

ЭМПИРИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ ПОСТОЯННЫМИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. С. Иорш и В. И. Тюлин

Развит вариант метода Хартри—Фока для вырожденных по спину состояний многоэлектронной системы, отличающийся от прочих тем, что вначале строится координатная волновая функция системы, соответствующая заданному полному спину, а затем производится варьирование одноэлектронных функций.

Нахождение потенциальных функций, правильно отражающих характер внутримолекулярных сил, является, как известно, одной из основных задач в изучении строения молекул. Однако до сих пор эта задача не решена до конца даже для двухатомных молекул. Причины этого заключаются, с одной стороны, в том, что квантовая механика молекул столкнулась с непреодолимыми пока трудностями, делающими невозможными точные количественные расчеты, с другой стороны, экспериментальные данные, необходимые для построения достаточно точной потенциальной функции, имеются лишь для очень немногих молекул. В связи с этим очень полезны различные эмпирические соотношения между величинами, характеризующими потенциальную функцию. Здесь возможны два пути: чисто эмпирический и полуэмпирический. Последний заключается в том, что сначала делаются некоторые предположения о виде потенциала, а затем выводятся соответствующие соотношения. Известно большое число работ в обоих направлениях [1, 2].

Эмпирически найдены соотношения вида

$$k_e = f(r_e), \quad (1)$$

$$a_e = f(\omega_e x_e, \omega_e, r_e). \quad (1')$$

Предполагая потенциальную энергию как функцию трех независимых параметров в форме $U = F(r, D_e, k_e, r_e)$, были предложены также зависимости вида

$$\omega_e x_e = f(D_e, k_e, r_e), \quad (2)$$

$$a_e = f'(D_e, k_e, r_e). \quad (2')$$

Соотношения типа (2) и (2') относительно сложны и описывают экспериментальные данные со сравнительно большой ошибкой (более 10%). Отсюда, между прочим, был сделан вывод, что найти трехпараметрическую потенциальную функцию, которая была бы универсальной, невозможно [1].

Нами была найдена простая зависимость между $\omega_e x_e$ и ω_e для некоторых групп двухатомных молекул. Эти группы характеризуются одинаковой химической природой, т. е. соответствующие молекулы образованы из элементов одних и тех же групп периодической системы. Для этих молекул выполняются соотношения вида

$$\omega_e x_e = a\omega_e^2 + b\omega_e, \quad (3)$$

причем a и b постоянны для всех молекул в группе (см. таблицу). Соответствующие графики приведены на рис. 1–5. Экспериментальные значения $\omega_e x_e$ и ω_e взяты из литературы [4, 5]. Нетрудно видеть, что соотношение (3) выполняется с более высокой точностью, чем (2).

Коэффициенты a и b в уравнении (3) для некоторых групп двухатомных молекул, рассмотренных на рис. 1–5

Группы молекул	$a \times 10^6$, см	$b \times 10^3$
Двухатомные галогены (рис. 1)	7.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1
Моногалогениды II группы (рис. 2)	5.0 ± 0.3	1.7 ± 0.3
Моногалогениды III группы (рис. 3)	5.6 ± 0.2	1.4 ± 0.2
Моногалогениды IV группы (рис. 4)	5.4 ± 0.2	1.2 ± 0.2
Некоторые молекулы элементов VI группы (рис. 5)	3.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1

Найденная зависимость, по-видимому, позволяет довольно точно оценивать значение постоянной $\omega_e x_e$ для недостаточно исследованных молекул, а также делать выбор между противоречивыми экспериментальными данными. Рассмотрим несколько примеров.

Для молекулы F_2 постоянная $\omega_e x_e$ не определена, однако известно экспериментальное значение $\Delta G_{1/2}$ [3]. Используя это значение

$$\Delta G_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e = 891.85 \text{ см}^{-1}$$

и найденную зависимость (рис. 1), получим $\omega_e = 905.3 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e x_e = 6.7 \text{ см}^{-1}$. Эти величины заметно отличаются от других оценок ($\omega_e = 919 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 13.6 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e = 924 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 16 \text{ см}^{-1}$ [4]).

