

М. А. КОВНЕР и Ш. Е. ЦИМРИНГ

К ТЕОРИИ СПЛОШНОГО СПЕКТРА МЕТАНА И СХОДНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 13 I 1951)

Метану посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, но электронный спектр его сравнительно мало изучен.

Дункан и Гове (1) нашли, что в области 850—1450 Å спектр поглощения метана является чисто сплошным, и объяснили это высоким значением первого потенциала возбуждения молекулы. По мнению указанных авторов, при поглощении радиации электрон возбуждается настолько, что теряет возможность поддержания химической связи. Это предположение находится в хорошем согласии с данными Грота (2), установившего, что в шумановской области происходит реакция $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$.

Аналогичными свойствами обладают и другие молекулы с тетраэдрической симметрией, в частности GeH_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, CBr_4 и многие другие молекулы (3). В то же время в спектрах многих тетраэдрических молекул (CCl_4 , CJ_4 и др.) на сплошном фоне наблюдаются максимумы, которые, повидимому, следует объяснить статистическими закономерностями в распределении интенсивности континуума.

Возвращаясь к метану, отметим, что исследование Дункана и Гове выполнено лишь для ограниченной области длин волн, и не исключается возможность наличия колебательной структуры в области более коротких волн. Кроме того, отсутствуют данные по распределению интенсивности в наблюдаемом сплошном спектре.

Недавно спектр поглощения метана в области 1350—1800 Å был более детально изучен Вилкинсоном и Джонстоном (4), также установившими, что этот спектр образует континуум.

В настоящей работе предпринята попытка расчета электронного спектра метана на основе теории возмущений квантовой механики.

1. Электронные уровни. Представлениями группы симметрии T_d являются линейные комбинации функций, соответствующих 20 схемам спаривания электронных спинов, из которых линейно независимы лишь 14. Пользуясь этими линейными комбинациями, найденными Эйрингом, Фростом и Туркевичем (5), и вычисляя матричные элементы обычным методом, получим вековое уравнение, определяющее электронные уровни энергии метана; в силу симметрии последнее распадается на следующие уравнения:

$$\begin{vmatrix} x + 4 & -3(\beta + \gamma) - 6\delta & \frac{x}{4} + \alpha - \frac{3}{2}(\beta + \gamma) & x + 4\alpha + \frac{9}{2}(\beta + \gamma) - 3\delta \\ \frac{x}{4} + & -\frac{3}{2}(\beta + \gamma) & \frac{x}{2} - \alpha - 2(\beta + \gamma) + \delta & \frac{x}{2} + \alpha - \frac{7}{2}(\beta + \gamma) + 2\delta \\ x + 4\alpha - & \frac{9}{2}(\beta + \gamma) - 3\delta & \frac{x}{2} + \alpha - \frac{7}{2}(\beta + \gamma) + 2\delta & \frac{3}{2}x + 4\alpha - 8(\beta + \gamma) \end{vmatrix} = 0 \quad (\Gamma_1), \quad (1)$$

$$\frac{x}{2} - \alpha + 5(\beta + \gamma) - 5\delta = 0 \quad (\Gamma_2), \quad (2)$$

$$\frac{x}{2} - \alpha - (\beta + \gamma) - \delta = 0 \quad (\Gamma_3) \text{ (двухкратно)}, \quad (3)$$

$$x - (\beta + \gamma) - 6\delta = 0 \quad (\Gamma_3) \text{ (двухкратно)}, \quad (4)$$

$$\frac{x}{2} - (\beta + \gamma) - 2\delta = 0 \quad (\Gamma_4) \text{ (трехкратно)}, \quad (5)$$

$$\frac{x}{2} - \alpha - (\beta + \gamma) - \delta = 0 \quad (\Gamma_5) \text{ (трехкратно)}, \quad (6)$$

где $x = Q - W$; Q — полная кулоновская энергия молекулы, W — ее полная энергия; α и δ — обменные интегралы соответственно спаренных и неспаренных электронов атома С и атомов Н; β — обменный интеграл Н — Н; γ — внутриатомный обменный интеграл «гибридизованных» электронов атома С. В случае равновесной тетраэдрической конфигурации интегралы α , δ , γ могут быть определены элементарным путем:

$$\alpha = \frac{1}{4} N_{ss} + \frac{3}{4} N_{\sigma\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2} N_{s\sigma}, \quad (7)$$

$$\delta = \frac{1}{4} N_{ss} + \frac{1}{12} N_{\sigma\sigma} - \frac{1}{2\sqrt{3}} N_{s\sigma} + \frac{2}{3} M_{\pi\pi}, \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{1}{16} [F_0(2s, 2s) - 2F_0(2s, 2p) + F_0(2p, 2p) + 4G_1 + 28F_2].$$

Наиболее точные значения интегралов F и G были найдены Уффордом (6). Тогда $\gamma = 1,15^*$. При $R_{C-N} = 1,09$ Å расстояние Н — Н равно 1,78 Å, и по формуле (59,12), указанной в книге Бете (7), $\beta = -0,67$.

