 ($T = 77 \text{ K}$) составляет $M(2)_{\text{rot}} \sim 1 \text{ cm}^{-2}$. Как следствие, формирование этого контура осуществляется двумя механизмами — РДД взаимодействием и резонансом Ферми. Эти же механизмы формируют контур полосы поглощения $\nu_1 + \nu_3$. Экспериментальное значение второго спектрального момента полосы $\nu_1 + \nu_3$ составляет $M(2)_{\text{Exp}} = 900 \text{ cm}^{-2}$.

Расчет OPDS контура полосы ν_3 дает значение второго спектрального момента этой полосы $M(2)_{\text{Calc}} = M(2)_{\text{RDD}} + M(2)_{\text{RF}} = 910 \text{ cm}^{-2}$, что находится в хорошем согласии с экспериментальной величиной второго спектрального момента полосы $\nu_1 + \nu_3$ $M(2)_{\text{Exp}} = 900 \text{ cm}^{-2}$.

В то же время из табл. 2 видно, что экспериментальные данные вторых спектральных моментов полосы ν_3 CF_4 в жидкой и β -кристаллической фазах в ИК и КР-спектрах сильно отличаются друг от друга. Такое же расхождение наблюдается и для значений вторых моментов полосы поглощения $\nu_1 + \nu_3$ и ν_3 в спектре поглощения. Этот эффект возникает из-за отсутствия ЛО-ветви в контуре фундаментальной полосы экстинкции (рис. 2, спектры 2 и 3) и может быть описан соотношением $M(2)_{\text{Fund}} = (2/3)M(2)_{\text{Comb}}$, где $M(2)_{\text{Fund}}$ — второй спектральный момент фундаментальной полосы поглощения, $M(2)_{\text{Comb}}$ — второй спектральный момент соответствующей составной полосы. Подобный эффект описан в работе [9], посвященной восстановлению контуров полос экстинкции ν_5 и ν_{10} C_2F_6 в жидкой и кристаллических фазах.

Контур составной полосы $\nu_1 + \nu_3$ в отличие от контура полосы ν_3 в спектре поглощения имеет ярко выраженные ЛО- и ТО-ветви. Появление ЛО-ветви в этом контуре связано со спецификой формирования контура полосы за счет РДД взаимодействия состояний, соответствующих одновременным колебательным переходам. Подробно этот вопрос рассмотрен в приложении.

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 2, видно, что значение второго спектрального момента при переходе от спектра жидкости к спектру пластического кристалла остается практически неизменным в пределах погрешности. Для объяснения такого постоянства можно проследить влияние изменений параметров расчета OPDS контуров (параметр разброса молекулярных координат (σ) и эффективное координационное число (n)) на значение второго спектрального момента полосы ν_3 . Используем параметры из вышеприведенного расчета OPDS контура полосы ν_3 в спектре жидкости: $\sigma = 0.075$ и $n = 10.5$; при заданных параметрах рассчитанный второй спектральный момент полосы составляет 910 cm^{-2} . Если применить данную модель к описанию пластического кристалла, т.е. убрать вакантные места и принять эффективное координационное число за $n = 12$ с сохранением параметра разброса молекулярных координат $\sigma = 0.075$, то соответствующий рассчитанный второй спектральный момент составит 1025 cm^{-2} . Рассчитанные величины вторых спектральных моментов находятся в согласии с их экспериментальными значениями.

Заключение

В настоящей работе были рассмотрены механизмы формирования контуров полос ν_3 в спектрах поглощения и КР CF_4 в фазах жидкости и пластического кристалла.

Экспериментальный спектр КР, полученный в настоящей работе, позволил определить условия вращательно-го коллапса для жидкости тетрафторметана.

Показано, что в спектрах поглощения контуры полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$ формируются преимущественно двумя механизмами — межмолекулярным РДД взаимодействием и внутримолекулярным резонансом Ферми. Анализ

полосы ν_3 в спектрах КР показал необходимость учета вклада заторможенного вращения в формирование контура этой полосы.