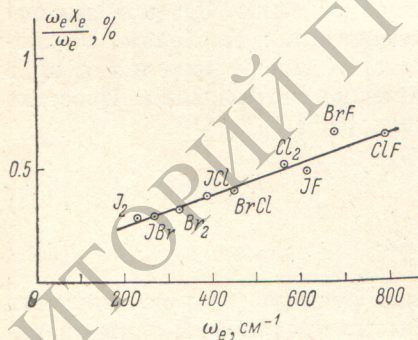


Рис. 1.

Молекула CCl исследовалась много раз и для постоянной $\omega_e x_e$ приводились самые различные значения: 1.0 см^{-1} [5], 7.0 см^{-1} [4], 5.0 см^{-1} [6], 6.15 см^{-1} [7]. Найденной же зависимости лучше всего удовлетворяют значения $\omega_e = 876.4 \text{ см}^{-1}$ [7] и $\omega_e x_e = 5.2 \text{ см}^{-1}$.

Для молекулы Cl_2 в [4] были приняты значения $\omega_e = 564.9 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e x_e = 4.0 \text{ см}^{-1}$, однако они не удовлетворяют найденной зависимости. Позднее в работе [9] были найдены новые значения $\omega_e = 560.50 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_e x_e = 2.90 \text{ см}^{-1}$,

которые находятся в очень хорошем согласии с графиком, приведенном на рис. 1. Необходимо отметить, что данные последней работы [9] гораздо надежнее всех предыдущих, так как в этой работе проанализировано большое количество колебательных переходов и определено несколько постоянных ангармоничности более высокого порядка, чем $\omega_e x_e$. Таким образом, найденная эмпирическая закономерность в ряде случаев может оказаться весьма удобной для оценки величин $\omega_e x_e$ и критического анализа экспериментальных данных.

Следует отметить, что ни один из предложенных ранее трехпараметрических потенциалов не приводит к соотношению (3), так же как и к соотношению типа (1). Однако если в первом случае это может явиться следствием недостатков конкретных видов потенциалов, то во втором случае — это принципиально невозможно, так как k_e и r_e принимаются независимыми параметрами. Введение трех параметров в потенциальную

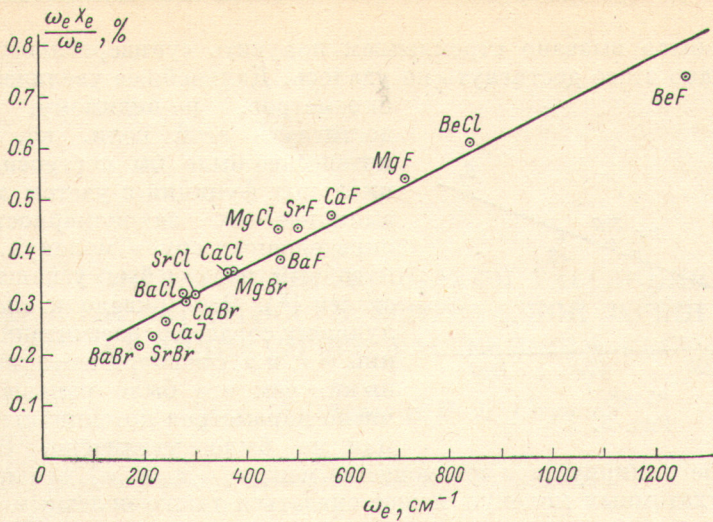


Рис. 2.

