یادداشت پژوهشی

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۳، شمارهٔ ٤، تابستان ۱۳۸۲

محاسبه ساختار دورانی مولکول CF_4 با تئوری جی‌موره-بیلی

ابراهیم جعفری

آموزشکده فنی زاهدان

(دریافت مقاله: ۸۱/٦/۲۳ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۲/٦)

چکیده

در این مطالعه، تئوری جی موره- بیلی برای محاسبهٔ انرژی دورانی مولکول CF_4 در حالت پایهٔ ν_4 در محدودهٔ ساختار ریز به کار گرفته شده است. ابتدا ثابتهای طیفی، گریز از مرکز $D_{\circ} = -۳/۱۸ \times ۱۰^{-۳}\ \mathrm{cm}^{-۱}$ و جفت شدگی کوریولیس در حالت پایه نوار ν_4، $\xi^{(۴)}_{\circ} = ۱/۳۳ \times ۱۰^{-۱}\ \mathrm{cm}^{-۱}$ و حالت پایه نوار ν_3، $\xi^{(۳)}_{\circ} = ۳/۶۷ \times ۱۰^{-۱}\ \mathrm{cm}^{-۱}$ در تقریب سوم محاسبه شده اند. سپس انرژی دورانی مجاز مولکول برای $J \leq ۶$ تعیین شده است.

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

۱. مقدمه

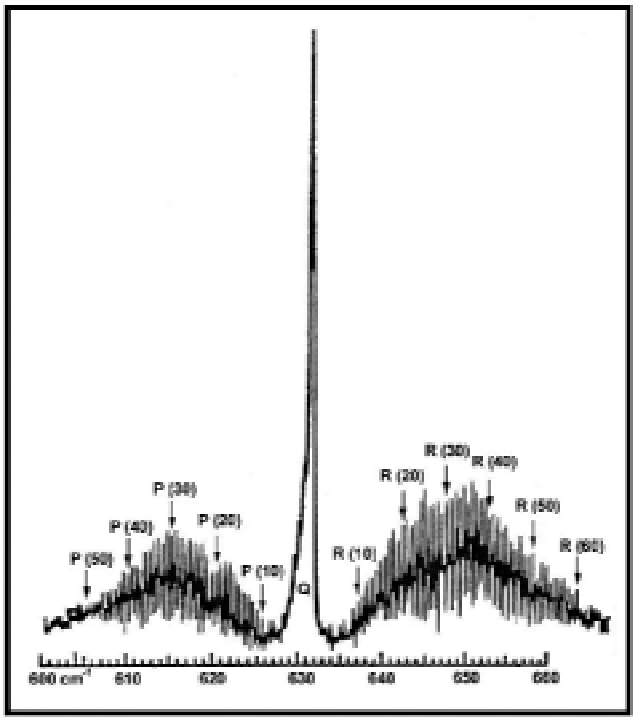
مولکول ترافلوئور کربن یک نمونه از مولکولهای با تقارن کروی است، که در گروه تقارنی T_d جای دارد [۱]. این مولکول دارای چهار بسامد ارتعاشی است، که با طیف سنجی رامان اندازه گیری شده اند [۲]. این مولکول در تحقیقات شیمیایی، فیزیکی و در تکنولوژی کاربردهای زیادی دارد. از جمله این کاربردها می توان به موارد زیر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

شناخت ساختار مولکولی مواد [٤،۳]، رشد بلورهای Lu_xF_4 و LiY_{1-x} تحت اتمسفر CF_4 [٥] ، تکثیر CF_4^{++} از آستانه ۱۲۰eV [٦]، 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 نتیجهٔ کار بسیار مؤثر و پراهمیت است. مثلاً سطح مقطع برخورد در حالت تحریک شدهٔ اتم، بزرگتر از سطح مقطع برخورد با حالت پایهٔ 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 [۱۳،۱۲،۱۱،۱۰]. از کارهای انجام شده روی مولکول CF_4 می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

بررسی تئوری برخورد وا داشتهٔ دورانی [١٤]، تصحیح دورانی مورد نیاز برای شدت جذب زیر قرمز در ارتعاش کاملاً متقارن [۱٥]، ساختار دورانی حالتهای ارتعاشی زیر تقارنی E [١٦]، سطوح انرژی ارتعاشی ـ دورانی با بیان نیمه کلاسیکی هامیلتونی ساختار دورانی با تبهگنی دوگانه حالت پایه ارتعاشی برای مولکولهای کروی چهار وجهی مانند CF_4 [۲۱،۲۰،۱۹].