Расчет контура полосы ν_3 с использованием твердотельного подхода к описанию молекулярной жидкости дал хорошее согласие с экспериментальными данными.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ „Центр прикладной аэродинамики“ и „Нанотехнологии“ за помощь в создании жидкостного криостата, а также ресурсному центру СПбГУ „Геомодель“ за предоставление оборудования для регистрации спектров, а также П.К. Сергееву за помощь в организации эксперимента.

Финансирование работы

Т.С. Катаева поддержана грантом РФФИ № 19-33-90073, О.С. Голубкова и Д.Н. Щепкин — грантом РФФИ № 0-03-00536.

Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

Приложение

В приложении рассмотрена последовательность решения векового уравнения порядка $3N^2$, которое описывает РДД взаимодействие N молекул CF_4 в спектральной области составного колебания $\nu_1 + \nu_3$, где ν_1 — неактивное в поглощении колебание, а ν_3 — сильное в дипольном поглощении колебание.

Функция дипольного момента каждой молекулы может быть разложена в ряд Тейлора по безразмерным колебательным координатам q : $P^{(n)} = P_i^{(n)'} q_i^{(n)} + P_j^{(n)'} q_j^{(n)} + P_{ij}^{(n)''} q_i^{(n)} q_j^{(n)} + \dots$, где нижние индексы обозначают номера нормальных колебаний; верхние индексы — номера молекул. Это разложение подразумевает убывание по параметру P_{ij}''/P_i' .

Возмущение, связанное с РДД взаимодействием системы (см. выражение (3)), состоящей из N молекул в жидкости, можно представить в виде суммы парных взаимодействий:

$$V = \frac{1}{hcR_0^3} \sum_{n \neq m}^N [P_i^{(n)'} q_i^{(n)} + P_{ij}^{(n)''} q_i^{(n)} q_j^{(n)}] \times [P_i^{(m)'} q_i^{(m)} + P_{ij}^{(m)''} q_i^{(m)} q_j^{(m)}] \left(\frac{R_0}{R_{nm}}\right)^3 f(\theta_{nm}). \quad (A1)$$

В нулевом приближении стационарной теории возмущений волновая функция всей молекулярной системы L представляется как произведение волновых функций

всех молекул системы, $\Psi_L^0 = \prod_{i=1}^N \Psi_V^{(i)}$, зависящих каждая от своего набора колебательных квантовых чисел; $E_L^0 = \sum_{i=1}^N E_V^{(i)}$ — колебательная энергия системы молекул, полученная в приближении учета ангармоничности во втором порядке теории возмущений.

Для упрощения формулировок введем следующие обозначения: c -level (combinational vibration level) — уровень, соответствующий составному колебанию $(\nu_1 + \nu_3)^{(n)}$ одной молекулы n ; s -level (simultaneous vibration levels) — уровень, соответствующий одновременному колебательному переходу $(\nu_1)^{(n)} + (\nu_3)^{(m)}$ на паре молекул n и m . Соответствующие этим уровням переходы будем обозначать как c -transition и s -transition.

Рассмотрим вид векового уравнения для случая РДД взаимодействия фундаментальных невырожденных колебаний ν_i в системе, состоящей из N молекул:

$$\begin{matrix} & 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ \begin{matrix} (v_i)^{(1)} \\ (v_i)^{(2)} \\ (v_i)^{(3)} \\ \dots \\ (v_i)^{(N)} \end{matrix} & \begin{matrix} \langle 1; 0; 0; \dots 0 \\ \langle 0; 1; 0; \dots 0 \\ \langle 0; 0; 0; \dots 0 \\ \dots \\ \langle 0; 0; 0; \dots 1 \end{matrix} & \begin{matrix} \left| \begin{matrix} -\lambda & a_{12}f(\vartheta_{12}) & a_{13}f(\vartheta_{13}) & \dots & a_{1N}f(\vartheta_{1N}) \\ a_{21}f(\vartheta_{21}) & -\lambda & a_{23}f(\vartheta_{23}) & \dots & a_{2N}f(\vartheta_{2N}) \\ a_{31}f(\vartheta_{31}) & a_{32}f(\vartheta_{32}) & -\lambda & \dots & a_{3N}f(\vartheta_{3N}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{N1}f(\vartheta_{N1}) & a_{N2}f(\vartheta_{N2}) & a_{N3}f(\vartheta_{N3}) & \dots & -\lambda \end{matrix} \right. \end{matrix} \end{matrix}$$

