

02

## Криоспектроскопическое исследование резонансных мультиплетов $\nu_s \approx 2\nu_b$ в молекуле $\text{CHF}_3$

© С.М. Меликова<sup>1</sup>, К.С. Рутковский<sup>1</sup>, Д.Н. Щепкин<sup>1</sup>, S. Macholl<sup>2</sup>, W.A. Herrebout<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Queen Mary University of London,  
EC1M 6BQ London, UK

<sup>3</sup> University of Antwerp,  
B-2020 Antwerp, Belgium

✉ e-mail: s.melikova@spbu.ru

Поступила в редакцию 14.03.2021 г.

В окончательной редакции 14.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Исследованы последовательности ферми-резонансов  $\nu_s \approx 2\nu_b$  в ИК спектре раствора фтороформа ( $\text{CHF}_3$ ) в сжиженном криптоне. Здесь  $\nu_s$  — валентное СН-колебание,  $\nu_b$  — деформационное колебание. Показано, что для корректного описания резонансных мультиплетов при высокой степени колебательного возбуждения необходимо привлечение расширенного набора спектроскопических параметров. В частности, необходимо учитывать зависимость от колебательных квантовых чисел ангармонической постоянной взаимодействия  $\alpha_{s,bb}$ . Выводы обобщаются для произвольного случая СН-хромофора  $\text{CHX}_3$ .

**Ключевые слова:** ферми-резонанс, фтороформ,  $\text{CHF}_3$ , СН-хромофор, ангармоничность.

DOI: 10.21883/OS.2021.08.51197.2002-21

### Введение

Авторы посвящают статью профессору Михаилу Олеговичу Буланину, который был нашим коллегой и учителем. Долгие годы он был заведующим кафедрой молекулярной спектроскопии физического факультета СПбГУ. Под его руководством на кафедре разрабатывался метод криоспектроскопии [1], который успешно применялся, в том числе, для изучения процессов внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии. Ключевую роль в этих процессах играют ангармонические колебательные взаимодействия, в частности резонансы Ферми. Молекула фтороформа  $\text{CHF}_3$  является классической модельной системой для изучения такого рода процессов, так как характерной особенностью ее ИК спектра является сильный резонанс Ферми  $\nu_1 \approx 2\nu_4$  между валентным колебанием  $\nu_1(\text{CH})$  и обертоном деформационного колебания.

При колебательном возбуждении исходный резонанс приводит к появлению резонансных мультиплетов (полюад) вида

$$(I) \quad N\nu_1 \approx (N-1)\nu_1 + 2\nu_4 \approx \dots \approx (N-k)\nu_1 + 2k\nu_4 \approx \dots \approx 2N\nu_4 \quad (\text{симметрия } A_1, \quad l_4 = 0)$$

и

$$(II) \quad N\nu_1 + \nu_4 \approx (N-1)\nu_1 + 3\nu_4 \approx \dots \approx (N-k)\nu_1 + (2k+1)\nu_4 \approx \dots \approx (2N+1)\nu_4$$

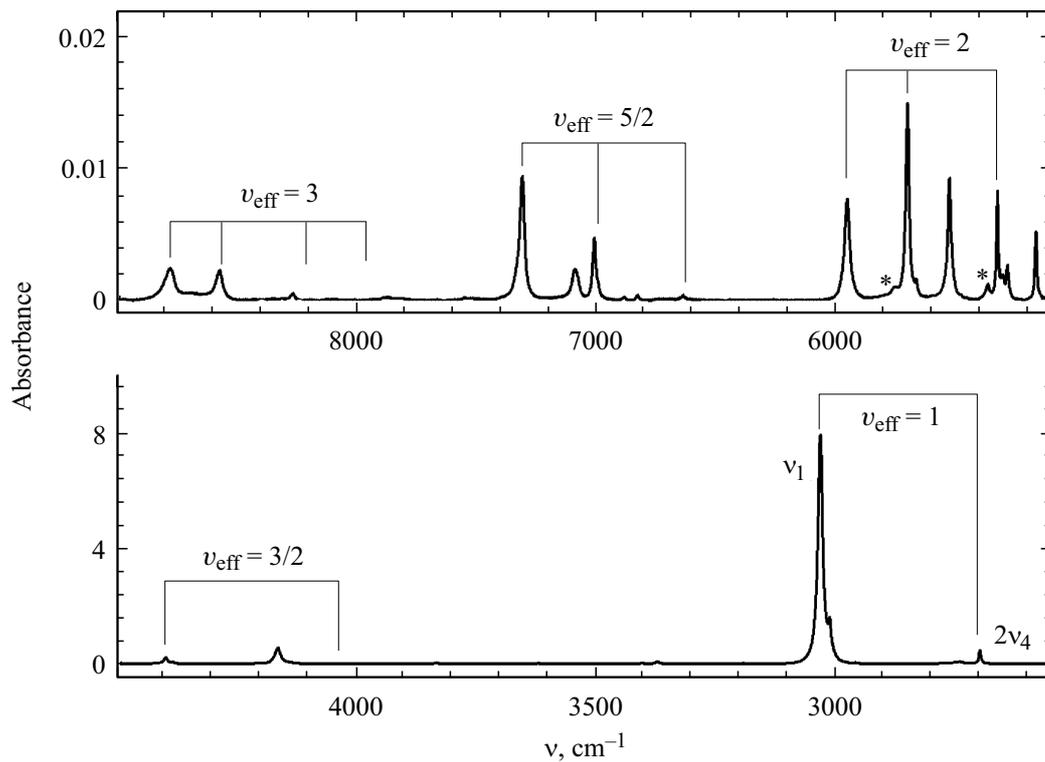
$$(\text{симметрия } E, \quad l_4 = 1),$$

