

محاسبه ساختار دورانی مولکول CF_4 با تئوری جی موره-بیلی

ابراهیم جعفری

آموزشکده فنی زاهدان

(دریافت مقاله: ۸۱/۶/۲۳ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۲/۶)

چکیده

در این مطالعه، تئوری جی موره-بیلی برای محاسبه انرژی دورانی مولکول CF_4 در حالت پایه v_4 در محدوده ساختار ریز به کار گرفته شده است. ابتدا ثابتهای طیفی، گریز از مرکز $D_0 = -3/18 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ و جفت شدگی کوریولیس در حالت پایه نوار v_4 ، $\xi_0^{(4)} = 1/33 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ و حالت پایه نوار v_3 ، $\xi_0^{(3)} = 3/67 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ در تقریب سوم محاسبه شده اند. سپس انرژی دورانی مجاز مولکول برای $J \leq 6$ تعیین شده است.

واژه‌های کلیدی: انرژی، حالت پایه، ساختار ریز، ثابتهای طیف، تانسورهای مکعبی

۱. مقدمه

مولکول تترافلوئور کربن یک نمونه از مولکولهای با تقارن کروی است، که در گروه تقارنی T_h جای دارد [۱]. این مولکول دارای چهار بسامد ارتعاشی است، که با طیف سنجی رامان اندازه گیری شده اند [۲]. این مولکول در تحقیقات شیمیایی، فیزیکی و در تکنولوژی کاربردهای زیادی دارد. از جمله این کاربردها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

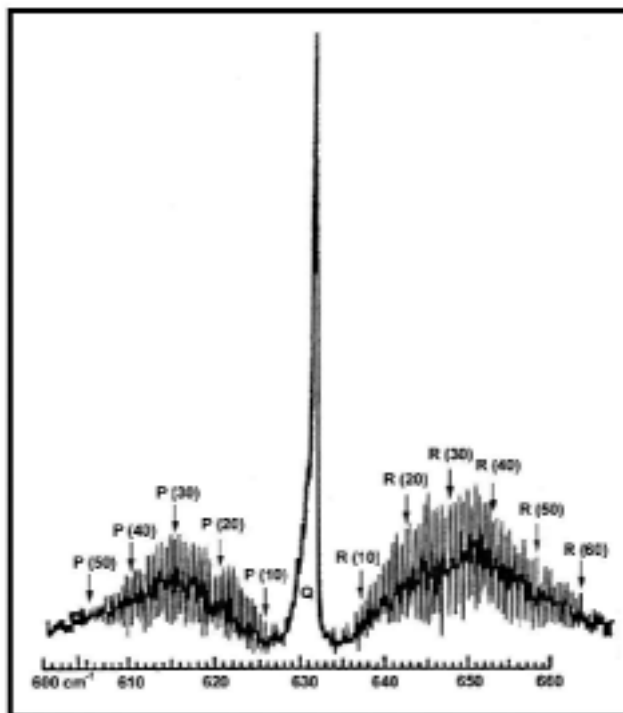
شناخت ساختار مولکولی مواد [۳، ۴]، رشد بلورهای Lu_xF_4 و LiY_{1-x} تحت اتمسفر CF_4 [۵]، تکثیر CF_4^{++} از آستانه 120 eV [۶]، مطالعه دینامیک پلیمر و پلیمریزاسیون با پلاسمای CF_4 و CH_4 به روش XPS [۷، ۸ و ۹].