В этом уравнении матричный элемент взаимодействия определяется значениями параметров a и f .

Введем следующие упрощения.

1. В выражении для возмущения системы (A1) перекрестные произведения не учитываются. Возмущение разделено на 2 части, которые принципиально различаются по величине и коррелируют с уменьшением параметров разложения функции дипольного момента молекулы. Можно выделить два типа матричных элементов взаимодействия.

Матричный элемент взаимодействия

$$W = \frac{1}{hcR_0^3} \left(\frac{R_0}{R_{nm}}\right)^3 P_i^{(n)'} P_i^{(m)'} f(\theta_{nm}) = a \left(\frac{R_0}{R_{nm}}\right)^3 f(\theta_{nm})$$

соответствует двум типам взаимодействия: а) s -уровней $(\nu_1)^{(n)} + (\nu_3)^{(m)}$ и $(\nu_1)^{(n)} + (\nu_3)^{(l)}$, где $n \neq m \neq l$; б) c -уровня $(\nu_1 + \nu_3)^{(n)}$ и s -уровня $(\nu_1)^{(n)} + (\nu_3)^{(m)}$, где $n \neq m$ и n фиксировано.

Матричный элемент взаимодействия

$$w = \frac{1}{hcR_0^3} \left(\frac{R_0}{R_{nm}}\right)^3 P_{ij}^{(n)''} P_{ij}^{(m)''} f(\theta_{nm}) = b \left(\frac{R_0}{R_{nm}}\right)^3 f(\theta_{nm})$$

соответствует двум типам взаимодействия: а) c -уровней $(\nu_1 + \nu_3)^{(n)}$ и $(\nu_1 + \nu_3)^{(m)}$, где $n \neq m$; б) s -уровней $(\nu_1)^{(n)} + (\nu_3)^{(m)}$ и $(\nu_1)^{(m)} + (\nu_3)^{(n)}$, где $n \neq m$.

При составлении векового уравнения будем опускать индексы при параметре a , так как при данном

рассмотрении принципиальным является только порядок его величины. Кроме того, опустим фактор $(R_0/R_{nm})^3 f(\theta_{nm})$ в вековом уравнении, поскольку он не влияет на порядок величины матричного элемента взаимодействия.

2. При решении векового уравнения мы пренебрегаем резонансом Ферми, поскольку он не влияет на уширение контура.

3. Колебание ν_3 является трижды вырожденным, но для простоты будем рассматривать случай одномерного осциллятора (например, x -компонента дипольного момента) с соответствующим состоянием $\langle \nu_1 \nu_3 |$.

Учитывая изложенные выше упрощения, представим вековое уравнение в следующем виде: уравнение будет состоять из $(N + 1)$ блоков; первый блок будет учитывать взаимодействие c -состояний между собой, следующие блоки будут учитывать взаимодействие s -состояний друг с другом:

