

## К ВОПРОСУ О ИЗОТОПИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Ю. С. Макушкин и О. Н. Улеников

Гамильтониан линейной многоатомной молекулы и произвольного ее изотопа преобразованы от фиксированной в пространстве системы декартовых координат к определенному образом выбранной системе внутримолекулярных координат. Преобразование позволяет выразить гамильтониан изотопа через молекулярные параметры  $r_{N\alpha}^0, l_{N\alpha\lambda}, k_{\lambda, \dots, \mu}$  основной молекулы. Полученные выражения дают возможность определить соотношения между спектроскопическими параметрами основной молекулы и произвольного ее изотопа. В качестве примера получены соотношения между гармоническими частотами линейных трехатомных молекул типа  $X_2Y$  и  $XYZ$ . Для молекул  $CO_2$  и  $HCN$  приведены результаты численного расчета по полученным формулам.

В ряде предыдущих работ авторов [1-6] были рассмотрены вопросы, связанные с исследованием изотопических нелинейных молекул. Были получены формулы, выражающие гамильтониан любого изотопа произвольной нелинейной молекулы через те же молекулярные ( $r_{N\alpha}^0, m_N, l_{N\alpha\lambda}, \dots$ ) и ангармонические ( $k_{\lambda, \dots, \mu}$ ) константы, что и гамильтониан основной молекулы [1]. В работах [2-6] в качестве примера рассмотрены трехатомные молекулы  $X_2Y$  симметрии  $C_{2v}$  и их изотопы. В приближении Борна—Оппенгеймера (БО) получен ряд соотношений (значительная часть которых ранее в литературе не приводилась) для гармонических частот [2, 3, 5], равновесных вращательных  $B_\alpha^0$  и колебательно-вращательных постоянных  $\alpha_{\mu}^{\beta}, \alpha_{\lambda\mu}^{\beta}$  [2, 5], постоянных ангармоничности  $x_{\lambda\mu}, x_{\lambda\mu, \nu}, \tau$ -постоянных и констант резонанса Дарлингга—Деннисона  $\gamma_D$  [4, 5]. В работе [5] учтено также влияние на изотопические соотношения отклонения от приближения БО.

Поскольку линейные молекулы обладают особенностями (для них, в частности, обращается в нуль определитель матрицы моментов инерции, а вращение описывается не тремя, а только двумя эйлеровыми углами, что приводит к аномальным коммутационным соотношениям между компонентами оператора углового момента [7-9]), то значительная часть преобразований и полученных в [1] результатов, справедливых для нелинейных молекул, становится несправедливой для линейных.

Гамильтонианы линейной молекулы и ее изотопа [в декартовых координатах они имеют такой же вид (1) и (11) [1], как и гамильтонианы нелинейных молекул] могут быть получены по той же схеме, что и в работе [1], если формулы для преобразования координат  $x_{N\alpha}$  взять в виде

$$x_{N\alpha} = R_\alpha + \sum_{\beta} k_{\alpha\beta} \left\{ r_{N\beta}^0 + \sum_{\lambda} + \sum_{\lambda} m_N^{-1/2} l_{N\beta\lambda} Q_\lambda \right\}^1 \quad (1)$$

Все входящие в (1) величины имеют тот же смысл, что и в работе [1], но определяются другими условиями ( $r_{N\beta}^0$  и  $l_{N\beta\lambda}$  определяются из формул

<sup>1</sup> Подробно преобразования в случае линейных молекул представлены в [10].