یکی دیگر از کاربردهای مهم این مولکول در بحث پراکندگی و سطح مقطع برخورد است. از نقطه نظر عملی، در آزمایشهای مربوط به برخورد، حالتهای مختلف انرژی مولکول در نتیجه کار بسیار مؤثر و پراهمیت است. مثلاً سطح مقطع برخورد در حالت تحریک شده اتم، بزرگتر از سطح مقطع

برخورد با حالت پایه آن است و یا توزیع دورانی جمعیت مولکول در فضای اتاق به سطوح انرژی دورانی آن نسبت به انرژی گرمایی گاز هدف مورد مطالعه در دمای اتاق دارد [۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳]. از کارهای انجام شده روی مولکول CF_4 می توان به موارد زیر اشاره کرد:

بررسی تئوری برخورد و داشته دورانی [۱۴]، تصحیح دورانی مورد نیاز برای شدت جذب زیر قرمز در ارتعاش کاملاً متقارن [۱۵]، ساختار دورانی حالتهای ارتعاشی زیر تقارنی E [۱۶]، سطوح انرژی ارتعاشی - دورانی با بیان نیمه کلاسیکی هامیلتونی ساختار دورانی با تبهگنی دوگانه حالت پایه ارتعاشی برای مولکولهای کروی چهار وجهی مانند CF_4 [۱۹، ۲۰، ۲۱].

در این مقاله با استفاده از طیف دورانی حالت پایه ارتعاشی v_4 مولکول CF_4 ، شکل ۱ [۲۲] و تئوری جی موره-بیلی [۲۳]، ابتدا ثابتهای گریز از مرکز و کوریولیس طیف v_4 محاسبه شده اند و سپس سطوح انرژی دورانی مجاز، با تقریب مرتبه سوم برای اعداد کوانتومی $J \leq 6$ معین گردیده اند.



شکل ۱. نمودار طیف دورانی حالت پایه v_4 مولکول CF_4 .

متقارن و قطری نسبت به v_s و s عدد ارتعاشات نرمال مختلف می باشد. برای محاسبه E عملگر H^* به وسیله یک ماتریس $[H^*]$ که به صورت توابع پایه جفت شده با تئوری تانسورهای مکعبی کاهش ناپذیر $[33, 32, 31]$ ، مورد استفاده قرار می گیرد، نمایش داده شده است. این ماتریس باید دارای خواص زیر باشد:

۱. ماتریس $[H^*]$ یک ماتریس قطری است.
 ۲. توابع پایه به گونه ای انتخاب شده اند که تکانه زاویه ای کل و لختی دورانی - ارتعاشی را به هم جفت می کنند.
 ۳. توابع پایه، پایه های نمایش گروه کاهش ناپذیر مولکول های چهار وجهی (T_d) می باشند، به قسمی که $[H_0]$ متشکل از زیر ماتریسهایی است که هر کدام مربوط به یک نمایش کاهش ناپذیر هستند.
 ۴. توابع پایه در نهایت به صورت زیر ماتریسهایی مشخص می شوند که عناصر غیر قطر آنها کوچک و با روش اختلال قطری می شوند.
- برای مولکولهای XY_4 ، مقادیر ماتریس هامیلتونی تا مرتبه چهارم، در حالت پایه عبارتند از:

از مطالعات انجام شده به کمک تئوری جی مور-بیلی می توان به، مطالعه بسامد v_4 و محاسبه ثابتهای طیف v_3 متان $[24, 23]$ ، تجزیه و تحلیل بسامد v_3 مولکول SiF_4 $[25]$ ، تجزیه و تحلیل زوج بسامدهای (v_2/v_4) مولکولهای CH_4 و SiH_4 و CD_4 $[28, 27, 26]$ و زوج بسامدهای (v_1/v_3) مولکولهای SiH_4 و GeH_4 $[30, 29]$ ، اشاره نمود.