Из векового уравнения (A2) видно, что первый блок уравнения соответствует взаимодействию c -состояний $(\nu_1 + \nu_3)^{(n)}$ друг с другом, где $n = 1 : N$; этот блок имеет ту же структуру, что и в фундаментальной области спектра. Единственное отличие состоит в том, что взаимодействие происходит через малый параметр b . Второй спектральный момент определится как

$$M(2)_{\text{Comb}} = \sum_{i,k=1}^N b_{ik}^2.$$

В спектре поглощения такой контур будет в основном зависеть от вкладов вращения и эффектов ангармоничности. Однако в нашем случае наличие s -переходов в вековом уравнении приводит к расширению экситонной зоны из-за большого значения параметра a . Запишем то же вековое уравнение в другом порядке. Уравнение будет состоять из N блоков, и каждый блок будет включать в себя взаимодействие одного c -состояния $(\nu_1 + \nu_3)^{(n)}$ с $(N - 1)$ s -состояниями $(\nu_1)^{(n)} + (\nu_3)^{(m)}$:

	1	2	3	...N													
$(\nu_1 + \nu_3)^{(1)}$	$\langle 11; 00; 00; \dots 00 $	$-\lambda$	b	b	$\dots b$	a	a	$a \dots$	a	0	0	0...	0				
$(\nu_1 + \nu_3)^{(2)}$	$\langle 00 ; 11; 00; \dots 00 $	b	$-\lambda$	$b \dots$	b	0	0	0...	0	0	0	0...	0				
$(\nu_1 + \nu_3)^{(3)}$	$\langle 00; 00; 11; \dots 00 $	b	b	$-\lambda \dots$	b	0	0	0...	0	0	0	0...	0				
...				
$(\nu_1 + \nu_3)^{(N)}$	$\langle 00; 00; 00; \dots 01 $	b	b	$b \dots$	λ	0	0	00	0	a	a	$a \dots$	a				
$(\nu_1)^{(1)} + (\nu_3)^{(2)}$	$\langle 10; 01; 00; \dots 00 $	a	0	0...	0	$\Delta - \lambda$	a	$a \dots$	a	0	0	0...	0				
$(\nu_1)^{(1)} + (\nu_3)^{(3)}$	$\langle 10; 00; 01; \dots 00 $	a	0	0...	0	a	$\Delta - \lambda$	$a \dots$	a	0	0	0...	0				
...				
$(\nu_1)^{(1)} + (\nu_3)^{(N)}$	$\langle 10; 00; 00; \dots 01 $	a	0	0...	0	a	a	$a \dots$	$\Delta - \lambda$	b	0	0...	0	= 0.			
$(\nu_1)^{(2)} + (\nu_3)^{(1)}$	$\langle 01; 10; 00; \dots 00 $	a	0	0...	0	b	0	0...	0	0	0	0...	0				
$(\nu_1)^{(2)} + (\nu_3)^{(3)}$	$\langle 00; 10; 01; \dots 00 $	0	a	0...	0	0	0	0...	0	0	0	0...	0				
...				
$(\nu_1)^{(2)} + (\nu_3)^{(N)}$	$\langle 00; 10; 00; \dots 01 $	0	a	0...	0	0	0	0...	0	0	0	0...	0				
$(\nu_1)^{(N)} + (\nu_3)^{(1)}$	$\langle 01; 00; 00; \dots 10 $	0	0	0...	a	0	0	0...	b	$\Delta - \lambda$	a	$a \dots$	0				
$(\nu_1)^{(N)} + (\nu_3)^{(2)}$	$\langle 00; 01; 00; \dots 10 $	0	0	0...	a	0	0	0...	0	a	$\Delta - \lambda$	$a \dots$	0				
...				
$(\nu_1)^{(N)} + (\nu_3)^{(N-1)}$	$\langle 00; 00; \dots 01; \dots 10 $	0	0	0...	a	0	0	00	0	a	a	$a \dots$	$\Delta - \lambda$	(A2)			