در این مقاله با استفاده از طیف دورانی حالت پایهٔ ارتعاشی ν_4 مولکول CF_4 ، شکل ۱ [۲۲] و تئوری جی‌موره-بیلی [۲۳]، ابتدا ثابتهای گریز از مرکز و کوریولیس طیف ν_4 محاسبه شده‌اند و سپس سطوح انرژی دورانی مجاز، با تقریب مرتبه سوم برای اعداد کوانتومی $J \leq ٦$ معین گردیده اند.



شکل ۱. نمودار طیف دورانی حالت پایه ν_4 مولکول CF_4.

از مطالعات انجام شـده بـه کمـک تئـوری جی‌مـوره–بیلـی می‌توان به، مطالعه بسامد ν_4 و محاسبه ثابتهای طیـف ν_3 متـان [۲٤،۲۳]، تجزیه و تحلیل بسامد ν_3 مولکول SiF_4 [۲۵] ، تجزیه و تحلیـل زوج بسـامدهای (ν_2/ν_4) مولکولـهای CH_4 ، SiF_4 و CD_4 [۲۸،۲۷،۲٦] و زوج بسامدهای (ν_1/ν_3) مولکولـهای SiH_4 و GeH_4 [۳۰،۲۹] ، اشاره نمود.

۲. هامیلتونی ساختار ارتعاشی–دورانی و معـادلات انـرژی گذار

تئوری مطرح شده توسط جی مـوره – بیلـی، بـرای مطالعـه طیف ارتعاشی – دورانی مولکولهای با تقارن کـروی اختصـاص دارد. بر اساس این نظریه، انرژی ارتعاشی – دورانی مولکولهایی که در حـالت تقـارن، دارای لختیـهای دورانـی اصلـی مسـاوی هستند ، یعنی

$$E = E_0 + E_1 + \ldots + E_n \qquad (۱)$$

از طریق محاسبه اختلال بوجود آمده در هامیلتونی تبدیل یافتهٔ

$$H^* = H_0 + h_1^* + h_2^* + \ldots + h_n^* + \ldots \qquad (۲)$$

که پس از قطری کردن کامل نسبت به اعداد کوانتومی ارتعاشـی ν_s به دست می آید، معین می شود. h_n^* یک ترکیب خطی تماماً متقارن و قطری نسبت به ν_s و s عدد ارتعاشات نرمـال مختلـف می باشد. برای محاسبهٔ E عملگر H^* بـه وسـیلهٔ یـک مـاتریس $[H^*]$ که به صورت توابع پایهٔ جفت شده با تئـوری تانسـورهای مکعبی کاهش ناپذیر [۳۳،۳۲،۳۱] ، مورد استفاده قرار می گیـرد، نمایش داده شده است. ایـن مـاتریس بـاید دارای خـواص زیـر باشد:

۱. ماتریس $[H^*]$ یک ماتریس قطری است.
۲. توابع پایه به گونه ای انتخاب شده اند که تکانـهٔ زاویـه ای کل و لختی دورانی – ارتعاشی را به هم جفت می کنند.
۳. توابع پایه، پایه های نمایش گروه کاهش نـاپذیـر مولکـول های چهار وجهی (T_d) مـی باشـند، بـه قسـمی کـه $[H_0]$ متشکل از زیر ماتریسهایی است که هر کدام مربوط به یک نمایش کاهش ناپذیر هستند.
٤. توابع پایه در نهایت به صورت زیـر ماتریسـهایی مشـخص می‌شوند که عناصر غیر قطر آنها کوچک و با روش اختلال قطری می‌شوند.

برای مولکولهای XY_4 ، مقادیر ماتریس هامیلتونی تـا مرتبـهٔ چهارم، در حالت پایه عبارتند از :

$$< 0,0,J,J,P \left| H_0 \right| 0,0,J,J,P > = \alpha_0^\circ + \beta_0^\circ J(J+1)$$

$$< 0,0,J,J,P \left| h_1^* \right| 0,0,J,J,P > = 0$$

$$< 0,0,J,J,P \left| h_2^* \right| 0,0,J,J,P > =$$

$$\alpha_2^\circ + \beta_2^\circ J(J+1) + \gamma_2^\circ J^2 (J+1)^2 +$$

$$\varepsilon_2^\circ \left[(2J-3)(2J-2)\ldots(2J+5)\right]^{\frac{1}{2}} (2J+1)^{-\frac{1}{2}} F_{A_1P(J)}^{(4J)P}$$