۲. هامیلتونی ساختار ارتعاشی-دورانی و معادلات انرژی گذار

تئوری مطرح شده توسط جی مور - بیلی، برای مطالعه طیف ارتعاشی - دورانی مولکولهای با تقارن کروی اختصاص دارد. بر اساس این نظریه، انرژی ارتعاشی - دورانی مولکولهایی که در حالت تقارن، دارای لختیهای دورانی اصلی مساوی هستند، یعنی

$$E = E_0 + E_1 + \dots + E_n \quad (1)$$

از طریق محاسبه اختلال بوجود آمده در هامیلتونی تبدیل یافته

$$H^* = H_0 + h_1^* + h_2^* + \dots + h_n^* + \dots \quad (2)$$

که پس از قطری کردن کامل نسبت به اعداد کوانتومی ارتعاشی v_s به دست می آید، معین می شود. h_n^* یک ترکیب خطی تماماً

جملات غیر قطر و با استفاده از نمادهای متناسب با نمادهای به کار گرفته شده در رابطه (۴)، معادلات گذار عبارتند از:

$$\begin{aligned} \left[P_R^P \right]_{diag} &= \alpha - \alpha^\circ + \nu\lambda + \epsilon\delta - (\beta + \beta^\circ + \nu\lambda + \nu\delta + \nu\chi)R \\ &+ (\beta - \beta^\circ + \nu\delta + \nu\chi)R^\nu - (\nu\gamma + \nu\gamma^\circ + \nu\chi + \nu\psi)R^\nu + \\ &(\gamma - \gamma^\circ + \nu\psi)R^\nu - \epsilon\pi R^\nu + [(\varphi + \nu\epsilon - \lambda\mu) + (-\nu\lambda\epsilon + \nu\epsilon^\circ + \\ &\nu\mu - \sigma + \nu\tau)R + (\nu\epsilon - \nu\epsilon^\circ + \sigma - \nu\tau)R^\nu - \nu\rho R^\nu] \\ &\times \frac{[(\nu R - \nu)\dots(\nu R + \delta)]_{\nu}^{\lambda}}{(\nu R - \nu)(\nu R)} (-1) R F_{A_1 PP}^{(\nu RR)} + \\ &(\eta - \nu\xi R) \frac{[(\nu R - \delta)\dots(\nu R + \nu)]_{\nu}^{\lambda}}{(\nu R - \nu)(\nu R)} (-1) R F_{A_1 PP}^{(\nu RR)} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \left[Q_R^P \right]_{diag} &= \alpha - \alpha^\circ + \nu\lambda + \epsilon\delta + (\beta - \beta^\circ - \lambda\delta + \nu\chi)R(R + \nu) \\ &+ (\gamma - \gamma^\circ - \lambda\psi)R^\nu (R + \nu)^\nu + [\nu\mu - \nu\epsilon - \nu\varphi + \\ &(-\nu\sigma + \nu\tau + \nu\epsilon - \nu\epsilon^\circ)R(R + \nu)] \frac{[(\nu R - \nu)\dots(\nu R + \delta)]_{\nu}^{\lambda}}{(\nu R)(\nu R + \nu)} \times \\ &(-1) R F_{A_1 PP}^{(\nu RR)} - \nu\eta \frac{[(\nu R - \delta)\dots(\nu R + \nu)]_{\nu}^{\lambda}}{(\nu R)(\nu R + \nu)} (-1) R F_{A_1 PP}^{(\nu RR)} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \left[R_R^P \right]_{diag} &= \alpha - \alpha^\circ + \nu\lambda + \epsilon\sigma + (\beta + \beta^\circ + \nu\lambda + \nu\delta + \nu\chi) \times \\ &(R + \nu) + (\beta - \beta^\circ + \nu\delta + \nu\chi)(R + \nu)^\nu + (\nu\gamma + \nu\gamma^\circ + \nu\chi + \nu\psi) \times \\ &(R + \nu)^\nu + (\gamma - \gamma^\circ + \nu\psi)(R + \nu)^\nu + \epsilon\pi(R + \nu)^\nu + \\ &[\psi + \nu\epsilon - \lambda\mu + (\nu\lambda\epsilon - \nu\epsilon^\circ - \nu\mu + \sigma - \nu\tau)(R + \nu) + \\ &(\nu\epsilon - \nu\epsilon^\circ + \sigma - \nu\tau)(R + \nu)^\nu + \nu\rho(R + \nu)^\nu] \times \\ &\frac{[(\nu R - \nu)\dots(\nu R + \delta)]_{\nu}^{\lambda}}{(\nu R + \nu)(\nu R + \nu)} (-1) R F_{A_1 PP}^{(\nu RR)} + \eta + \nu\xi(R + \nu) \\ &\times \frac{[(\nu R - \delta)\dots(\nu R + \nu)]_{\nu}^{\lambda}}{(\nu R + \nu)(\nu R + \nu)} (-1) R F_{A_1 PP}^{(\nu RR)}. \end{aligned} \quad (7)$$