где  $l_4$  — квантовое число колебательного момента. В работах [2–11] были исследованы резонансные по-

люады в спектрах газовой фазы вплоть до  $N = 6$ . Из избыточной системы уравнений по методу наименьших квадратов определялись 7 параметров резонанса Ферми: кубическая постоянная взаимодействия  $\alpha_{144}$ , невозмущенная частота  $\nu_1^0$ , частота деформационного колебания  $\nu_4$  и постоянные ангармоничности  $x_{11}$ ,  $x_{14}^0$ ,  $x_{44}^0$ ,  $g_{44}^0$ . Полученная таким образом из эксперимента кубическая постоянная  $\alpha_{144}$  составляет  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  (от 99 до  $106 \text{ cm}^{-1}$  [2,5,8,11]). В то же время теоретические значения, полученные из модельных расчетов ( $194 \text{ cm}^{-1}$  [8],  $182 \text{ cm}^{-1}$  [12]) и расчетов *ab initio* ( $187 \text{ cm}^{-1}$  [11,13],  $199 \text{ cm}^{-1}$  [14]) в два раза превышают „экспериментальное“ значение. В настоящей работе анализируются причины такого расхождения и рассматривается вопрос определения параметров резонанса из широкого набора экспериментальных частот.

### Эксперимент и квантово-химический расчет

В настоящей работе был исследован ИК спектр поглощения раствора  $\text{CHF}_3$  в сжиженном криптоне при  $118 \text{ K}$ . Выбор криптона определяется хорошей растворимостью фтороформа в данном криорастворителе. Спектры регистрировались на FTIR-спектрометрах Bruker IFS 66v и Nicolet 6700 с разрешением  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Использовался криостат с оптической длиной пути  $7 \text{ cm}$ . Детально экспериментальная методика криоспектроскопии описана в работе [15]. Концентрация  $\text{CHF}_3$  варьировала от  $10^{16}$  до  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . На рис. 1 приведен ИК спектр  $\text{CHF}_3$  в области резонансных мультиплетов с  $N = 1-3$ .



**Рис. 1.** Спектр поглощения раствора CHF<sub>3</sub> в жидком Kr. Результирующий спектр получен путем „сшивания“ из набора экспериментальных спектров при различных концентрациях.

Обозначение  $\nu_{\text{eff}}$  соответствует введенному в [2] эффективному квантовому числу (chromophore quantum number)  $\nu_{\text{eff}} = \nu_1 + \nu_4/2$ . Кроме описанных в литературе последовательностей типа (I) и (II), в жидком Kr наблюдается резонансный дублет третьего типа ( $E, l_4 = 2$ ):  $\nu_1 + 2\nu_4 \approx 4\nu_4$ . На рис. 1 эти переходы отмечены символом \*. Всего в спектре раствора CHF<sub>3</sub> в Kr наблюдается 16 переходов с  $\nu_{\text{eff}} \leq 3$ , их частоты приведены в табл. 1.

Квантово-химический расчет потенциальной поверхности молекулы CHF<sub>3</sub> по нормальным безразмерным координатам  $Q_1$  и  $X_4, Y_4$  проводился с использованием пакета G16 [17] на уровне MP2/6-31+G( $d, p$ ).

### Расчет частот резонансных мультиплетов

Частоты рассчитывались в приближении взаимодействия двух изолированных колебаний  $\nu_s(\nu_1)$  и  $\nu_b(\nu_4)$  в предположении, что взаимодействие с остальными колебаниями может быть учтено по теории возмущений. Запишем ангармоническую часть потенциальной энергии симметричного волчка ( $C_{3v}$ ) как функцию нормальных безразмерных координат, отвечающих колеба-

ниям  $\nu_s$  и  $\nu_b$ :

$$\begin{aligned}
 V = & \alpha_{sss} Q_s^3 + \alpha_{sbb} Q_s \rho_b^2 + \alpha_{bbb} \rho_b^3 \cos 3\phi_b + \beta_{sss} Q_s^4 \\
 & + \beta_{sbb} Q_s^2 \rho_b^2 + \beta_{sbbb} Q_s \rho_b^3 + \beta_{bbbb} \rho_b^4 + \gamma_{sss} Q_s^5 \\
 & + \gamma_{ssbb} Q_s^5 \rho_b^2 + \gamma_{ssbbb} Q_s^5 \rho_b^3 \cos 3\phi_b + \gamma_{sbbb} Q_s \rho_b^4 \\
 & + \gamma_{bbbb} \rho_b^5 \cos 3\phi_b + \dots,
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $\rho_b$  и  $\phi_b$  — полярные нормальные координаты, связанные с декартовыми координатами соотношениями  $X_b = \rho_b \cos \phi_b, Y_b = \rho_b \sin \phi_b$ .