работы [8];  $k_{\alpha\beta}$  приведены в [7]). Можно показать, что в этом случае операторы  $P_{N\alpha}$  будут преобразовываться по формуле

$$P_{N\alpha} = \frac{m_N}{M} P_\alpha + \sum_{\beta\lambda} k_{\alpha\beta} m_N^{1/2} l_{N\beta\lambda} P_\lambda + \sum_{\beta\gamma} k_{\alpha\beta} m_N \varepsilon_{\beta\gamma z} I^{n-1} r_{Nz}^0 N'_\gamma \quad (2)$$

Явный вид оператора  $I''$  приведен в [8], а

$$N'_\gamma = \mathcal{M}'_\gamma - G_\gamma = \mathcal{M}'_\gamma - \sum_{\lambda\mu} \zeta_{\lambda\mu}^\gamma Q_\lambda P_\mu \quad (3)$$

Вращательные операторы  $\mathcal{M}$  в (3) в отличие от соответствующих операторов нелинейных молекул имеют более сложный вид [7-9]

$$\mathcal{M}'_x = -\operatorname{cosec} \Theta p_\Phi + \cot \Theta \mathcal{M}'_z \quad (4)$$

$$\mathcal{M}'_y = p_\Theta = i\hbar \partial / \partial \Theta \quad (5)$$

$$\mathcal{M}'_z = G_z \quad (6)$$

и, как видно из приведенных соотношений, кроме углов  $\Theta$  и  $\Phi$ , зависят также от колебательных переменных.

Если воспользоваться формулами работ [8, 9] и формулами, приведенными в Приложении, то после преобразований по схеме, описанной в [1], и перехода к операторам «изоморфного» вида [7-9] можно получить для основной молекулы

$$H = B \sum_\alpha N_\alpha^2 + \sum_\lambda \frac{p_\lambda^2}{2} + (2\pi c)^2 \sum_\lambda \frac{v_\lambda^2}{2} + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} Q_\lambda Q_\mu Q_\nu + \dots \quad (7)$$

где

$$B = \frac{I^0}{2I''^2} \quad (8)$$

$$N_\alpha = \mathcal{M}'_\alpha - G_\alpha \quad (9)$$

операторы  $\mathcal{M}'_\alpha$  имеют обычный вид [11], и часть, описывающая вращение, подобна оператору сферического волчка. Аналогично, для изотопа<sup>2</sup>

$$H' = (B + \Delta B) \sum_\alpha N_\alpha^2 + \sum_\lambda \frac{p_\lambda^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} B_{\lambda\mu} p_\lambda p_\mu + \sum_{\alpha\lambda} \vartheta_\lambda^\alpha (N_\alpha p_\lambda + p_\lambda N_\alpha) + (2\pi c)^2 \sum_\lambda \frac{v_\lambda^2}{2} Q_\lambda^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} Q_\lambda Q_\mu Q_\nu + \dots \quad (10)$$

Здесь

$$B_{\lambda\mu} = - \sum_N \frac{l_N}{m'_N} \sum_\alpha l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} \quad (11)$$

$$\Delta B = - \sum_N \frac{l_N m_N}{2m'_N} \frac{r_{Nz}^0}{I''^2} \quad (12)$$

$$\vartheta_\lambda^\alpha = - \sum_{N\beta} \frac{l_N m_N^{1/2}}{2m'_N} l_{N\beta\lambda} \varepsilon_{\beta\alpha z} r_{Nz}^0 I''^{-1} \quad (13)$$

Так как потенциальные функции в (7) и (10) одинаковы, то оператор (10) позволяет, не проделывая дополнительного преобразования от нормальных колебательных координат  $Q_\lambda$  к внутренним силовым координатам, выразить все спектроскопические параметры изотопов через константы основной молекулы путем обычной диагонализации выражения (10).

<sup>2</sup> В (7) и (10) опущены члены, описывающие поступательное движение.

