

Встречные вращения мономеров и туннельное расщепление в CO-димере по данным миллиметровой спектроскопии

Б. С. Думеш^{*1)}, В. А. Панфилов^{*}, Л. А. Сурин^{*+}, Д. Н. Фурзиков^{*}, Г. Винневисер⁺²⁾

^{*} Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

⁺¹ Physical Institute, University of Cologne, Germany

Поступила в редакцию 2 июня 2004 г.

После переработки 16 июня 2004 г.

Проведен анализ измеренного в миллиметровом диапазоне вращательного спектра молекулярного димера (CO)₂. Выделены четыре новые вращательные состояния, три из которых характеризуются почти свободными вращениями обоих мономеров внутри димера. Они имеют примерно одинаковый начальный член σ в разложении вращательной энергии по степеням вращательного момента при различных значениях его проекции на ось димера $K = 0, 1, 2$ и вращательных констант B . Из величины σ определены собственные моменты вращения молекул CO $j_1 = j_2 = 1$. Также обнаружено состояние $K = 2$ одного из известных изомеров формы (CO)₂. Определены величины туннельного расщепления во всех новых состояниях. Из полученных результатов следует, что измеренное ранее подавление туннелирования обусловлено не величиной K , а асимметрией внутренних вращений мономеров.

PACS: 33.20.Bx, 35.20.Jv

Данная статья посвящена анализу результатов исследования вращательных спектров молекулярного димера (CO)₂, предпринятого для поиска таких состояний димера, в которых оба мономера почти свободно вращаются, и измерения в них туннельного расщепления. Эта задача имеет свою предысторию. По мере уменьшения величины связи между мономерами в молекулярном комплексе их внутренние движения становятся все более свободными. Однако вопрос о существовании устойчивых комплексов с почти свободными вращениями мономеров является нетривиальным вследствие анизотропии ван-дер-ваальсового взаимодействия. До сих пор такие вращения обнаружены в основном в комплексах малых молекул (CH₄ [1], CO [2]) с атомами инертных газов, где эти вращения не приводят к качественной перестройке спектров и отличия от случая жесткого волчка чисто количественные при том, что точность расчета их вращательных спектров невелика. Поэтому интересно исследовать вращательные спектры слабо связанных комплексов из двух молекул, где вращения мономеров должны приводить к появлению новых состояний с различными проекциями полного вращательного момента J на межмолекулярную ось (K) и одинаковой энергией. Недавно в близком к (CO)₂ по форме и энергии связи комплексе N₂-CO обнаружены подобные состояния с вращением обоих мономеров с мо-

ментом $j = 1$ и величиной $K = 1$ и $K = 2$ [3]. Однако относящиеся к этой же группе состояния с $K = 0$ найти не удалось.

Вследствие малой энергии связи в лабораторных условиях CO-димер создают с помощью техники сверхзвуковых газовых струй, позволяющей получать молекулярные пучки с низкой (несколько градусов Кельвина) эффективной поступательной и вращательной температурами. Но даже при этом концентрация (CO)₂ невелика, и для регистрации его спектров требуется весьма чувствительная спектральная аппаратура. Ровибронные полосы поглощения сосредоточены в ИК диапазоне вблизи фундаментального колебания CO молекулы, а переходы между туннельно расщепленными уровнями расположены в основном в верхней части миллиметрового диапазона.

CO-димер существует в виде двух изомеров формы CO-OC (O связанный) и OC-CO (C связанный) с разницей энергий всего 1.5 см⁻¹ и большим по сравнению с размером CO (0.1 нм) расстоянием между мономерами (≈ 0.4 нм). Эти изомеры предсказаны теоретически [4] и обнаружены в результате расшифровки ИК спектра (¹²C¹⁶O)₂ [5, 6] и (¹³C¹⁶O)₂ [7]. Туннельное расщепление измерено в миллиметровых спектрах димера (¹²C¹⁶O)₂ [8, 9] и (¹³C¹⁶O)₂ [10]. К началу настоящей работы в (¹²C¹⁶O)₂ были определены положения 48 вращательных уровней с энергиями 0–9.5 см⁻¹ (энергия отсчитывается от самого нижнего уровня) и вращательными моментами $J = 0–8$.