Резонанс Ферми  $\nu_s \approx 2\nu_b$  приводит к тому, что при возбуждении  $N$  квантов по моде  $\nu_s$  необходимо рассматривать взаимодействие между  $N + 1$  колебательными состояниями. Последовательность взаимодействующих состояний  $\langle \nu_s, \nu_b^l \rangle$  можно записать как

$$\langle N, l_b^b \rangle, \dots, \langle N - k, 2k + l_b^b \rangle, \dots, \langle 0, 2N + l_b^b \rangle, \tag{2}$$

где  $\nu_s = N - k, \nu_b = 2k + l_b, N = 0, 1, 2, \dots, k = 0, 1, 2, \dots, N$ .

Как отмечалось в [18,19], вековое уравнение в общем случае представляет собой бесконечную систему взаимодействующих между собой блоков с разными  $N$ . Матричный элемент взаимодействия произвольного со-

**Таблица 1.** Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот переходов с  $N \leq 3$  в спектре  $\text{CHF}_3$  в растворе в жидком Kr и в газовой фазе

Symm	$\nu_{\text{eff}}$	Раствор в жидком Kr, 118 K				Газовая фаза [2]			
		$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	$w$	$\delta, \text{cm}^{-1}$		$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	$w$	$\delta, \text{cm}^{-1}$	
				$m = 6$	$m = 8$			$m = 6$	$m = 8$
$A_1$	1	2701.8	10	0.6	0.03	2710.21	10	0.74	0.4
		3032.6*	5	-0.4	-0.4	3033.55*	10	0.52	0.1
	2	5322.5	1	-0.5	0.3	5337.0	10	0.4	0.16
		5698.0	1	-0.5	-0.6	5710.49	10	-1.33	-1.28
		5950.1	1	2.1	2.6	5959.44	10	-0.32	-0.21
	3	7874	0.1	-10	-3	7890.0	0.5	-5.93	-1.81
		8267.0	1	-0.4	0.2	8286.0	2	0.10	0.07
		8573.0	1	0.2	-0.1	8589.28	5	0.52	0.61
		8779.0	1	-2	-2	8792.75	5	-0.13	-0.3
	$E$	3/2	4033	0.1	0	-0.8	4044.0	0.5	1.20
4396.2			1	-2.2	-1.8	4400.0	2	1.57	1.87
5/2		7006.4	1	0.8	0	7018.0	1	5.09	4.5
		7306.9	1	2.7	2.5	7322.0	1	1.17	1.02
1		2745.1	1	0.9	-0.3	2754.80	10	0.13	-0.40
2		5363.0	1	1.7	0.3	-	-	-	-
		5755	0.1	-0.8	-2	-	-	-	-
$\chi^2, \text{cm}^{-2}$			2.27	1.74			1.83	1.61	
$\alpha_{144}, \text{cm}^{-1}$			106	177			106	166	

Примечание. Использовались следующие значения частот деформационного колебания:  $\nu_4 = 1373.1 \text{ cm}^{-1}$  (раствор в Kr) и  $\nu_4 = 1377.85 \text{ cm}^{-1}$  [2] (газовая фаза).

\* Частота  $\nu_1$  исправлена на резонанс Дарлинг–Деннисона ( $\nu_1 = \nu_4 + \nu_5 + \nu_6$  ( $A_1$ )) с использованием матричного элемента взаимодействия  $W = 3.7 \text{ cm}^{-1}$  [16] (в жидком Kr экспериментальная частота  $\nu_1 = 3033.1 \text{ cm}^{-1}$ , в газовой фазе  $3035.5 \text{ cm}^{-1}$  [2]).

стояния  $\langle \nu_1, \nu_b^b |$  внутри одного блока равен

$$\begin{aligned} \langle \nu_1, \nu_b^b | V | \nu_s - 1, \nu_b + 2^b \rangle = \\ = - \frac{\sqrt{\nu_s(\nu_b - l_b + 2)(\nu_b + l_b + 2)}}{2\sqrt{2}} \alpha_{sbb}. \end{aligned} \quad (3)$$