ثابت‌های مورد نیازی که در روابط (۵)، (۶) و (۷) قرار دارند، در جدول ۱ آورده شده‌اند. ثابت‌هایی که در یک سطر جای گرفته‌اند، به اعداد کوانتومی R و P یکسان وابسته هستند. عدد بالای هر ستون مرتبه کمک به انرژی گذار را نشان می‌دهد. مرتبه بزرگی هر ثابت از جمع عدد بالای ستون و عدد هر سطر

$$\begin{aligned} \langle o, o, J, J, P | H_o | o, o, J, J, P \rangle &= \alpha^\circ + \beta^\circ J(J + \nu) \\ \langle o, o, J, J, P | h_{\nu}^* | o, o, J, J, P \rangle &= 0 \\ \langle o, o, J, J, P | h_{\nu}^* | o, o, J, J, P \rangle &= \\ \alpha_{\nu}^\circ + \beta_{\nu}^\circ J(J + \nu) + \gamma_{\nu}^\circ J^\nu (J + \nu)^\nu + \\ \epsilon_{\nu}^\circ \left[(\nu J - \nu)(\nu J - \nu) \dots (\nu J + \delta) \right]_{\nu}^{\lambda} (\nu J + \nu)^{-\lambda} F_{A_1 P(J)}^{(\nu J)P} \\ \langle o, o, J, J, P | h_{\nu}^* | o, o, J, J, P \rangle &= 0 \\ \langle o, o, J, J, P | h_{\nu}^* | o, o, J, J, P \rangle &= \alpha_{\nu}^\circ + \beta_{\nu}^\circ J(J + \nu) + \\ \gamma_{\nu}^\circ J^\nu (J + \nu)^\nu + \pi_{\nu}^\circ J^\nu (J + \nu)^\nu + \left[\epsilon_{\nu}^\circ + \rho_{\nu}^\circ J(J + \nu) \right] \\ &\times \left[\frac{(\nu J - \nu) \dots (\nu J + \delta)}{\nu J + \nu} \right]_{\nu}^{\lambda} F_{A_1 P(J)}^{(\nu J)P} + \\ \xi_{\nu}^\circ \left[\frac{(\nu J - \delta) \dots (\nu J + \nu)}{\nu J + \nu} \right]_{\nu}^{\lambda} F_{A_1 P(J)}^{(\nu J)P} \end{aligned} \quad (3)$$

چون در تراز پایه، ماتریس هامیلتونی قطری است، سطوح انرژی با جمع عناصر رابطه (۳) و دسته بندی آنها به صورت زیر حاصل می‌شود.

$$\begin{aligned} E_{(J, P)}^\circ &= \alpha^\circ + \beta^\circ J(J + \nu) + \gamma^\circ J^\nu (J + \nu)^\nu \\ &+ \pi^\circ J^\nu (J + \nu)^\nu + [(\nu J - \nu) \dots (\nu J + \delta)]_{\nu}^{\lambda} \times \\ &\left[\epsilon^\circ + \rho^\circ J(J + \nu) \right] (-1)^J F_{A_1 P(J)}^{(\nu J)P} \\ &+ [(\nu J - \delta) \dots (\nu J + \nu)]_{\nu}^{\lambda} \xi^\circ (-1)^J F_{A_1 P(J)}^{(\nu J)P} \end{aligned} \quad (4)$$