Уравнение (1) может быть практически решено лишь при выбранных численных значениях интегралов типа N . Уравнения (2) — (6) решаются элементарно.

2. Правила отбора. а) Электронные переходы. Все три компоненты дипольного момента p_x , p_y и p_z преобразуются по трехмерному представлению Γ_5 группы T_d .

Легко убедиться, что только приводимое представление $\Gamma_1 \times \Gamma_5 \times \Gamma_5$ содержит Γ_1 . Таким образом, разрешен только переход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$.

б) Электронно-колебательные переходы. Электронно-колебательный переход разрешен, если прямое произведение вида $D_i = \Gamma_1 \times \Gamma_5 \times \Gamma_i \times \gamma_i^{(v_{1i})} \times \gamma_3^{(v_{3i})} \times \gamma_5^{(v_{5i})}$ содержит Γ_1 ($\gamma_j^{(v_{ji})}$ — приводимое представление, по которому

преобразуются колебательные функции колебания Γ_j с квантовым числом v_{ji} в электронном состоянии i).

Пользуясь формулами А. С. Компанейца (8), легко найти характеры этих представлений для дважды и трижды вырожденных колебаний в функции колебательных квантовых чисел i , разлагая D_i на неприводимые представления группы T_d , найдем, что разрешены следующие переходы (см. таблицу).

i	v_{3i}	v_{5i}
1	$\neq 0$	$\neq 0$
2	$\neq 0$ 0	$\neq 0, 1$
3	$\neq 0$ 0	$\neq 0, 1$
4	$\neq 0$ 0	0, 1, 2, 3, 4, ... $\neq 0$
5	$\neq 0$ 0 3, 5, 6, 7, ...	2, 4, 5, 6, 7, ... \neq нечетному числу 3, 5, 6, 7, ...

* В работе все энергетические величины выражены в эв.

Из правила отбора следует, что отсутствие колебательной структуры в электронном спектре метана, во всяком случае, не может быть объяснено запретом электронно-колебательных переходов. Как уже отмечалось, эти переходы, возможно, соответствуют более коротким волнам, не исследованным Дунканом и Гове и др.

3. Численные значения и дискуссия. Для расчета энергетических уровней по формулам (1) — (6) необходимо располагать надежными численными значениями интегралов N_{ss} , $N_{\sigma\sigma}$, $N_{\pi\pi}$ и $N_{s\sigma}$. Задача является более сложной в сравнении с расчетами для молекул с π -связями, где единственный обменный интеграл определяется из спектроскопических данных. Интегралы типа N приближенно оценивались различными авторами (⁹, Ван-Флек), но способы такой оценки не свободны от возражений. Для приближенного расчета длин волн воспользуемся следующими численными значениями Ван-Флека:

$$N_{ss} = -2; \quad N_{\sigma\sigma} = -2,3; \quad N_{\pi\pi} = 0,6; \quad N_{s\sigma} = -1.$$

Тогда из формул (1) — (6) получим:

$$\lambda_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1} = 1034 \text{ \AA}; \quad \lambda_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4} = 959 \text{ \AA}; \quad \lambda_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5} = 924 \text{ \AA};$$

$$\lambda_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2} = 650 \text{ \AA}; \quad \lambda_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3} = 510 \text{ \AA}; \quad \lambda_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4} = 480 \text{ \AA};$$

$$\lambda_{\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5} = 650 \text{ \AA}.$$

При других значениях N , естественно, получились бы другие значения λ . Однако область спектра сохраняется, как показывают наши вычисления, со многими другими наборами разумных значений N и совпадает с той областью, в которой Дункан и Гове, а также Вилкинсон и Джонстон наблюдали континуум. Уровни Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 являются вырожденными, и в этих состояниях тетраэдрическая конфигурация молекулы не может быть устойчивой (¹⁰), а устойчивая молекула CH_4 не может иметь другой конфигурации. Поэтому поглощение света должно сопровождаться диссоциацией молекулы на радикалы, принадлежащие к другим группам симметрии, в частности, как показывает опыт (²), на CH_3 и H . С этой точки зрения, вполне понятно наличие континуума как общего свойства молекул с тетраэдрической симметрией.

Отметим, что единственный дозволённый чисто электронный переход ведет к отталкивательному состоянию Γ_6 .

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. В. М. Чулановскому за рекомендацию темы и дискуссию.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
4 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. V. F. Duncan and J. P. Howe, Journ. Chem. Phys., 2, 851 (1934).
² W. Groth, Zs. f. phys. Chem., 38, 366 (1937). ³ H. Sporer and F. Teller, Rev. Mod. Phys., 13, 137 (1941). ⁴ P. G. Wilkinson and H. L. Johnston, Journ. Chem. Phys., 18, 190 (1950). ⁵ H. Eyring, A. Frost and J. Turkevich, ibid., 1, 777 (1933). ⁶ C. W. Ufford, Phys. Rev., 53, 568 (1938). ⁷ Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, 1935, стр. 361. ⁸ А. С. Компанец, ЖЭТФ, 11, 1175 (1940). ⁹ W. Реннеу, Trans. Farad. Soc., 31, 734 (1935). ¹⁰ Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, 1948, стр. 425.