Матричные элементы взаимодействия  $N$ -го блока с соседним  $(N + 1)$ -м равны

$$\begin{aligned} \langle \nu_1, \nu_b^b | V | \nu_1 + 1, \nu_b^b \rangle = \sqrt{\frac{\nu_1 + 1}{2}} (\nu_b + 1) \alpha_{1bb} \\ + 3 \left( \frac{\nu_1 + 1}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \alpha_{111}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \langle \nu_1, \nu_b^b | V | \nu_1, \nu_b + 2^b \rangle = - \left( \nu_b + \frac{1}{2} \right) \\ \times \frac{\sqrt{\nu_s(\nu_b - l_b + 2)(\nu_b + l_b + 2)}}{2} \beta_{11bb}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \langle \nu_1, \nu_b^b | V | \nu_1 + 2, \nu_b - 2^b \rangle = \\ = \frac{\sqrt{(\nu_1 + 1)(\nu_1 + 2)(\nu_b^2 - l_b^2)}}{4} \beta_{11bb}. \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогично можно записать выражения для взаимодействия с  $(N - 1)$ -м блоком. Матричные элементы взаимодействия состояний  $N$ -го и  $N + 1$ -го блоков имеют порядок величины  $W \sim N^{3/2} \alpha \sim N^2 \beta$ , расщепление между ними  $\Delta \sim \nu_1 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ . Для молекулы  $\text{CHF}_3$  постоянные ангармоничности, полученные из расчета *ab initio*, следующие:  $\alpha_{111} = -360 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_{144} = 190 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\beta_{1144} = -100 \text{ cm}^{-1}$ . Это означает, что параметр малости теории возмущений имеет порядок величины  $W/\Delta \sim 0.06N^{3/2} \sim 0.03N^2$ . При малых  $N$  учет взаимодействия соседних блоков по теории возмущений второго порядка дает вклад в постоянные ангармоничности  $x_{ik}$ ,  $g_{ik}$ , однако при больших  $N$  необходимо учитывать поправки следующего порядка ( $y_{ikj}$  и  $g_{ikj}$ ).

Если учитывать взаимодействие соседних блоков по теории возмущений, то исходное вековое уравнение эффективно сводится к трехдиагональному виду, и задача определения частот резонансных мультиплетов решается путем его диагонализации.

Диагональный матричный элемент эффективного векового уравнения записывается в общем виде как

$$\begin{aligned} E(v_s, v_b^l) &= (v_s^0)v_s + (v_b)v_b + x_{ss}v_s(v_s - 1)(1 + A_1) \\ &+ x_{sb}^0v_s v_b(1 + A_2) + x_{bb}^0v_b(v_b - 1)(1 + A_3) \\ &+ g_{bb}^0[l_b^2(1 + A_4) - v_b(1 + A_5)], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{y_{sss}}{x_{ss}} \left( v_s + \frac{5}{2} \right) + \frac{y_{ssb}^0}{x_{ss}} + \dots, \\ A_2 &= \frac{y_{ssb}^0}{x_{sb}^0} (v_s + 1) + \frac{y_{sbb}^0}{x_{sb}^0} (v_b + 2) + \dots, \\ A_3 &= \frac{y_{sbb}^0}{2x_{bb}^0} + \frac{y_{bbb}^0}{x_{bb}^0} (v_b + 4) + \dots, \\ A_4 &= \frac{g_{sbb}^0}{g_{bb}^0} \left( v_s + \frac{1}{2} \right) + \frac{g_{bbb}^0}{g_{bb}^0} (v_b + 1) + \dots, \\ A_5 &= \frac{1}{2} \frac{g_{sbb}^0}{g_{bb}^0} + 2 \frac{g_{bbb}^0}{g_{bb}^0} + \dots \end{aligned}$$

Здесь  $x_{ik}, g_{ik}, y_{ikj}, g_{ikj}$  — постоянные ангармоничности, которые определяются как коэффициенты при степенях колебательных квантовых чисел в выражении для колебательной энергии:

$$\begin{aligned} G(v_s, v_b, l_b) &= \omega_s(v_s + 1/2) + \omega_b(v_b + 1/2) \\ &+ x_{ss}(v_s + 1/2)^2 + x_{sb}(v_s + 1/2)(v_b + 1) \\ &+ x_{bb}(v_b + 1)^2 + g_{bb}l_b^2 + y_{sss}(v_s + 1/2)^3 \\ &+ y_{ssb}(v_s + 1/2)^2(v_b + 1) + y_{sbb}(v_s + 1/2)(v_b + 1)^2 \\ &+ y_{bbb}(v_b + 1)^3 + g_{sbb}(v_s + 1/2)l_b^2 + g_{bbb}(v_b + 1)l_b^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Невозмущенные постоянные ангармоничности ( $x_{ik}^0, g_{ik}^0, y_{ikj}^0, g_{ikj}^0$ ) отличаются от обычных выражений [20] отсутствием резонансных членов вида  $c/(\omega_s - 2\omega_b)$ . Постоянные ангармоничности  $x_{ik}, g_{ik}$  имеют порядок величины квартичных ангармонических постоянных  $\beta_{iikk}$ . Постоянные  $y_{ikj}$  и  $g_{ikj}$  имеют порядок величины постоянных шестого порядка  $\delta_{ijklmn} \sim \beta^2/\omega$ , следовательно,  $y/x \sim \beta/\omega \sim 0.01$ .