که در آن $\pi^\circ = \pi_{\nu}^\circ$ ، $\epsilon^\circ = \epsilon_{\nu}^\circ + \epsilon_{\nu}^\circ$ ، $\rho^\circ = \rho_{\nu}^\circ$ ، $\xi^\circ = \xi_{\nu}^\circ$ ، $\alpha^\circ = \alpha_{\nu}^\circ + \alpha_{\nu}^\circ + \alpha_{\nu}^\circ$ و $\beta^\circ = \beta_{\nu}^\circ + \beta_{\nu}^\circ$ ، $\gamma^\circ = \gamma_{\nu}^\circ$ بعضی از این ثابتها مستقیماً به پارامترهای فیزیکی وابسته اند. از قبیل α° که انرژی ارتعاشی، β° ثابت لختی دورانی، γ° ثابت گریز از مرکز، ξ° ثابت کوریولیس و $F_{A_1 PP}^{(\nu JJ)}$ ضریب کلبش گوردن استاندارد، در حالت پایه هستند [۲۳]. برای شناخت بقیه ثابتها می‌توانید به منبع [۲۳] مراجعه نمایید. روابط مربوط به انرژیهای گذار برای سه مقدار عدد کوانتومی دورانی J، (R-1, R, R+1)، با توجه به قواعد انتخاب به ترتیب به صورت P_R^P ، Q_R^P و R_R^P نامگذاری شده اند. با ناچیز شمردن

جدول ۱. مرتبه بزرگی عناصر ماتریسی و ثابت‌هایی که در انرژی‌های گذار وارد می‌شوند.

	۰	۱	۲	۳	۴	۵
۰	$\alpha - \alpha^\circ$		2λ		6δ	
۱		$\beta + \beta^\circ + 2\lambda$		10δ		2χ
۲			$\beta + \beta^\circ + 4\delta$		4χ	
۳				$2\gamma + 2\gamma^\circ + 2\chi$		14ψ
۴					$\gamma - \gamma^\circ + 4\psi$	
۵						π
۶			ϕ		$20\varepsilon - 8\mu$	
۷				$18\varepsilon - 2\varepsilon^\circ - 4\mu$		$\sigma - 90\tau$
۸					$4\varepsilon - 4\varepsilon^\circ + \sigma - 20\tau$	
۹						24ρ

دست می‌آیند. با انتخاب متغیرهای زیر:

$$e = \alpha - \alpha^\circ + 2\lambda + 6\delta, \quad (13)$$

$$f = \beta + \beta^\circ + 2\lambda + 10\delta, \quad (14)$$

$$g = \beta - \beta^\circ + 4\delta - 4\chi, \quad (15)$$

$$h = 2\gamma + 2\gamma^\circ + 2\chi, \quad (16)$$

$$G = 18\varepsilon - 2\varepsilon^\circ - 4\mu, \quad (17)$$

$$X = (-1)^R F_{A,pp}^{(rRR)},$$

$$Y = \frac{[(rR-r)...(rR+\delta)]_r^1}{(rR-1)(rR)},$$

$$i = \phi + 20\varepsilon - 8\mu,$$

$$Z = \frac{[(rR-r)...(rR+\delta)]_r^1}{(rR+r)(rR+r)}.$$

در روابط (۵) و (۷)، با صرف نظر از جملاتی که به انرژی‌های گذار با مرتبه بیش از پنج کمک می‌کنند، به دست می‌آوریم:

$$(P_R^P) = e - fR + gR^2 - hR^3 + (i - GR)YX \quad (18)$$

$$(R_R^P) = e + f(R+1) + g(R+1)^2 + h(R+1)^3 + [i - G(R+1)]ZX \quad (19)$$

چون طیف دورانی v_4 مربوط به تبهگن دو گانه زیر تقارن E است، بنابراین $P \equiv E$ و R مقادیری که در آن نمایش E ظاهر می‌شود را می‌گیرد. با استفاده از شکل ۱ و مقادیر مجاز R [۲۳]، مقادیر P_R^P, R_R^P معین و در جدول ۲ درج شده‌اند.