	1	2	3...	(N-1)	N														
$(\nu_1 + \nu_3)^{(1)}$	$\langle 11; 00; 00; \dots$	$00; 00$	$-\lambda$	a	a	\dots	a	0	b	0	\dots	0	0	0	0	0	0	0	$0 \dots b$
$(\nu_1)^{(1)} + (\nu_3)^{(2)}$	$\langle 10; 01; 00; \dots$	$00; 00$	a	$\Delta - \lambda$	a	\dots	a	0	0	0	\dots	0	0	0	0	0	0	0	$0 \dots 0$
$(\nu_1)^{(1)} + (\nu_3)^{(3)}$	$\langle 10; 00; 01; \dots$	$00; 00$	a	a	$\Delta - \lambda$	\dots	a	0	0	0	\dots	0	0	0	0	0	0	0	$0 \dots 0$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
$(\nu_1)^{(1)} + (\nu_3)^{(N)}$	$\langle 10; 00; 00; \dots$	$00; 01$	a	a	a	\dots	$\Delta - \lambda$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$0 \dots 0$
$(\nu_1)^{(2)} + (\nu_3)^{(1)}$	$\langle 01; 10; 00; \dots$	$00; 00$	0	0	0	\dots	0	$\Delta - \lambda$	a	a	\dots	a	0	0	0	0	0	0	$0 \dots 0$
$(\nu_1 + \nu_3)^{(2)}$	$\langle 00; 11; 00; \dots$	$00; 00$	b	0	0	\dots	0	a	$-\lambda$	a	\dots	a	0	0	0	0	0	0	$0 \dots 0$
$(\nu_1)^{(2)} + (\nu_3)^{(3)}$	$\langle 00; 10; 01; \dots$	$00; 00$	0	0	0	\dots	0	a	a	$\Delta - \lambda$	\dots	a	0	0	0	0	0	0	$0 \dots 0$
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
$(\nu_1)^{(2)} + (\nu_3)^{(N)}$	$\langle 00; 10; 00; \dots$	$00; 00$	0	0	0	\dots	0	a	a	a	\dots	$\Delta - \lambda$	0	0	0	0	0	0	$0 \dots 0$
$(\nu_1)^{(N)} + (\nu_3)^{(1)}$	$\langle 01; 00; 00; 00; 10$	$00; 10$	0	0	0	\dots	0	0	0	0	0	0	0	0	$\Delta - \lambda$	a	a	$a \dots a$	
$(\nu_1)^{(N)} + (\nu_3)^{(2)}$	$\langle 00; 01; 00; 00; 10$	$00; 10$	0	0	0	\dots	0	0	0	0	0	0	0	0	a	$\Delta - \lambda$	a	$a \dots a$	
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
$(\nu_1)^{(N)} + (\nu_3)^{(N-1)}$	$\langle 00; 00; 00; 01; 10$	$00; 10$	0	0	0	\dots	0	0	0	0	0	0	0	0	a	a	a	$a \dots a$	
$(\nu_1 + \nu_3)^{(N)}$	$\langle 00; 00; 00; 00; 11$	b	0	0	0	\dots	0	0	0	0	0	0	0	0	a	a	a	$\dots - \lambda$	(A3)

Из уравнения (A3) видно, что взаимодействие внутри каждого диагонального подблока происходит через параметр a , что приводит к значению второго спектрального момента $M(2)_{\text{simult}} = \sum_{i,k=1}^N a_{ik}^2$.

Суммарный второй спектральный момент OPDS контура полосы $\nu_1 + \nu_3$ является суммой вторых спектральных моментов двух механизмов:

$$M(2)_{\text{OPDS}}(\nu_1 + \nu_3) = M(2)_{\text{comb}} + M(2)_{\text{simult}}$$

$$= \sum_{i,k=1}^N b_{ik}^2 + \sum_{i,k=1}^N a_{ik}^2 = \sum_{i,k=1}^N (b_{ik}^2 + a_{ik}^2).$$

Таким образом, характерная полуширина OPDS-контура $2\sqrt{M(2)_{\text{OPDS}}} = \sqrt{\sum_{i,k=1}^N (b_{ik}^2 + a_{ik}^2)}$ и определяется в основном взаимодействием s -состояний, т.е. одновременными переходами.