Недиагональный матричный элемент векового уравнения, рассчитанный во втором порядке теории возмущений, можно записать как

$$\begin{aligned} W(v_s, v_b^l) &= - \frac{\sqrt{v_s(v_b - l_b + 2)(v_b + l_b + 2)}}{2\sqrt{2}} \\ &\times \alpha_{sbb}(1 + B_1), \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{3}{2} v_s \gamma_1 + 2(v_b + 2)\gamma_2 + \dots, \\ \gamma_1 &= \frac{y_{sssbb}}{\alpha_{sbb}} - \frac{\beta_{sbb}}{\omega_s} \left[ \frac{\alpha_{sss}}{\alpha_{sbb}} \left( 3 + \frac{\omega_s}{2\omega_b} + \frac{\omega_s}{\omega_s - \omega_b} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3} + \frac{2\omega_s}{3\omega_b} - \frac{\omega_s}{3(\omega_s - \omega_b)} \right], \\ \gamma_2 &= \frac{y_{sbbbb}}{\alpha_{sbb}} - \frac{\beta_{sbb}}{\omega_s} \left[ 1 + \frac{\omega_s}{4\omega_b} + \frac{\omega_s}{4(\omega_s - \omega_b)} \right]. \end{aligned}$$

Таким образом, за счет члена  $B_1$  появляется зависимость матричного элемента взаимодействия от колебательных квантовых чисел. Можно оценить эффективные значения кубической постоянной взаимодействия  $\alpha_{sbb}^{\text{eff}}(v_s, v_b^l) = \alpha_{sbb}(1 + B_1)$  для разных колебательных состояний (параметры для расчета взяты из табл. 2,  $\alpha_{sbb} = 177 \text{ cm}^{-1}$ ):

$$\begin{aligned} \alpha_{sbb}^{\text{eff}}(1, 0^0) &= 168 \text{ cm}^{-1}, \quad \alpha_{sbb}^{\text{eff}}(2, 0^0) = 158 \text{ cm}^{-1}, \\ \alpha_{sbb}^{\text{eff}}(5, 0^0) &= 130 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Видно, что эффективная кубическая постоянная заметно уменьшается с ростом  $N$ .

Поправки  $A_i$  в (7) и  $B_1$  в (9) имеют один и тот же порядок величины:  $A_i \sim B_1 \sim \beta N/\omega \sim 0.01N$ , однако  $B_1$  является поправкой к  $\alpha_{sbb}$ , а  $A_i$  — к величине следующего порядка малости:  $x_{ik} \sim \beta_{iikk}$ . Поэтому вначале необходимо учитывать параметры  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , а затем при увеличении  $N$  вводить 6 дополнительных параметров:  $y_{sss}, y_{ssb}, y_{sbb}, y_{bbb}, g_{sbb}, g_{bbb}$ .

## Определение параметров резонанса Ферми из экспериментальных данных

Параметры резонанса Ферми определялись из экспериментальных частот по методу наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [21]. Задача сводится к минимизации взвешенной суммы квадратов ошибок:

$$G_0 = \sum_{i=1}^n w_i \delta_i^2, \quad (11)$$

где  $\delta_i$  — разности рассчитанных и экспериментальных частот,  $w_i$  — их статистические веса. Для того чтобы можно было сравнивать результаты для различных систем, в качестве критерия мы использовали следующее выражение:

$$\chi^2 = \frac{G_0 n}{(n - m) \sum w_i} = \sigma^2 \frac{n}{\sum w_i}, \quad (12)$$

где  $n$  — число уравнений (число частот),  $m$  — число неизвестных (число параметров),  $\sigma^2 = G_0/(n - m)$  —

**Таблица 2.** Параметры резонанса Ферми, определенные по 16 частотам  $\text{CHF}_3$  в жидком Кг, по 32 частотам в газовой фазе и результаты расчета *ab initio*

№	Параметр	Жидкий Кг		Газовая фаза			<i>ab initio</i>
		6	8	6	8	14	
1	$\alpha_{144}, \text{cm}^{-1}$	106	177	101	150	190	200
2	$\nu_1^0, \text{cm}^{-1}$	3014	2989	3018	3001	2983	
3	$(x_{44} - g_{44})^0, \text{cm}^{-1}$	-13.1	-0.7	-13.9	-6.3	3.6	5.4
4	$x_{14}^0, \text{cm}^{-1}$	-27.5	-51	-27	-40	-60	-44
5	$(x_{44} + g_{44}), \text{cm}^{-1}$	-0.1	-0.7	-0.9	-1.1	0.0	0.6
6	$x_{11}, \text{cm}^{-1}$	-62	-61	-60	-59	-62	-68
7	$\gamma_1$	0	-0.035	0	-0.033	-0.036	
8	$\gamma_2$	0	-0.014	0	-0.008	-0.020	
9	$y_{111}, \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0.4	
10	$y_{114}, \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	1.2	
11	$y_{144}, \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0.1	
12	$g_{144}, \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	-1.4	
13	$y_{444}, \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	-0.2	
14	$g_{444}, \text{cm}^{-1}$	0	0	0	0	0.3	

дисперсия наблюдаемой частоты с единичным весом. Легко заметить, что формула (11) переходит в известную формулу для равноточных измерений [22,23]:  $\chi^2 = \sigma^2 = \sum \delta_i^2 / (n - m)$  при  $w_i = 1$ .