$$< 0,0,J,J,P \left| h_3^* \right| 0,0,J,J,P > = 0$$

$$< 0,0,J,J,P \left| h_4^* \right| 0,0,J,J,P > = \alpha_4^\circ + \beta_4^\circ J(J+1) +$$

$$\gamma_4^\circ J^2 (J+1)^2 + \pi_4^\circ J^3 (J+1)^3 + \left[\varepsilon_4^\circ + \rho_4^\circ J(J+1)\right]$$

$$\times \left[\frac{(2J-3)\ldots(2J+5)}{2J+1}\right]^{\frac{1}{2}} F_{A_1P(J)}^{(4J)P} +$$

$$\xi_4^\circ \left[\frac{(2J-5)\ldots(2J+7)}{2J+1}\right]^{\frac{1}{2}} F_{A_1P(J)}^{(6J)P}$$

(۳)

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

$$E_{(J,P)}^\circ = \alpha^\circ + \beta^\circ J(J+1) + \gamma^\circ J^2 (J+1)^2$$

$$+ \pi^\circ J^3 (J+1)^3 + \left[(2J-3)\ldots(2J+5)\right]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\left[\varepsilon^\circ + \rho^\circ J(J+1)\right](-1)^J F_{A_1P(J)}^{(4J)P}$$

$$+ \left[(2J-5)\ldots(2J+7)\right]^{\frac{1}{2}} \xi^\circ (-1)^J F_{A_1P(J)}^{(6J)P}$$

(٤)

که در آن $\xi^\circ = \xi_4^\circ$، $\rho^\circ = \rho_4^\circ$، $\varepsilon^\circ = \varepsilon_2^\circ + \varepsilon_4^\circ$، $\pi^\circ = \pi_4^\circ$، $\gamma^\circ = \gamma_2^\circ$، $\beta^\circ = \beta_0^\circ + \beta_2^\circ$ و $\alpha^\circ = \alpha_0^\circ + \alpha_2^\circ + \alpha_4^\circ$، است. 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 $F_{A_1PP}^{(4JJ)}$ ضریب کلبش گوردن استاندارد، در حالت پایه هستند [۲۳]. برای شناخت بقیهٔ ثابتها می‌توانید به منبع [۲۳] مراجعه نمایید. روابط مربوط به انرژیهای گذار برای سه مقدار عدد کوانتومی دورانی J، (R−۱،R،R+۱)، با توجه به قواعد انتخاب به ترتیب به صورت R_R^P ، Q_R^P و P_R^P نامگذاری شده اند. با ناچیز شمردن جملات غیر قطر و با استفاده از نمادهای متناسب با نمادهای به کار گرفته شده در رابطهٔ (٤) ، معادلات گذار عبارتند از :

$$\left[P_R^P\right]_{diag} = \alpha - \alpha^\circ + 2\lambda + 6\delta - (\beta + \beta^\circ + 2\lambda + 10\delta + 2\chi)R$$

$$+ (\beta - \beta^\circ + 4\delta + 4\chi)R^2 - (2\gamma + 2\gamma^\circ + 2\chi + 14\psi)R^3 +$$

$$(\gamma - \gamma^\circ + 4\psi)R^4 - 6\pi R^5 + [(\varphi + 20\varepsilon - 8\mu) + (-18\varepsilon + 2\varepsilon^\circ +$$

$$4\mu - \sigma + 90\tau)R + (4\varepsilon - 4\varepsilon^\circ + \sigma - 20\tau)R^2 - 24\rho R^3]$$

$$\times \frac{\left[(2R-3)\ldots(2R+5)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R-1)(2R)} (-1)^R F_{A_1PP}^{(4RR)} +$$

$$(\eta - 24\xi R) \frac{\left[(2R-5)\ldots(2R+7)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R-1)(2R)} (-1)^R F_{A_1PP}^{(6RR)}$$

(۵)

$$\left[Q_R^P\right]_{diag} = \alpha - \alpha^\circ + 2\lambda + 6\delta + (\beta - \beta^\circ - 8\delta + 2\chi)R(R+1)$$

$$+ (\gamma - \gamma^\circ - 8\psi)R^2 (R+1)^2 + \Big[16\mu - 40\varepsilon - 2\varphi +$$

$$(-2\sigma + 40\tau + 4\varepsilon - 4\varepsilon^\circ)R(R+1)\Big] \frac{\left[2R-3)\ldots(2R+5)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R)(2R+2)} \times$$

$$(-1)^R F_{A_1PP}^{(4RR)} - 2\eta \frac{\left[(2R-5)\ldots(2R+7)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R)(2R+2)} (-1)^R F_{A_1PP}^{(6RR)}$$