Здесь в качестве примера мы рассмотрим изотопические соотношения между гармоническими частотами произвольных линейных молекул. Часть оператора (10), дающая вклад в гармонические частоты, имеет вид

$$H_k = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} A_{\lambda\mu} p_\lambda p_\mu + (2\pi c)^2 \sum_{\lambda} \frac{\nu_\lambda^2}{2} Q_\lambda^2, \quad (14)$$

где

$$A_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\mu} + B_{\lambda\mu}. \quad (15)$$

Проделив в (14) линейное преобразование координат

$$Q_\lambda = \sum_{\mu} \alpha_{\lambda\mu} Q'_\mu \quad (16)$$

и потребовав, чтобы оно приводило оператор (14) к виду

$$H_k = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} p_\lambda^2 + (2\pi c)^2 \sum_{\lambda} \frac{\nu_\lambda'^2}{2} Q_\lambda'^2, \quad (17)$$

получим уравнение [2, 3, 5]

$$\det \{AW - W'\} = 0, \quad (18)$$

из которого гармонические частоты изотопа  $\nu_\lambda'$  могут быть выражены через частоты основной молекулы. В (18)  $A$  — матрица коэффициентов  $A_{\lambda\mu}$ ;  $W$  — диагональная матрица квадратов частот основной молекулы  $\nu_\lambda^2$ ;  $W'$  — диагональная матрица искоемых частот изотопа

$$W' = \begin{pmatrix} \nu_1'^2 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & \nu_n'^2 \end{pmatrix}.$$

Трехатомные молекулы  ${}^m X_2 Y$  симметрии  $D_{\infty h}$

Для того чтобы решить уравнение (18), необходимо знать константы  $A_{\lambda\mu}$  (или константы  $l_{N\alpha\lambda}$ , через которые они выражаются). Для молекул  $X_2 Y$  симметрии  $D_{\infty h}$  константы  $l_{N\alpha\lambda}$  приведены в табл. 1. Учитывая данные табл. 1, формулы (11) и (15), из уравнения (18) получим

$$W'_3 = W'_4 = A_{33} W_3, \quad (19)$$

$$W'_{1,2} = \frac{A_{11} W_1 + A_{22} W_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(A_{11} W_1 - A_{22} W_2)^2 + 4 A_{12}^2 W_1 W_2}. \quad (20)$$

При симметричных замещениях атомов ( $X_2 Y \rightarrow X_2 Y$ ) константа  $A_{12} = 0$  в этом случае

$$\nu_\lambda' / \nu_\lambda = A_{\lambda\lambda}^{1/2} \text{ для всех } \lambda. \quad (21)$$

Другими словами, получаем

$$\nu_1' / \nu_1 = m / m'^{1/2}, \quad (22)$$

$$\nu_2' / \nu_2 = \nu_3' / \nu_3 = \left\{ \frac{M m (M' + 2m')}{M' m' (M + 2m)} \right\}^{1/2}, \quad (23)$$

что полностью совпадает с известными соотношениями, приведенными, например, в [12, 14].

Таблица 1

Константы  $l_{N\alpha\lambda}$  линейной молекулы  $X_2 Y D_{\infty h}$

$$l_{1z1} = -l_{3z1} = 2^{-1/2}$$

$$l_{1z2} = l_{3z2} = l_{1z3} = l_{3z3} = l_{1z4} = l_{3z4} = \left\{ \frac{M}{2(M + 2m)} \right\}^{1/2}$$

$$l_{2z2} = l_{2z3} = l_{2z4} = - \left( \frac{2m}{M + 2m} \right)^{1/2}$$

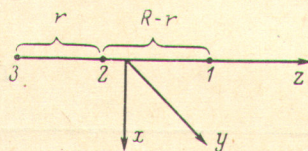
Остальные  $l_{N\alpha\lambda} = 0$

Для несимметричных замещений ядер выражений типа (19), (23) в литературе нет. Известны только соотношения

$$\nu_\lambda ({}^{m'}X {}^{M'}Y {}^{m''}X) = \frac{1}{2} \{ \nu_\lambda ({}^{m'}X_2 {}^{M'}Y) + \nu_\lambda ({}^{m''}X_2 {}^{M'}Y) \}, \quad (24)$$

являющиеся первым приближением к полученным выше формулам (19), (20) и справедливые при  $\Delta m/m \ll 1$  [12], т. е. когда разность масс ядер до и после замещения много меньше самой массы ядер. В то же время приведенные в данной работе соотношения (19), (20) справедливы при любой величине отношения  $\Delta m/m$ . При  $\Delta m/m \ll 1$  результаты, полученные с помощью формул (19), (20), очевидно, должны быть близки к результатам, полученным по формуле (24), что иллюстрируется в табл. 2 расчетом частот несимметричных изотопов молекулы  $\text{CO}_2$  ( $\Delta m/m \sim 0.1$ ).