Данные по 16 частотам переходов  $\text{CHF}_3$  в жидком Кг до  $N = 3$  приведены в табл. 1. Статистические веса частот ( $w_i$ ) определяются точностью измерения и зависят от интенсивностей и полуширин полос поглощения, а также от наличия возмущений колебательными резонансами. В табл. 1 приведены ошибки  $\delta_i$  для решения системы 16 нелинейных уравнений с 6 неизвестными ( $m = 6$ :  $\nu_1^0, x_{11}, x_{14}^0, x_{44}^0, g_{44}^0, \alpha_{144}$ ) и с добавлением двух дополнительных параметров  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  ( $m = 8$ ). В последних строках таблицы приведены критерий  $\chi^2$  и полученная из решения кубическая постоянная  $\alpha_{144}$ . Видно, что добавление  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  приводит к уменьшению  $\chi^2$  почти в 1.5 раза, что свидетельствует о том, что эти параметры являются физически значимыми.

В той же таблице для сравнения приведены соответствующие литературные значения для 14 частот  $\text{CHF}_3$  в газовой фазе [2] и результаты их подгонки. Кроме того, была исследована зависимость величины  $\chi^2$  от переменной  $\alpha_{144}$ . Значение  $\alpha_{144}$  варьировало от 0 до  $200 \text{ cm}^{-1}$ , остальные параметры при этом оптимизировались в каждой точке. Полученные зависимости для раствора  $\text{CHF}_3$  в Кг и для газовой фазы показаны на рис. 2.

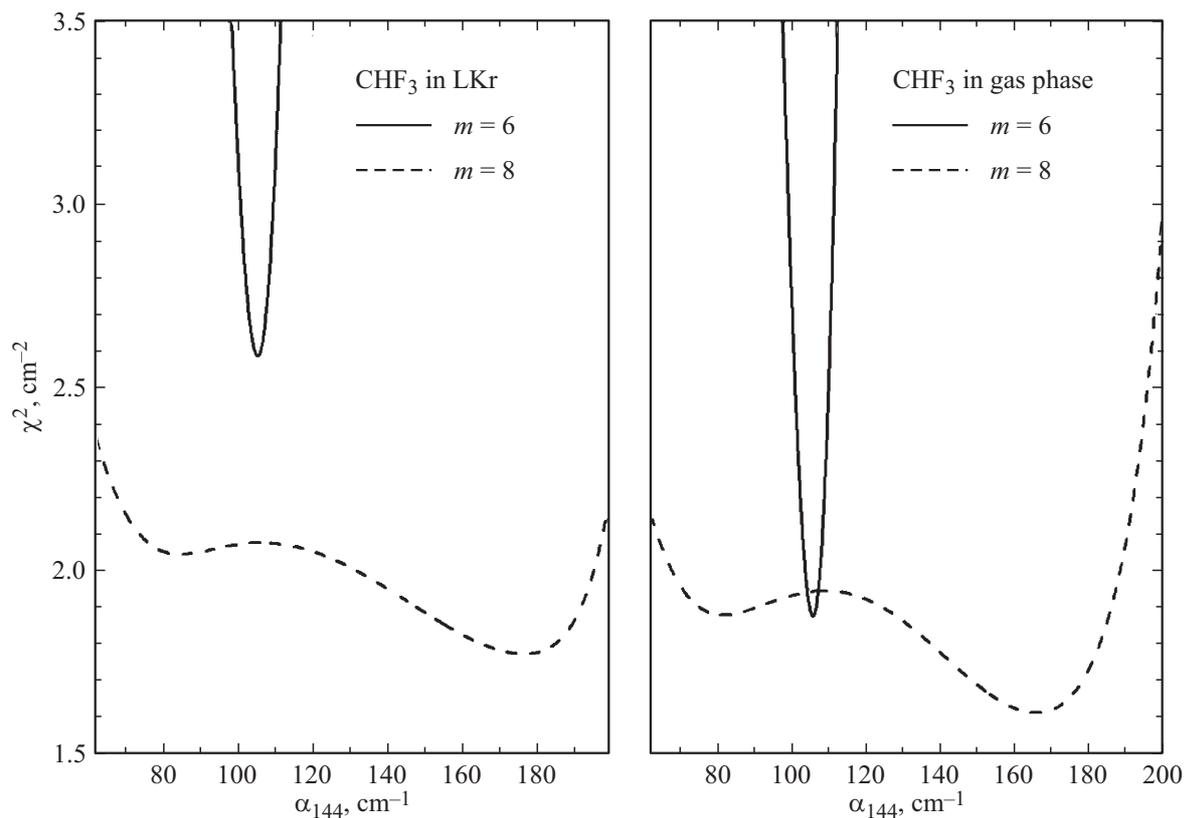
Видно, что в обоих случаях при  $m = 6$  имеется один выраженный минимум при  $\alpha_{144} = 106 \text{ cm}^{-1}$ . При  $m = 8$

кривая имеет два минимума: один при  $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$  и второй, более глубокий, при  $\alpha_{144} \sim 170 \text{ cm}^{-1}$ , что близко к теоретическому значению  $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$ . Полученные в результате процедуры подгонки параметры резонанса Ферми для случаев  $m = 6$  и  $m = 8$  представлены в табл. 2.