با استفاده از مقادیر جدول ۲ و روابط (۱۸) و (۱۹)، به

به دست می‌آید.

معنی فیزیکی ثابت‌های اصلی روابط گذار به شرح زیر است:

انرژی ارتعاشی در حالت تحریک شده: $\alpha = E_v$

انرژی ارتعاشی در حالت پایه:

$$\alpha^\circ = E_{v=0} \quad (8)$$

مرکز نوار ارتعاشی - دورانی:

$$\alpha - \alpha^\circ + 2\lambda + 6\delta = v_0. \quad (9)$$

ثابت لختی:

$$\beta = B_v, \beta^\circ = B_{v=0} \quad (10)$$

$\xi^{(4)}$ نمایشگر ضریب جفت شدگی کوریولیس:

$$\lambda = -(B^{(r)})_{\xi}^{(4)} \quad (11)$$

ثابت گریز از مرکز:

$$-\gamma = D_v \quad (12)$$

ضریبی که مربوط به تغییرات $\xi^{(4)}$ با اعداد کوانتومی دورانی است:

۳. محاسبه ثابت‌های طیف ارتعاشی-دورانی حالت پایه v_4

برای محاسبه ثابت‌های طیف، از نمودار شکل ۱ استفاده می‌کنیم. روشی را که برای تعیین ثابت‌های طیفی به کار برده‌ایم، مطمئن هستند و نیازی به حل معادلات مشخصه‌ای که توسط ثابت‌های دلخواه ساخته شده‌اند، ندارد. در حقیقت ثابت‌های طیفی مورد نظر برای انرژی‌های گذار به وسیله ساختار ریز طیف به

جدول ۲. مقادیر P_R^P ، P_R^E و R برای X های مجاز در حالت تقارن تبهگن دو گانه E .

R	۲	۴	۵	۶	۲	۴
P_R^E (cm) ^{-۱}	۶۳۰	۶۲۹	۶۲۸	۶۲۷/۵	-	-
R_R^E (cm) ^{-۱}	-	-	-	-	۶۳۲/۶	۶۳۴
X	$\sqrt{۳۰}$	$\sqrt[۳]{\frac{۴۲۹}{۲}}$	$-\sqrt{\frac{۸۵۸}{۷}}$	$\frac{۲}{۱۹}\sqrt{۷۲۹۳}$	$\sqrt{۳۰}$	$\sqrt[۳]{\frac{۴۲۹}{۲}}$

جدول ۳. انرژی دورانی مولکول CF_۴ در حالت پایه v_۴ (J≤۶).

J	۱	۲	۳	۴	۵	۶
$E_{(J,E)}^0$ (cm) ^{-۱}	-	۹/۰۷×۱۰ ^{-۱}	-	۵/۲۱	۶/۴۶	۱۲/۶۹

چون در حالت پایه $B_v=B_0$ و $B_v=B_0$ و $B_v=B_0$ است، بنابراین

از رابطه (۲۵)، ثابت جفت شدگی کوریولیس به دست می آید:

$$\xi_v^{(۴)} = ۰/۱۲۳ \text{ cm}^{-۱}$$

برای مولکولهای با گروه تقارن T_d ، $\xi_v^{(۴)} + \xi_v^{(۲)} = \frac{1}{\gamma}$ است

[۳۵]. بنابراین ثابت کوریولیس حالت پایه نوار ۳ مولکول CF_۴ برابر است با:

$$\xi_v^{(۲)} = ۰/۳۶۷ \text{ cm}^{-۱}$$

از ترکیب معادلات (۱۲) و (۱۶) در حالت پایه $\gamma = \gamma^\circ$ و ناچیز شمردن χ ، خواهیم داشت:

$$D_0 = -۲/۱۸ \times ۱۰^{-۲} \text{ cm}^{-۱}$$

که ثابت گریز از مرکز مولکول CF_۴ در حالت پایه v_۴ است.