¹⁾ e-mail: Dumesh@isan.troitsk.ru

²⁾ G. Winnewisser.

Эти уровни принадлежат к четырем вращательным состояниям (по два в каждом изомере) с проекциями вращательного момента на межмолекулярную ось $K = 0$ и $K = 1$.

Оказалось, что туннельное расщепление заметно уменьшается в $K = 1$ состояниях [9], хотя в аналогичных по форме, но сильнее связанных димерах растет $((\text{HF})_2)$ [11] или остается постоянным $((\text{HCl})_2)$ [12]. Кроме того, обнаружена аномальная зависимость расщепления от массы изотопов [10]: если для O связанного изомера расщепление обратно пропорционально приведенной массе μ , в C связанном изомере оно растет с ростом μ . В основном ($K = 0$) состоянии этот рост мал и скорее можно констатировать слабую зависимость расщепления от массы. В $K = 1$ состоянии рост весьма велик (13%) и существенно превышает все неопределенности, связанные с обработкой результатов. В $(\text{HF})_2$ и $(\text{HCl})_2$ димерах аномалии в зависимостях туннельного расщепления от массы изотопов отсутствуют [11, 12].

Обзор наших предыдущих результатов приведен в [13]. Последние расчеты спектра $(\text{CO})_2$ демонстрируют качественное согласие с экспериментом, но заметно различаются в деталях и не объясняют измеренные особенности туннельного расщепления [14]. Динамическая симметрия CO -димера разобрана в работе [15].

Можно надеяться, что исследования более высоко лежащих состояний CO -димера с почти свободно вращающимися мономерами не только дополнят общую картину, но и облегчат понимание взаимодействия туннелирования и вращений. Спектральные переходы в эти состояния должны иметь максимальную интенсивность при вращательных температурах $(\text{CO})_2$ 10–20 градусов. Мы провели новые измерения спектра поглощения микроволнового излучения сверхзвуковой газовой струей из чистого³⁾ CO в диапазоне частот 81–175 ГГц и обнаружили 250 новых спектральных линий. Описание нашего спектрометра и техника эксперимента приведены в [16]. Анализ и интерпретации полученных результатов и посвящена данная статья.

Но сначала мы кратко опишем строение вращательного спектра CO -димера. Так как расстояние между молекулами много больше их размера, эллипсоид инерции соответствует сильно вытянутому слегка асимметричному волчку. То есть вращательные константы (обратные компоненты эллипсоида

инерции) соотносятся как $A \approx b_{\text{CO}} \gg B \approx C$, а короткая ось эллипсоида (a) проходит через центры тяжести мономеров (b_{CO} – вращательная константа молекулы CO). Проекция полного вращательного момента J на межмолекулярную ось (K) хорошо определена и удобна для классификации вращательных уровней, хотя и не является сохраняющейся величиной. Энергии вращательных уровней в общем случае описываются следующими полиномами:

$$E(J, K) = \sigma_K + (B \pm \beta_K)J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots, \quad (1)$$

где

$$B \approx \hbar^2/2\mu r^2 \ll b_{\text{CO}}, \quad (2)$$

D – постоянная центробежного искажения, $\beta_K \ll B$ – константа K расщепления ($\beta_0 = 0$), μ – приведенная масса димера, r – расстояние между центрами масс мономеров. В приближении жесткого ротатора $\sigma_K \approx b_{\text{CO}}K^2$ и вращательный спектр димера отличается от случая симметричного волчка снятием K вырождения ($\beta_K \neq 0$ при $K \neq 0$) и появлением разрешенных переходов с $\Delta K \neq 0$.