Видно, что оба результата хорошо согласуются друг с другом. Максимальная величина отклонения  $\sim 0.6 \text{ см}^{-1}$  получается для частоты  $\nu_2$  молекул  $\text{C}^{12,13}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$  (отметим, что массы ядер взяты из [13]). В то же время для молекул, содержащих легкие ядра (например, свободные радикалы  $\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_2$ ), соотношение (24) является неверным. В этом случае частоты изотопов могут быть рассчитаны по формулам (19), (20).



Равновесная конфигурация ядер молекулы XYZ. Константа  $A$  в  $l_{N\alpha\lambda}$  появляется из тех же соображений, что и в нелинейных молекулах [2].

Таблица 2

Гармонические частоты несимметричных изотопов  $\text{CO}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

	$\nu_1$		$\nu_2$		$\nu_3$	
	(20)	(24)	(20)	(24)	(19)	(24)
$\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{17}$	1334.51	1334.60	2386.95	2386.80	670.28	670.28
$\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$	3115.79	1316.08	2378.70	2378.15	667.87	667.85
$\text{C}^{12}\text{O}^{17}\text{O}^{18}$	1295.70	1295.77	2368.58	2368.46	665.13	665.13
$\text{C}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{17}$	1334.49	1334.60	2318.47	2318.30	651.05	651.05
$\text{C}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$	1315.71	1316.08	2310.01	2309.40	648.56	648.55
$\text{C}^{13}\text{O}^{17}\text{O}^{18}$	1295.69	1295.77	2299.55	2299.42	645.74	645.74

Трехатомные молекулы XYZ симметрии  $C_{\infty v}$

Для молекул такого вида константы  $l_{N\alpha\lambda}$  приведены в табл. 3.<sup>3</sup>

Таблица 3

Константы  $l_{N\alpha\lambda} \neq 0$  линейной молекулы XYZ ( $C_{\infty v}$ )

$$l_{1x3} = l_{1y4} = \left\{ 1 + \frac{m_1}{m_2} \left( \frac{R}{r} \right)^2 + \frac{m_1}{m_3} \left( \frac{R-r}{r} \right)^2 \right\}^{-1/2},$$

$$l_{3xz} = l_{3y4} = \left\{ 1 + \frac{m_3}{m_2} \left( \frac{R}{R-r} \right)^2 + \frac{m_3}{m_1} \left( \frac{r}{R-r} \right)^2 \right\}^{-1/2},$$

$$l_{2x3} = l_{2y4} = - \left\{ 1 + \frac{m_2}{m_1} \left( \frac{r}{R} \right)^2 + \frac{m_2}{m_3} \left( \frac{R-r}{R} \right)^2 \right\}^{-1/2},$$

$$l_{1z2} = A,$$

$$l_{3z2} = \frac{m_2}{m_2 + m_3} \left\{ D - \frac{(m_1 m_3)^{1/2}}{m_2} A \right\},$$

<sup>3</sup> Равновесная конфигурация ядер молекулы XYZ приведена на рисунке. Константа  $A$  в  $l_{N\alpha\lambda}$  появляется из тех же соображений, что и в нелинейных молекулах [2].