۴. نتیجه

با محاسبه ثابتهای گریز از مرکز و کوریولیس در حالت پایه v_۴ در بخش ۳ و معین کردن ϵ° از رابطه (۲۳) (با ناچیز شمردن μ)، انرژی ارتعاشی-دورانی حالت پایه مولکول CF_۴ را با استفاده از رابطه (۴)، می توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{(J,E)}^0 = \alpha_0 + \beta^\circ J(J+۱) + \gamma^\circ J^2(J+۱) + \epsilon^\circ \left[\frac{1}{(۲J-۲)...(۲J+۵)} \right]^2 (-۱)^J F_{A_{1EE}}^{(۴JJ)} \quad (۲۶)$$

در این رابطه از ثابتهای π° و ρ° که در هامیلتونی مرتبه چهارم ظاهر می شوند، صرف نظر شده است. با استفاده از رابطه (۲۶)، انرژیهای دورانی مجاز مولکول CF_۴ در حالت پایه نوار v_۴ برای $J \leq 6$ ، در تقریب سوم محاسبه و در جدول ۳ درج شده اند.

دست می آوریم:

$$\begin{aligned} e-۲f+\epsilon g-\lambda h+(i-۲G)۲۷۴/۹۵۴۵۴ &= ۶۳۰, \\ e-\epsilon f+۱۶g-۶\epsilon h+(i-\epsilon G)۱۲۶۳۸/۰۸۹۱۱ &= ۶۲۹, \\ e-۵f+۲۵g-۱۲۵h-(i-۵G)۵۲۴۲/۴۶۶۵۹ &= ۶۲۸, \\ e-۶f+۳۶g-۲۱۶h+(i-۶G)۶۳۹۶/۳۱۰۹۱ &= ۶۲۷/۵, \\ e+۳f+۹g+۲۷h+(i+۳G)۷۸/۵۵۸۴۴ &= ۶۳۲/۶, \\ e+۵f+۲۵g+۱۲۵h+(i+۵G)۶۴۳۳/۹۳۶۲۷ &= ۶۳۴. \end{aligned}$$

با حل این معادلات و روابط (۱۳) تا (۱۷)، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \alpha - \alpha^\circ + ۲\lambda + \epsilon\delta &= ۶۳/۶۷۴ \text{ cm}^{-۱}, \\ \beta + \beta^\circ + ۲\lambda + ۱۰\delta &= ۰/۴۷۸ \text{ cm}^{-۱}, \\ \beta - \beta^\circ + \epsilon\delta - ۲\chi &= ۰/۱۰۰ \text{ cm}^{-۱}, \\ ۲\gamma + ۲\gamma^\circ + ۲\chi &= ۰/۱۲۳ \text{ cm}^{-۱}, \\ ۱۸\epsilon - ۲\epsilon^\circ - ۴\mu &= ۲/۹۸۰ \times ۱۰^{-۵} \text{ cm}^{-۱}. \end{aligned} \quad (۲۰) \text{ تا } (۲۳)$$

دستگاه معادلات (۲۰) تا (۲۳) به دلیل زیادتر بودن تعداد مجهولات از تعداد روابط باید به وسیله روابط کمکی که از خطوط ممنوعه مشاهده شده حاصل می شوند، کامل شوند؛ و یا می توان جملات مرتبه سوم را ناچیز شمرد. با ناچیز شمردن χ ، از ترکیب روابط (۲۰) و (۲۱) خواهیم داشت:

$$\beta - \frac{\gamma}{۳}\beta^\circ - \frac{\epsilon}{۳}\lambda = -۰/۱۵۱ \quad (۲۴)$$

با معلوم بودن ثابت اینرسی مشاهده شده $B_0 = ۰/۱۳۱ \text{ cm}^{-۱}$ برای CF_۴ [۳۴]، و از ترکیب روابط (۱۰)، (۱۱) و (۲۴)، خواهیم داشت:

$$\beta_v + \frac{\epsilon}{۳}(B^{(۴)}\xi)_v = ۰/۱۵۴. \quad (۲۵)$$

ابریریز (superfine structure) و فوق ریز (hyperfine structure) که ناشی از پدیده های به ترتیب، تونل زنی محورهای دوران و اسپین هسته می باشند را در نظر گرفت.