В модели свободных вращений мономеров величина K складывается из проекций их вращательных моментов (j_1, j_2) на межмолекулярную ось $K = |\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2|$, а

$$\sigma_K \approx b_{\text{CO}}[j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1)]. \quad (3)$$

Туннельное расщепление довольно сильно ($\approx 4 \text{ см}^{-1}$) раздвигает симметричные (симметрия A^+) и антисимметричные (симметрия A^-) вращательные уровни CO -димера⁴⁾, в результате каждое вращательное состояние разбивается на два набора из уровней только одной симметрии. Поэтому энергию уровней каждого состояния удобно описывать формулой

$$E_i^\pm(J, K) = \sigma_i(K) + B_i J(J+1) -$$

$$-D_i J^2(J+1)^2 \mp 1/2[\Delta\sigma_i(K) + \Delta B_i J(J+1)], \quad (4)$$

где знаки $+$ и $-$ соответствуют симметрии уровня, а выражение в квадратных скобках – параметры туннельного расщепления. При этом $K = 0$ состояния включают уровни только с четными J симметрии A^+ и нечетными J симметрии A^- . Вращательные уровни обоих изомеров формы набираются из таких состояний со своими наборами констант. Спектральные переходы возможны только между уровнями с

³⁾ При этом характерные температуры – 15–20 К. В предыдущих экспериментах использовалась смесь $\text{Ne}-\text{CO}$ и температура струи составляла 3–5 К.

⁴⁾ Вращательные уровни с волновыми функциями, преобразующимися по B представлениям группы C_h^2 , отсутствуют в $(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_2$ с нулевыми ядерными спинами, но появляются в $(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2$.

разной симметрией (правила отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$; $A^+ \leftrightarrow A^-$). В результате возникает специфическая “лестница” из чередующихся уровней разной симметрии, позволяющая при низкой энергии излучения добраться до высоко лежащих уровней. Этим мы и воспользовались в данном исследовании.

Измеренный нами спектр поглощения ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$)₂ состоит из одиночных неравномерно расположенных линий с шириной около 300 кГц, что близко к величине доплеровского уширения. Запись линий поглощения приведена на рис.1. Как уже говорилось, обнаружено около 250 новых спектральных переходов, положение которых измерено с точностью 50 кГц.

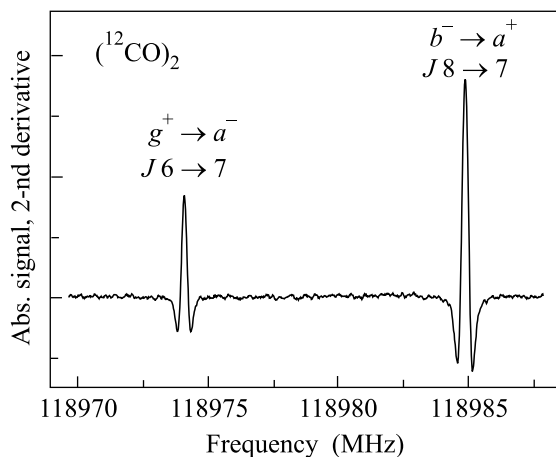


Рис.1. Линии поглощения ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$)₂ (вторая производная). Над линиями обозначены уровни энергии, между которыми происходит переход

Анализ, как и в предыдущих наших работах, проводился методом комбинационных разностей с энергиями известных уровней. Суть его проста: разность (или сумма) энергий переходов с двух известных уровней на какой-либо третий точно равна разности энергий уровней. Компьютерная программа автоматически отбирала пары переходов с нужной разностью (суммой) частот и вычисляла энергию нового уровня. Как правило, он считался найденным, если на него приходило не менее трех переходов с точностью наших измерений. По известным для дипольного излучения правилам отбора определялись вращательный момент и четность нового уровня и он вставлялся в процедуру анализа. В результате было выявлено 43 новых уровня положительной и отрицательной четности, расположенные в области энергий $7.077\text{--}18.95\text{ см}^{-1}$ (относительно самого нижнего уровня энергии CO-димера) и имеющие вращательные моменты J от 0 до 10. Эти уровни образуют четыре пары новых состояний (m с $K = 0$; g – $K = 1$; l –

$K = 2$; $n - K = 1$ или 2)⁵). Подробное описание наших результатов с данными о частотах переходов и энергиях уровней будет опубликовано в [17].