(٦)

$$\left[R_R^P\right]_{diag} = \alpha - \alpha^\circ + 2\lambda + 6\sigma + (\beta + \beta^\circ + 2\lambda + 10\delta + 2\chi) \times$$

$$(R+1) + (\beta - \beta^\circ + 4\delta + 4\chi)(R+1)^2 + (2\gamma + 2\gamma^\circ + 2\chi + 14\psi) \times$$

$$(R+1)^3 + (\gamma - \gamma^\circ + 4\psi)(R+1)^4 + 6\pi(R+1)^5 +$$

$$[\psi + 20\varepsilon - 8\mu + (18\varepsilon - 2\varepsilon^\circ - 4\mu + \sigma - 90\tau)(R+1) +$$

$$(4\varepsilon - 4\varepsilon^\circ + \sigma - 20\tau)(R+1)^2 + 24\rho(R+1)^3] \times$$

$$\frac{\left[(2R-3)\ldots(2R+5)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R+2)(2R+3)} (-1)^R F_{A_1PP}^{(4RR)} + \eta + 24\xi(R+1)$$

$$\times \frac{\left[(2R-5)\ldots(2R+7)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R+2)(2R+3)} (-1)^R F_{A_1PP}^{(6RR)} \; .$$

(۷)

ثابتهای مورد نیازی که در روابط (۵) ، (٦) و (۷) قرار دارند، در جدول ۱ آورده شده‌اند. ثابتهایی که در یک سطر جای گرفته‌اند، به اعداد کوانتومی R و P ی یکسان وابسته هستند. عدد بالای هر ستون مرتبهٔ کمک به انرژی گذار را نشان می‌دهد. مرتبهٔ بزرگی هر ثابت از جمع عدد بالای ستون و عدد هر سطر

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

	۰	۱	۲	۳	٤	۵
۰	$\alpha-\alpha^\circ$		2λ		6δ	
۱		$\beta+\beta^\circ+2\lambda$		$10\,\delta$		2χ
۲			$\beta+\beta^\circ+4\delta$		4χ	
۳				$2\gamma+2\gamma^\circ+2\chi$		$14\,\psi$
٤					$\gamma-\gamma^\circ+4\psi$	
۵						π
۲			φ		$20\,\varepsilon-8\mu$	
۳				$18\,\varepsilon-2\varepsilon^\circ-4\mu$		$\sigma-90\,\tau$
٤					$4\varepsilon-4\varepsilon^\circ+\sigma-20\,\tau$	
۵						$24\,\rho$

به دست می آید.

معنی فیزیکی ثابتهای اصلی روابط گذار به شرح زیر است:

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

انرژی ارتعاشی در حالت پایه:

$$\alpha^\circ = E_{v=0} \qquad (۸)$$

مرکز نوار ارتعاشی – دورانی:

$$\alpha-\alpha^\circ+2\lambda+6\delta=\nu_0 \qquad (۹)$$

ثابت لختی:

$$\beta=B_v ,\ \beta^\circ=B_{v=0} \qquad (۱۰)$$

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

$$\lambda=-(B^{(4)}\xi)_v \qquad (۱۱)$$

ثابت گریز از مرکز:

$$-\gamma=D_v \qquad (۱۲)$$

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

۳. محاسبه ثابتهای طیف ارتعاشی-دورانی حالت پایهٔ ν_4

برای محاسبهٔ 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 مشخصه ای که توسط ثابتهای دلخواه ساخته شده‌اند، ندارد. در حقیقت ثابتهای طیفی مورد نظر برای انرژیهای گذار به وسیلهٔ ساختار ریز طیف به دست می آیند. با انتخاب متغیرهای زیر :

$$e=\alpha-\alpha^\circ+2\lambda+6\delta\ , \qquad (۱۳)$$

$$f=\beta+\beta^\circ+2\lambda+10\delta\ , \qquad (۱٤)$$

$$g=\beta-\beta^\circ+4\delta-4\chi\ , \qquad (۱۵)$$

$$h=2\gamma+2\gamma^\circ+2\chi\ , \qquad (۱٦)$$

$$G=18\varepsilon-2\varepsilon^\circ-4\mu\ , \qquad (۱۷)$$

$$X=(-1)^R F^{(4RR)}_{A_1pp}\ ,$$

$$Y=\frac{\left[(2R-3)\ldots(2R+5)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R-1)(2R)}\ ,$$