در این مقاله انرژی دورانی مولکول CF_4 تا مرحله ساختار ریز (fine structure) محاسبه گردیده است. با افزایش J اهمیت حضور ثابتهای طیفی با مرتبه های بالاتر در معادله (۴) بیشتر می شود. بنابراین باید به ویژه برای J های بزرگ، ساختارهای

مراجع

1. M Tinkam, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw- Hill, New York (1964).
2. B Monstral and A Weber, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1867.
3. B Ballesteros, L Santos and E Martinez, *J. Mol. Structure*, **612** (2002) 13.
4. H Svante and D Randy, *J. Mol. Spectrosc.* **178** (1996) 139.
5. I M Ranieri et al., *J. Alloys Comp.* **344** (2002) 203.
6. T Masuoka, A Okaji and A Kobayashi, *Int. J. Mass Spectrom.* **218** (2002) 11.
7. J Wang et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1993) 585.
8. T Williams, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **48** (1965) 936.
9. J Wormhoudt, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** (1990) 1722.
10. N Abramzon et al., *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 2250.
11. I Bray, *Can. J. Phys.* **74** (1996) 875.
12. B G Birdsey et al., *Phys. Rev.* **A60** (1999) 1046.
13. R B Lockwood et al., *Z. Phys.* **D24** (1992) 155.
14. K Fox and I Ozier, *Phys. Lett.* **27** (1968) 274.
15. S Saeki and S Kendo, *Spectrochim. Acta A* **32** (1976) 403.
16. S Brodersen and B Zhilinskii, *J. Mol. Spectrosc.* **172** (1995) 303.
17. B Zhilinskii and M Madsen, *J. Mol. Spectrosc.* **160** (1993) 192.
18. S Larsen and S Brodersen, *J. Mol. Spectrosc.* **157** (1993) 220.
19. D A Sadvskii, B L Zhilinskii, J P Champion and G Pierre, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 1523.
20. S Brodersen and B L Zhilinskii, *J. Mol. Spectrosc.* **169** (1995) 303.
21. D A Sadvskii and B L Zhilinskii, *Mol. Phys.* **65** (1988) 109.
22. W G Harter and C W Patterson, *Phys. Rev.* **A19** (1979) 2277.
23. J Moret-Bailly, *Cahiers. Phys.* **15** (1961) 237.
24. B Bobin and K Fox, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 478.
25. F R Patterson and B J Krohn, *J. Mol. Spectrosc.* **91** (1982) 416.
26. J P Champion and G Pierre, *J. Mol. Spectrosc.* **79** (1980) 255.
27. G Pierre, A Valentine and L Henry, *Canad. J. Phys.* **64** (1986) 341.
28. M Loete, J C Hilico, A Valentin and J Chazelas, *J. Mol. Spectrosc.* **99** (1983) 63.
29. G Pierre, J P. Champion, D N Kozlov and V V Smirnov, *J. Phys.* **43** (1982) 1429.
30. P Lepage, J P Champion and A G Robiettec, *J. Mol. Spectrosc.* **89** (1981) 440.
31. H A Jahn, *Proc-Royal Soc.* **A168** (1938) 469.
32. K T Hecht, *J. Mol. Spectrosc.* **5** (1960) 355.
33. K T Hecht, *J. Mol. Spectrosc.* **5** (1960) 390.
34. W G Harter, *Phys. Rev.* **A24** (1981) 192.
35. M Johnston and D M Dennison, *Phys. Rev.* **48** (1935) 868.