Для того чтобы определить более полный набор из 14 спектроскопических параметров ( $\nu_1^0, x_{11}, x_{14}^0, x_{44}^0, g_{44}^0, \alpha_{144}, \chi_1, \chi_2, y_{111}, y_{114}, y_{144}, y_{444}, g_{144}, g_{444}$ ), мы использовали все доступные в литературе экспериментальные частоты  $\text{CHF}_3$  в газовой фазе до  $N = 6$  включительно [8,24]. Из расчета были исключены предельно слабые полосы  $10777, 15025$  и  $14735 \text{ cm}^{-1}$ . В результате получена система из 32 нелинейных уравнений, решение которой дало набор параметров, приведенный в табл. 2.

Для  $m = 6, 8$  и  $14$  получились следующие значения  $\chi^2$ : 4.9, 2.5,  $1.2 \text{ cm}^{-2}$  (отношение 4:2:1) и  $\alpha_{144} = 101, 150, 190 \text{ cm}^{-1}$ . Последнее значение кубической постоянной близко к теоретическому. Дополнительным подтверждением корректности предложенного нами подхода служит работа [25], где показано, что для непротиворечивого объяснения изменений интенсивностей полос  $\nu_1$  и  $2\nu_4 (A_1)$ , наблюдаемых при переходе от мономера  $\text{CHF}_3$  к комплексам с водородной связью  $\text{F}_3\text{CH} \dots \text{B}$ , необходимо принять значение кубической постоянной  $\alpha_{144}$ , равное  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ .

Мы изучили также зависимость параметра  $\alpha_{144}$ , полученного из решения избыточной системы уравнений от  $N$  (и от числа уравнений  $n$ ). В табл. 3 сравниваются



**Рис. 2.** Зависимость  $\chi^2(\alpha_{144})$  для  $\text{CHF}_3$  в жидком Kr (по 16 экспериментальным частотам) и в газовой фазе (по 14 экспериментальным частотам).

**Таблица 3.** Зависимость  $\alpha_{144}$  и  $\chi^2$  от  $N$  для  $\text{CHF}_3$  в газовой фазе по данным [11]

$N$	$n$	$m$	$\alpha_{144}, \text{cm}^{-1}$	$\chi^2, \text{cm}^{-2}$
3	17	6	105	2.27
		8	170	1.74
4	23	6	104	2.37
		8	155	1.67
		14	205	1.12
5	29	6	102	3.82
		8	140	2.10
		14	200	1.06
6	32	6	101	4.93
		8	150	2.49
		14	190	1.20

величины  $\alpha_{144}$ , определенные из частот  $\text{CHF}_3$  в газовой фазе при изменении  $N$  от 3 до 6 в зависимости от количества подгоночных параметров  $m$ . Для  $m = 6$  кубическая постоянная  $\alpha_{144} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$  независимо от  $N$

(но при этом с ростом  $N$  заметно растет  $\chi^2$ ). Для  $m = 8$   $\alpha_{144} \approx 170 \text{ cm}^{-1}$  при  $N = 3$  и падает до  $150 \text{ cm}^{-1}$  при  $N = 6$ , что связано с неучетом  $y_{ikj}$  и  $g_{ikj}$  при больших  $N$ . При  $m = 14$   $\alpha_{144} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ .

Если проанализировать зависимость  $\chi^2$  от  $N$  при разных значениях  $m$ , то можно заметить, что при  $m = 6$  критерий  $\chi^2$  резко возрастает с ростом  $N$  и при  $N = 6$  достигает  $5 \text{ cm}^{-2}$ . При  $m = 8$  зависимость  $\chi^2(N)$  более плавная, величина  $\chi^2$  не превышает  $2.5 \text{ cm}^{-2}$ . При  $m = 14$  параметр  $\chi^2 \sim 1 \text{ cm}^{-2}$  и слабо зависит от  $N$ .

Важно отметить, что аналогичные закономерности наблюдаются и в спектрах других так называемых СН-хромофоров:  $\text{CHD}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ . В случае  $\text{CHD}_3$  экспериментальные частоты резонансных мультиплетов определены с более высокой точностью, так как молекула метана имеет большую вращательную постоянную [9,19,26–28]. Однако из-за особенностей электрооптики получен неполный набор компонент резонансных мультиплетов, и нам удалось оценить только 12 параметров, положив  $y_{555} = g_{555} = 0$ .

В случае молекулы  $\text{CHCl}_3$  имеющийся набор экспериментальных частот [7,8,10,11] недостаточен для определения полного набора параметров.

Зависимость экспериментальной кубической постоянной  $\alpha_{sbb}$  от числа  $N$  и от количества подгоночных параметров для всех трех систем приведена в табл. 4.