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

$$Z=\frac{\left[(2R-3)\ldots(2R+5)\right]^{\frac{1}{2}}}{(2R+2)(2R+3)}\ .$$

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

$$(P_R^P)=e-fR+gR^2-hR^3+(i-GR)YX \qquad (۱۸)$$

$$(R_R^P)=e+f(R+1)+g(R+1)^2+h(R+1)^3 + \left[i-G(R+1)\right]ZX \qquad (۱۹)$$

چون طیف دورانی ν_4 مربوط به تبهگن دو گانهٔ زیر تقارن E است، بنابراین $P\equiv E$ و R مقادیری که در آن نمایش E ظاهر می شود را می گیرد. با استفاده از شکل ۱ و مقادیر مجاز R [۲۳] ، مقادیر R_R^P, P_R^P معین و در جدول ۲ درج شده اند.

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

جدول ٢. مقادیر P_R^P ، R_R^P و X برای R های مجاز در حالت تقارن تبهگن دو گانه E .

R	٢	٤	٥	٦	٢	٤
$P_R^E\,(cm)^{-١}$	٦٣٠	٦٢٩	٦٢٨	٦٢٧/٥	–	–
$R_R^E\,(cm)^{-١}$	–	–	–	–	٦٣٢/٦	٦٣٤
X	$\sqrt{٣٠}$	$٣\sqrt{\frac{٤٢٩}{٢}}$	$-\sqrt{\frac{٨٥٨}{٧}}$	$\frac{٢}{١٩}\sqrt{٧٢٩٣}$	$\sqrt{٣٠}$	$٣\sqrt{\frac{٤٢٩}{٢}}$

جدول ٣. انرژی دورانی مولکول CF_4 در حالت پایهٔ ν_4 ($J\leq ٦$).

J	١	٢	٣	٤	٥	٦
$E^{\circ}_{(J,E)}\ (cm)^{-١}$	–	$٩/٠٧\times١٠^{-١}$	–	٥/٢١	٦/٤٦	١٢/٦٩

دست می آوریم:

$$e-٢f+٤g-٨h+(i-٢G)٢٧٤/٩٥٤٥٤=٦٣٠\ ,$$
$$e-٤f+١٦g-٦٤h+(i-٤G)١٢٦٣٨/٠٨٩١١=٦٢٩\ ,$$
$$e-٥f+٢٥g-١٢٥h-(i-٥G)٥٢٤٢/٤٦٦٥٩=٦٢٨\ ,$$
$$e-٦f+٣٦g-٢١٦h+(i-٦G)٦٣٩٦/٣١٠٩١=٦٢٧/٥\ ,$$
$$e+٣f+٩g+٢٧h+(i+٣G)٧٨/٥٥٨٤٤=٦٣٢/٦\ ,$$
$$e+٥f+٢٥g+١٢٥h+(i+٥G)٦٤٣٣/٩٣٦٢٧=٦٣٤\ .$$

با حل این معادلات و روابط (١٣) تا (١٧)، خواهیم داشت:

$$\alpha-\alpha^{\circ}+٢\lambda+٦\delta=٦٣٠/٦٧٤\,cm^{-١}\ ,$$
$$\beta+\beta^{\circ}+٢\lambda+١٠\delta=٠/٤٧٨\,cm^{-١}\ , \tag{٢٠}$$
$$\beta-\beta^{\circ}+٤\delta-٤\chi=٠/١٠٠\,cm^{-١}\ , \tag{٢١}$$
$$٢\gamma+٢\gamma^{\circ}+٢\chi=٠/٠١٣\,cm^{-١}\ , \tag{٢٢}$$
$$١٨\varepsilon-٢\varepsilon^{\circ}-٤\mu=٢/٩٨٠\times١٠^{-٥}cm^{-١}\ . \tag{٢٣}$$