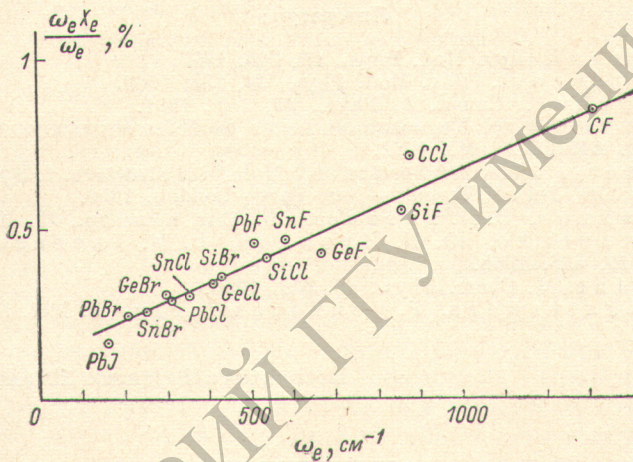


Рис. 3.

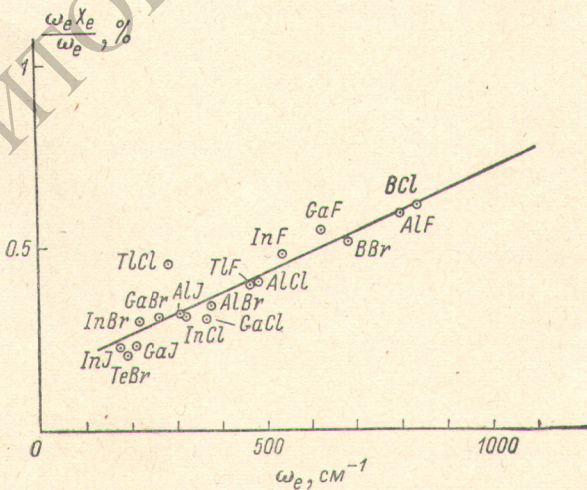


Рис. 4.

Функцию было вызвано стремлением получить «универсальный» потенциал, однако этого достигнуть не удалось. Дальнейшее увеличение числа параметров, по-видимому, позволит достигнуть этой цели, но, вероятно, интереснее было бы построение потенциальных функций с учетом известных эмпирических закономерностей для определенных групп молекул. Недавно подобный подход был успешно осуществлен [8]. Это привело к значительно лучшему согласию рассчитанных значений $\omega_e x_e$ и α_e с экспериментальными данными, чем это было раньше, причем число параметров потенциальной функции не было увеличено. Найденное

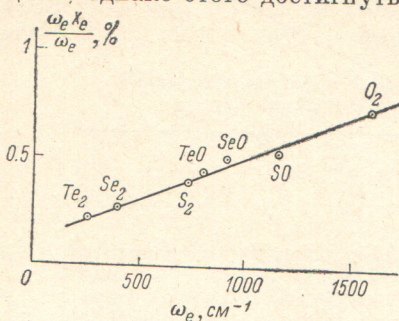


Рис. 5.

нами новое эмпирическое соотношение между $\omega_e x_e$ и ω_e для некоторых групп двухатомных молекул может оказаться также полезным и в этом смысле.

Литература

- [1] Y. P. Varshni. *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 664, 1957.
- [2] E. R. Lippincott. *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 239, 1962.
- [3] D. Andrychuk. *Canad. J. Phys.*, **29**, 151, 1951.
- [4] Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I. Изд. АН СССР, М., 1962.
- [5] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, 2-d ed. Toronto—New-York—London, 1950.
- [6] Ю. Я. Кузяков, В. М. Татевский. *Опт. и спектр.*, **19**, 467, 1958.
- [7] И. Е. Овчаренко, Ю. Я. Кузяков, В. М. Татевский. *Опт. и спектр.*, **19**, 528, 1965.
- [8] J. N. Levine. *J. Chem. Phys.*, **45**, 827, 1966.
- [9] R. Y. Venkateswara, P. Venkateswarly. *J. Mol. Spectr.*, **9**, 173, 1962.

Поступило в Редакцию 22 сентября 1968 г.