$$l_{222} = -\frac{m_2^{1/2}}{m_2 + m_3} \{m_3^{1/2}D + m_1^{1/2}A\},$$

$$l_{121} = m_2^{1/2}M^{-1/2}D,$$

$$l_{321} = -m_2^{1/2}(m_2 + m_3)^{-1}M^{-1/2} \{(m_1m_3)^{1/2}D + AM\},$$

$$l_{221} = (m_2 + m_3)^{-1}M^{-1/2} \{AMm_3^{1/2} - Dm_2m_1^{1/2}\},$$

$$M = m_1 + m_2 + m_3,$$

$$D^2 = (1 - A^2) \left(1 + \frac{m_3}{m_2}\right) - \frac{m_1}{m_2}A^2.$$

Так как от нуля отличны те же константы  $l_{N_{\alpha\lambda}}$ , что и для молекулы  $X_2Y$ , то полученные из решения уравнения (18) соотношения между частотами также будут иметь вид (19), (20). Из (20) можно получить выражение

$$\frac{W_1'W_2'}{W_1W_2} = A_{11}A_{22} - A_{12}^2, \quad (25)$$

которое, если воспользоваться результатами табл. 3 и формулами (11), (15), совпадает с правилом Теллера—Редлиха. Соотношение (25) позволяет получить одну из частот  $\nu_1'$  (или  $\nu_2'$ ) любого изотопа, если, кроме частот основной молекулы, известна другая его частота  $\nu_2'$  (или  $\nu_1'$ ). В то же время формулы (19) и (20) позволяют с помощью константы  $A$  определять все частоты любого изотопа только по частотам основной молекулы.<sup>4</sup>

Т а б л и ц а 4  
Гармонические частоты изотопов молекулы HCN (в см<sup>-1</sup>)

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
HC <sup>12</sup> N <sup>14</sup>	3446.2 *	2124.7 *	726.7 *
	3448.8 **	2125.6 **	—
DC <sup>12</sup> N <sup>14</sup>	2700.2 *	1953.0 *	579.6 *
	2700.3 **	1955.8 **	579.5 **
	—	1953.40	579.36
TC <sup>12</sup> N <sup>14</sup>	2507.2 **	1751.9 **	521.4 **
	2507.96	1749.30	521.18
HC <sup>12</sup> N <sup>15</sup>	3430.76	2099.83	725.62
DC <sup>12</sup> N <sup>15</sup>	2667.55	1944.37	578.01
TC <sup>12</sup> N <sup>15</sup>	2466.52	1747.83	519.80
HC <sup>13</sup> N <sup>14</sup>	3443.92	2080.02	720.33
DC <sup>13</sup> N <sup>14</sup>	2687.00	1919.42	571.35
TC <sup>13</sup> N <sup>14</sup>	2483.18	1726.31	512.26
HC <sup>13</sup> N <sup>15</sup>	3428.69	2054.24	719.25
DC <sup>13</sup> N <sup>15</sup>	2654.79	1908.82	569.98
TC <sup>13</sup> N <sup>15</sup>	2441.79	1724.16	510.86

\* Данные работы [1<sup>6</sup>].  
\*\* Данные работы [1<sup>7</sup>].

В табл. 4 в качестве примера приведены рассчитанные по формулам (19), (20) частоты всех изотопов молекулы HCN. Массы ядер взяты из [1<sup>3</sup>], равновесные расстояния  $R$  и  $r$  из работы [1<sup>5</sup>], константа  $A = 0.341593$  рассчитана из известных значений частоты  $\nu_1$  для молекул HCN и DCN [1<sup>6</sup>] по формуле (20). Для сравнения приведены экспериментальные данные работы [1<sup>6</sup>] (молекула DC<sup>12</sup>N<sup>14</sup>) и результаты расчета [1<sup>7</sup>] для молекул HC<sup>12</sup>N<sup>14</sup>, DC<sup>12</sup>N<sup>14</sup>, TC<sup>12</sup>N<sup>14</sup> с помощью констант  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{12}$  и  $k_3$ , полученных в [1<sup>6</sup>]. Видно, что для DC<sup>12</sup>N<sup>14</sup> частоты, полученные по формулам данной

<sup>4</sup> Существенно, что константа  $A$  может быть определена не только из колебательного, но и из вращательного спектра.

работы, ближе к  $\nu_{\lambda}^{\text{экс.}}$  [16], чем рассчитанные в работе [17]. Можно ожидать, что и для молекулы  $\text{ТС}^{12}\text{N}^{14}$  результаты данной работы являются более корректными, чем данные [17].