دستگاه معادلات (٢٠) تا (٢٣) به دلیل زیادتر بودن تعداد مجهولات از تعداد روابط باید به وسیلهٔ روابط کمکی که از خطوط ممنوعهٔ مشاهده شده حاصل می شوند، کامل شوند؛ و یا می توان جملات مرتبه سوم را ناچیز شمرد. با ناچیز شمردن χ، از ترکیب روابط (٢٠) و (٢١) خواهیم داشت:

$$\beta-\frac{٧}{٣}\beta^{\circ}-\frac{٤}{٣}\lambda=-٠/١٥١ \tag{٢٤}$$

با معلوم بودن ثابت اینرسی مشاهده شده $B_{\circ}=٠/١٣١cm^{-١}$ برای CF_4 [٣٤]، و از ترکیب روابط (١٠)، (١١) و (٢٤)، خواهیم داشت :

$$\beta_v+\frac{٤}{٣}(B^{(٤)}\xi)_v=٠/١٥٤\ . \tag{٢٥}$$

چون در حالت پایه $B_v=B_{\circ}$ و $\xi_{\circ}^{(٤)}=\xi_v^{(٤)}$ است، بنابراین از رابطهٔ (٢٥)، ثابت جفت شدگی کوریولیس به دست می‌آید :

$$\xi_{\circ}^{(٤)}=٠/١٣٣\ cm^{-١}\ .$$

برای مولکولهای با گروه تقارن T_d ، $\xi^{(٤)}+\xi^{(٣)}=\frac{١}{٢}$ است [٣٥]. بنابراین ثابت کوریولیس حالت پایه نوار $\nu_٣$ مولکول CF_4 برابر است با:

$$\xi_{\circ}^{(٣)}=٠/٣٦٧\ cm^{-١}\ .$$

از ترکیب معالات (١٢) و (١٦) در حالت پایه ($\gamma=\gamma^{\circ}$) و ناچیز شمردن χ، خواهیم داشت :

$$D_{\circ}=-٣/١٨\times١٠^{-٣}cm^{-١}\ ,$$

که ثابت گریز از مرکز مولکول CF_4 در حالت پایهٔ ν_4 است.

٤. نتیجه

با محاسبهٔ ثابتهای گریز از مرکز و کوریولیس در حالت پایهٔ ν_4 در بخش٣ و معین کردن ε° از رابطهٔ (٢٣) (با ناچیز شمردن μ)، انرژی ارتعاشی-دورانی حالت پایهٔ مولکول CF_4 را با استفاده از رابطهٔ (٤)، می‌توان به صورت زیر نوشت :

$$E^{\circ}_{(J,E)}=\alpha_{\circ}+\beta^{\circ}J(J+١)+\gamma^{\circ}J^{٢}(J+١)$$
$$+\varepsilon^{\circ}[(٢J-٣)...(٢J+٥)]^{\frac{١}{٢}}(-١)^{J}F^{(٤JJ)}_{A_1EE} \tag{٢٦}$$

در این رابطه از ثابتهای π° و ρ° که در هامیلتونی مرتبه چهارم ظاهر می‌شوند، صرف نظر شده است. با استفاده از رابطهٔ (٢٦)، انرژیهای دورانی مجاز مولکول CF_4 در حالت پایه نوار ν_4 برای $J\leq٦$ ، در تقریب سوم محاسبه و در جدول ٣ درج شده اند.

در این مقاله انرژی دورانی مولکول CF_4 تا مرحلــه ســاختار ریز (fine structure) محاسبه گردیده است. با افزایش J، اهمیت حضور ثابتهای طیفی با مرتبه های بــالاتر در معادلــه (٤) بیشــتر می شود. بنابراین باید به ویژه برای J های بــزرگ، ســاختارهای ابــــرریــــــز (superfine structure) و فــوق ریــــــــز (hyperfine structure) که ناشی از پدیده های به ترتیب ، تونـل زنــی محورهــای دوران و اســپین هســته مــی باشــند را در نظــر گرفت.

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. A***8** (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. A***60** (1999) 1046.
13. R B Lockwood et al., *Z. Phys. D***24** (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 Broderson and B Zhilinskii, *J. Mol. Spectrosc.* **172** (1995) 303.
17. B Zhiliniskii and M Madsen, *J. Mol. Spectrosc.* **160** (1993) 192.
18. S Larsen and S Brodersen, *J. Mol. Spectrosc.* **157** (1993) 220.
19. D A Sadovskii, 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 Sadovskii and B L Zhilinskii, *Mol. Phys.* **65** (1988) 109.
22. W G Harter and C W Patterson, *Phys. Rev .A***19** (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*. *A***168** (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. A***24** (1981) 192.
35. M Johnstion and D M Dennison, *Phys. Rev.* **48** (1935) 868.