Энергии уровней каждого состояния неплохо описываются формулой (4). При этом константы B_i имеют разумные для CO-димера величины, а $D_i < 10^{-4} B_i$. Это означает, что центробежное искажение мало и для нашего дальнейшего анализа несущественно. По значению B_i из формулы (2) вычисляются средние расстояния между мономерами. Общая для каждого вращательного состояния величина K определяется значением J самого нижнего уровня ($K = J_{\text{min}}$). К сожалению, для n состояния нам не удалось найти нижние уровни энергии, и поэтому в нем K точно не определено.

Основные характеристики всех известных вращательных состояний ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$)₂ и ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$)₂ (величины начальных энергий и средние расстояния между мономерами) приведены на рис.2. Отметим, что

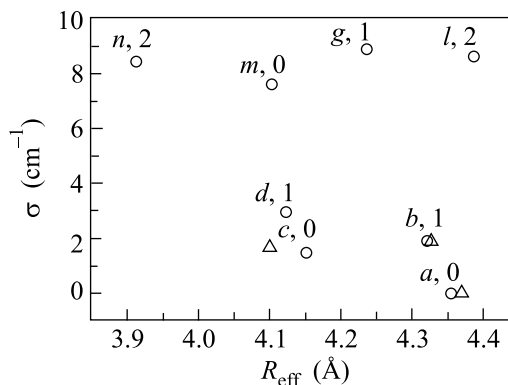


Рис.2. Начальная энергия и эффективные размеры ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$)₂ – \circ и ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$)₂ – Δ (цифра – величина K) в различных вращательных состояниях

вращательные константы несколько отличаются от опубликованных в наших предыдущих работах, так как ранее они определялись для наборов уровней A^+ и A^- симметрии отдельно. Однако обработка результатов на основе формулы (4) позволяет получить существенно лучшее совпадение вращательных констант разных изотопомеров. Из рис.2 видно, что в a - и b -состояниях они совпадают с точностью обработки, а небольшое уменьшение размера ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$)₂ в c -состоянии и увеличение a - c -расщепления коррелируют со следующей из расчетов [14] меньшей кривизной и большей асимметрией потенциальной ямы для O связанного изомера.

⁵)Начиная с работы [5], различные вращательные состояния CO-димера обозначают строчными латинскими буквами; 4 нижних уровня g состояния найдены уже в работе [9].

Из рисунка видно, что новые высоко лежащие состояния существенно отличаются от нижних. Последние образуют две группы с размерами ≈ 0.41 нм (c, d) и ≈ 0.435 нм (a, b) и разумной для модели жесткого волчка разницей энергий $K = 0$ и $K = 1$ стеков $\Delta E \approx 2 \text{ см}^{-1} \approx b_{\text{CO}} = 1.91 \text{ см}^{-1}$, что вполне соответствует двум изомерам формы. Новые состояния при большом разбросе размеров (от 0.39 до 4.4 нм) имеют близкие начальные энергии $8\text{--}9 \text{ см}^{-1}$, что вполне соответствует ожидаемым для свободных вращений обоих мономеров характеристикам. (Напомним, что в модели жесткого волчка разницы энергий $K = 2$ и $K = 0$ состояний должна составлять $\Delta E \approx 4b_{\text{CO}}$.) Обнаруженные в $\text{paraN}_2\text{--CO}$ аналогичные состояния с $K = 1$ и $K = 2$ также имеют близкие энергии, что и послужило основанием соотнесения их с группой $(j_{\text{N}_2}, j_{\text{CO}}) = (1, 1)$ [3]⁶⁾. Таким образом, мы обнаружили в CO-димере группу состояний с почти свободными, в том числе встречными, вращениями обоих мономеров.