Список литературы

- [1] Коломийцова Т.Д., Федосеев В.Г., Щепкин Д.Н. // Опт. и спектр. 1995 Т. 79. С. 568; Kolomiitsova T.D., Fedoseev V.G., Shchepkin D.N. // Opt. Spectr. 1995 V. 79. P. 523.
- [2] Коломийцова Т.Д., Кондауров В.А., Щепкин Д.Н. // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. № 2. С. 220; Kolomiitsova T.D., Kondaurov V.A., Shchepkin D.N. // Opt. Spectrosc. 2001. V. 91. P. 203. doi 10.1134/1.1397840
- [3] Kolomiitsova T.D., Burtsev A.P., Fedoseev V.G., Shchepkin D.N. // Chem. Phys. 1998. V. 238. P. 315. doi 10.1016/S0301-0104(98)00230-4
- [4] Бурцев А.П., Бочаров В.Н., Коломийцова Т.Д., Щепкин Д.Н. // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 415; Burtsev A.P., Bocharov V.N., Kolomiitsova T.D., Shchepkin D.N. // Opt. Spectrosc. 2006. V. 100. P. 372. doi 10.1134/s0030400x06030118
- [5] Yvinec M., Pick R.M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3440. doi 10.1063/1.438732
- [6] Gilbert M., Drifford M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3205. doi 10.1063/1.434295
- [7] Fournier R.P., Savoie R., Bessette F., Cabana A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 1159. doi 10.1063/1.1670204
- [8] Sergeev P.K., Shchepkin D.N., Kolomiitsova T.D., Bertsev V.V., Asfin R.E. // Appl. Spectrosc. 2015. V. 69. P. 507. doi 10.1366/14-07702
- [9] Kataeva T.S., Golubkova O.S., Shchepkin D.N., Asfin R.E. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1187. P. 1. doi 10.1016/j.molstruc.2019.03.050
- [10] Burtsev A.P., Kolomiitsova T.D., Shchepkin D.N. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 379. P. 495. doi 10.1016/j.cplett.2003.06.001
- [11] Dobrotvorskaia A.N., Gatilova A.V., Murzin P.D., Rudakova A.V., Shchepkin D.N., Tsyganenko A.A. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2018. V. 354. P. 4. doi 10.1016/j.jphotochem.2017.09.066
- [12] Fournier R.P., Savoie R., Bessette F., Cabana A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 1159. doi 10.1063/1.1670204
- [13] Golubkova O.S., Shchepkin D.N., Bertsev V.V., Sergeev P.K. // J. Mol. Struct. 2015. V. 1091. P. 20. doi 10.1016/j.molstruc.2015.02.059
- [14] Cherevatova A.N., Bocharov V.N., Kolomiitsova T.D., Shchepkin D.N., Tokhadze K.G. // Low Temp. Phys. 2010. V. 36. P. 439. doi 10.1063/1.3432261
- [15] Булычев В.П., Коломийцова Т.Д., Щепкин Д.Н. // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. С. 647; Bulychev V.P., Kolomiitsova T.D., Shchepkin D.N. // Opt. Spectrosc. 1994. V. 76. P. 647.

- [16] Дубровская Е.В., Коломийцова Т.Д., Шурухина А.В., Щепкин Д.Н. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 2. С. 233; *Dubrovskaya E.V., Kolomiitsova T.D., Shurukhina A.V., Shchepkin D.N.* // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. P. 223. doi 10.1134/s0030400x16020089
- [17] Кондауров В.А., Меликова С.М., Щепкин Д.Н. // Опт. и спектр. 1984. Т. 56. № 6. С. 1020; *Kondaurov V.A., Melikova S.M., Shchepkin D.N.* // Opt. Spectrosc. 1984. V. 56. P. 626.
- [18] *Gilbert M., Drifford M.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 923. doi 10.1063/1.433161
- [19] *Andrianov D.S., Cherevatova A.N., Kolomiitsova T.D., Shchepkin D.N.* // Chem. Phys. 2009. V. 364. P. 69. doi 10.1016/j.chemphys.2009.08.013