**Таблица 4.** Сравнение теоретических и экспериментальных значений параметра  $\alpha_{sbb}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) для различных систем

Молекула	Теоретическое значение	Из экспериментальных частот		
		$m = 6$	$m = 8$	$m = 14$
$\text{CHD}_3$ gas ( $N \leq 5$ )	140 [26,29]	34	135	148*
$\text{CHF}_3$ LKr ( $N \leq 3$ )	190 200 [14]	106	177	—
$\text{CHF}_3$ gas ( $N \leq 3$ )		101	166	—
$\text{CHF}_3$ gas ( $N \leq 6$ )		101	150	190
$\text{CHCl}_3$ gas ( $N \leq 4$ )	278 [8]	108	260	—

Примечание. \*  $m = 12$ .

Видно, что подгонка экспериментальных частот с числом параметров  $m \geq 8$  во всех случаях дает для  $\alpha_{sbb}$  результат, более близкий к теоретическому значению, чем при малом числе параметров.

## Заключение

При определении параметров резонанса Ферми из экспериментальных частот необходимо учитывать не только три главные диагонали векового уравнения, но и взаимодействия следующих порядков. С ростом  $N$ , с одной стороны, растет число экспериментальных частот (растет число уравнений  $n$ ), но, с другой стороны, при больших  $N$  ухудшается сходимость ряда теории возмущений, что требует введения новых параметров и, как следствие, приводит к увеличению числа неизвестных. В результате некорректным становится подход к описанию большого набора частот при ограниченном наборе параметров. Получаемое при таком подходе значение параметра  $\alpha_{sbb}$  может оказаться в несколько раз заниженным.

## Благодарности

Измерения и расчеты выполнялись с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: „Геомодель“, „Прикладная аэродинамика“ и РЦВЦ (<http://cc.spbu.ru>).

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-03-00536.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Molecular Cryospectroscopy* / Ed. by Clark R.J.H., Hester R.E. NY: Wiley, 1995. 311 p.
- [2] *Dubal H.R., Quack M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3779.
- [3] *Baggott J.E., Chuang M.C., Zare R.N., Dubal H.R., Quack M.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P.1186.
- [4] *Lewerenz M., Quack M.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. P. 197.
- [5] *Segall J., Zare R.N., Dubal H.R., Lewerenz M., Quack M.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 634.
- [6] *Carrington T.Jr., Halonen L., Quack M.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 140. P. 512.
- [7] *Wong J.S., Green W.H., Jr., Cheng Chi-ke, Bradley Moore C.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 5994. doi 10.1063/1.452486
- [8] *Green W.H., Jr., Lawrance W.D., Bradley Moore C.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6000.
- [9] *Halonen L., Carrington T., Jr., Quack M.* // J. Chem. Soc. Far. Tr. II. 1988. V. 84. P. 1371.
- [10] *Kauppi E., Halonen L.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 6980.
- [11] *Dubal H.R., Tae-Kyu Ha, Lewerenz M., Quack M.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P.6698.
- [12] *Боргест В.А., Коломийцова Т.Д., Щенкин Д.Н.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 40. С. 63.
- [13] *Breidung J., Cosleou J., Demaison J., Sarka K., Thiel W.* // Mol. Phys. 2004. V. 102. P. 1827. doi 10.1080/00268970412331287089
- [14] *Klatt G., Willets A., Handy N.C., Tarroni R., Palmieri P.* // J. Mol. Spectr. 1996. V. 176. P. 64.
- [15] *Bulanin M.O.* // J. Mol. Struct. 1973. V. 19. P. 59.
- [16] *Pine A.S., Fraser G.T., Pliva J.M.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 2720. doi 10.1063/1.455023
- [17] *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J.* Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [18] *Scherer G.J., Lehmann K.K., Klemperer W.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5319. doi 10.1063/1.447674
- [19] *Campargue A., Stoeckel F.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 1220. doi 10.1063/1.451259
- [20] *Mills I.M.* // *Molecular spectroscopy: Modern research* / Ed. by Rao K.N., Mathews C.W. NY, London: Acad. Press, 1972. P. 115.
- [21] *More J.J.* // *Numerical Analysis* / Ed. by Watson G.A. Springer-Verlag, 1978. P. 105.

- [22] *Hudson D.J.* Statistics: Lectures on Elementary Statistics and Probability. Geneva: CERN, 1964. 105 p.
- [23] *Hamilton W.C.* Statistics in Physical Science. NY: Ronald Press, 1964. 230 p.
- [24] *Pine A.S., Pliva J.M.* // J. Mol. Spectr. 1988. V. 130. P. 431.
- [25] *Herrebout W.A., Melikova S.M., Delanoye S.N., Rutkowski K.S., Shchepkin D.N., vander Veken B.J.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 3038. doi 10.1021/jp0448696
- [26] *Lewerenz M., Quack M.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 5408. doi 10.1063/1.454552
- [27] *Perry J.W., Moll D.J., Kuppermann A., Zewail A.H.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 1195. doi 10.1063/1.448493
- [28] *Campargue A., Stoeckel F., Chenevier M., Ben Kraiem H.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5598. doi 10.1063/1.453531
- [29] *Amos R.D., Gaw J.F., Handy N.C.* // J. Chem. Soc. Far. Tr. II. 1988. V. 84. P. 1247.