## Приложение

Можно показать, что для линейных молекул выполняются соотношения

$$\sum_{\beta\lambda} \varepsilon_{\beta\gamma z} l_{N\beta\lambda} [p_{\lambda}, I''^{-1}] = 0, \quad (\text{П. 1})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda\beta} \varepsilon_{\beta\gamma z} l_{N\beta\lambda} [p_{\lambda}, N'_{\alpha}] = & -i\hbar \sum_{\nu} l_{Nz\nu} p_{\nu} + \sum_{\lambda\nu} i\hbar a_{\nu} \frac{m_{N'}^2 r_{Nz}^0}{2I_0} p_{\nu} - \\ & - i\hbar \operatorname{ctg} \theta \sum_{\nu} \left( l_{Nz\nu} - \frac{m_{N'}^2 r_{Nz}^0}{2I_0} a_{\nu} \right) \delta_{\alpha z} p_{\nu}, \end{aligned} \quad (\text{П. 2})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda} m_{N'}^2 l_{N\beta\lambda} \varepsilon_{\delta\gamma z} r_{Nz}^0 k_{\alpha\delta} [N'_{\gamma}, k_{\alpha\beta}] [p_{\lambda}, I''^{-1}] = \\ = -2I''^{-2} \sum_{\alpha\lambda\mu} m_{N'} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} [p_{\lambda}, I''] [p_{\mu}, I''] = 2\hbar^2 m_{N'}^2 r_{Nz}^0 \nu''^{-2}, \end{aligned} \quad (\text{П. 3})$$

$$[\mathcal{M}'_{\gamma}, k_{\alpha\beta}] = i\hbar \sum_{\gamma} k_{\alpha\gamma} \varepsilon_{\gamma\beta\gamma} \quad (\text{П. 4})$$

$$[\mathcal{M}'_{\alpha}, k_{\alpha\beta}] = -\frac{i\hbar}{\sin \theta} \sum_{\gamma} k_{\gamma\beta} \varepsilon_{\alpha\gamma\alpha} \quad (\text{П. 5})$$

## Литература

- [1] Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. Опт. и спектр., 39, 629, 1975.
- [2] Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. Опт. и спектр., 40, 452, 1976.
- [3] Ю. С. Макушкин, О. Н. Улеников. Опт. и спектр., 40, 938, 1976.
- [4] Ю. С. Макушкин, А. В. Терентьев, О. Н. Улеников. Опт. и спектр., 40, 989, 1976.
- [5] Ю. С. Макушкин, А. В. Терентьев, О. Н. Улеников. Сб. «Молекулярная спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения». Изд. «Наука», Новосибирск. 1976.
- [6] О. Н. Улеников. Тез. докл. II Всес. симп. по молек. спектр. высокого и сверхвысокого разрешения, Томск, 1974.
- [7] J. T. Hougen. J. Chem. Phys., 36, 519, 1962.
- [8] B. J. Howard, R. E. Moss. Molec. Phys., 20, 147, 1971.
- [9] J. K. G. Watson. Molec. Phys., 19, 467, 1970.
- [10] О. Н. Улеников. Автореф. канд. дисс., Томск, 1975.
- [11] М. А. Ельяшевич. Тр. ГОИ, 12, 106, 1938.
- [12] V. R. Stull, P. J. Wyatt, G. N. Plass. J. Chem. Phys., 37, 144, 2, 1962.
- [13] Справочник химика под ред. Б. П. Никольского, 4. Изд. «Химия», 1967.
- [14] Г. Гердберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
- [15] C. C. Costain. J. Chem. Phys., 29, 864, 1958.
- [16] A. E. Douglas, D. Sharma. J. Chem. Phys., 21, 448, 1953.
- [17] P. A. Staats, W. Morgan, J. H. Goldstein. J. Chem. Phys., 25, 582, 1956.

Поступило в Редакцию 17 марта 1975 г.