Особый интерес представляет состояние n с очень малым (0.39 нм) размером. Такое сокращение длины вполне естественно, если оба мономера вращаются в одном направлении вдоль оси димера. В этом случае та же длина ван-дер-ваальсовых связей получается при уменьшении расстояния между центрами масс мономеров на $0.5R_{\text{CO}} \cong 0.05$ нм. Аналогичное уменьшение размера комплекса при переходе в $K = 2$ ($j_{\text{N}_2}, j_{\text{CO}}) = (1, 1)$ состояние наблюдалось в $\text{paraN}_2\text{--CO}$. Отсюда можно уточнить квантовое число K для n -состояния, так как такое вращение соответствует $K = 2$.

Поскольку новые состояния CO-димера проявляют почти свободные вращения мономеров, полезно рассмотреть с этой точки зрения и известные ранее низко лежащие. В модели, допускающей вращения мономеров, a и c соответствуют $(j_{\text{CO}}, j_{\text{CO}}) = (0, 0)$ состояниям, а b и d – $(1, 0)$, то есть вращению только одного из мономеров. Однако начальные энергии для b и d существенно меньше характерных для свободных вращений значений $b_{\text{CO}}j(j+1)$, что означает сильную заторможенность вращений мономера.

Наконец, мы переходим к результатам по туннельному расщеплению. Его основные параметры (коэффициенты из формулы (4)) для всех известных состояний $(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_2$ и $(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2$ приведены на рис.3. Видно, что в трех новых состояниях (m, n, g) расщепление примерно одинаково и велико, расщепление l -состояния в два раза меньше. Как будет ясно

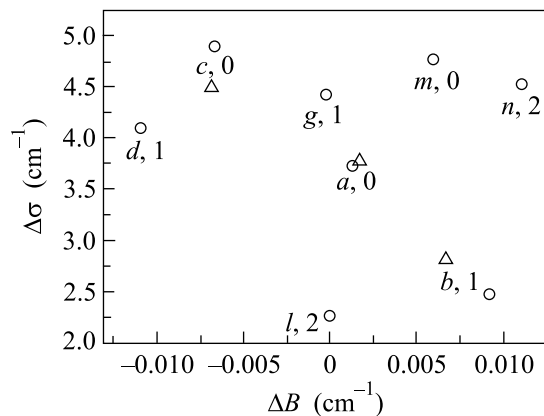


Рис.3. Параметры туннельного расщепления различных вращательных состояний $(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_2$ – \circ и $(^{13}\text{C}^{16}\text{O})_2$ – Δ (цифра – величина K)

из дальнейшего, это означает, что в этом случае вращается только один мономер ($j, j) = (2, 0)$. А так как размеры димера в a -, b - и l -состояниях близки, последнее естественно отождествить с $K = 2$ состоянием С связанного изомера.

В рамках модели вращений мономеров легко понять сильную отрицательную зависимость расщепления от K в обоих изомерах. В ней b - и d -состояния характеризуются вращением только одного из мономеров $(j, j) = (1, 0)$, а такое вращение нарушает обменную симметрию димера и, соответственно, подавляет туннелирование. А в m -, g -, n -состояниях оба мономера вращаются с одинаковыми j и туннелирование не подавляется, несмотря на разные значения K . Таким образом, подавление туннелирования определяется не величиной K , а асимметрией вращений мономеров. Аналогичное сильное подавление туннелирования из-за нарушения обменной симметрии вследствие возбуждения колебаний одного из мономеров обнаружено в $(\text{HCl})_2$ [12]. В то же время зависимость туннелирования от K в этом димере слабая, так как вращение мономеров отсутствует.

Так как в l -состоянии расщепление подавлено сильнее, чем в b и d , асимметрия внутренних вращений в нем должна быть еще больше. Это возможно, если вращается только один мономер с $j = 2$. Такое состояние – $(j, j) = (2, 0)$ также может иметь $K = 2$ и начальную энергию между $4b_{\text{CO}}$ (в пределе жесткого волчка) и $6b_{\text{CO}}$ (в случае свободных вращений), то есть вполне соответствует характеристикам l -состояния. Эти соображения подтверждают справедливость соотнесения l с $K = 2$ состоянием С связанного изомера.

Итак, можно выделить три группы состояний с близкими по отношению к туннельному расщепле-

⁶⁾ Нам неизвестны другие работы, где обнаружены вращения обоих мономеров.

нию свойствами: a, b, l (С связанный изомер); c, d (О связанный изомер) и m, g, n (состояния с вращением обоих мономеров). Минимальное туннельное расщепление наблюдается в основном С связанном изомере, а в О связанном и $(1, 1)$ состояниях скорости туннелирования близки. Зависимость туннельного расщепления от вращений димера целиком (J зависимость) отрицательна в О связанном изомере, а в остальных случаях положительна. Кроме того, она мала в $K = 0$ состояниях, а при $K > 0$ на порядок больше.

На рис.3 также хорошо видна зависимость туннельного расщепления от массы, измеренная, к сожалению, только для трех состояний димера. Можно привести некоторые соображения и по поводу положительной зависимости расщепления от массы изотопов в b -состоянии. Асимметрия барьера здесь зависит от скорости вращения CO. В ^{13}CO эта скорость, естественно, меньше, соответственно меньше асимметрия. И, возможно, этот эффект сильнее, чем стандартное уменьшение вероятности туннелирования с ростом массы. Не исключено, что при этом работают резонансные эффекты вследствие большой близости расщепления в основном состоянии -3.73 см^{-1} и энергии вращения $-2b_{\text{CO}} = 3.82\text{ см}^{-1}$.

Конечно, эти соображения не отменяют необходимости проведения квантовомеханических расчетов. Как нам представляется, их легче провести для группы новых $(j_{\text{CO}}, j_{\text{CO}}) = (1, 1)$ состояний, в которых мономеры вращаются почти свободно.

Таким образом, нами обнаружены в CO-димере состояния с взаимными вращениями обоих мономеров с проекциями полного вращательного момента на межмолекулярную ось $K = 0, 1, 2$ и состояние с вращением одного мономера и $K = 2$. При этом состояния с встречными вращениями мономеров ($K = 0$) в молекулярных комплексах найдены, насколько нам известно, впервые. Во всех этих состояниях измерены туннельные расщепления. Показано, что вращение обоих мономеров с одинаковым j слабо влияет на

расщепление, в то время как вращение только одного мономера его подавляет.

Авторы благодарны Д. Ефремову, В. Г. Колошникову и В. П. Мироненко за полезные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 03-02-17478 и # 03-02-04006).

1. P. E. S. Wormer and A. van der Avoird, Chem. Rev. **100**, 4109 (2000).
2. L. A. Surin, D. Roth, I. Pak et al., J. Chem. Phys. **112**, 4064 (2000).
3. C. Xia and A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **113**, 525 (2000).
4. P. R. Bunker et al., J. Mol. Spectrosc. **157**, 208 (1993).
5. M. D. Brooks and A. R. W. McKellar, Chem. Phys. Lett. **287**, 365 (1998).
6. M. D. Brooks and A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **111**, 7321 (1999).
7. A. R. W. McKellar, J. Chem. Phys. **115**, 3571 (2001).
8. D. Roth, I. Pak, L. Surin et al., J. Chem. Phys. **113**, 3034 (2000).
9. Jian Tang, A. R. W. McKellar, L. A. Surin et al., J. Mol. Spectrosc. **214**, 87 (2002).
10. L. A. Surin, D. N. Fourzиков et al., J. Mol. Spectrosc. **223**, 132 (2004).
11. A. S. Pine, W. J. Lafferty, and B. J. Howard, J. Chem. Phys. **81**, 2940 (1984).
12. M. D. Schuder, C. M. Lovejoy et al., J. Chem. Phys. **99**, 4346 (1993).
13. L. A. Surin, D. N. Fourzиков et al., J. Mol. Spectrosc. **222**, 93 (2003).
14. G. W. M. Vissers, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4767 (2003).
15. А. В. Буренин, Оптика и спектроскопия **92**, 208 (2003).
16. L. A. Surin, B. S. Dumesht et al., Rev. Sci. Instrum. **72**, 2535 (2001).
17. L. A. Surin et al., J. Mol. Spectrosc (to be publ.).