

УДК 539.194 : 546.212

**РАСЧЕТ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
И АБСОЛЮТНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ИК ПОЛОС  
МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ И ЕЕ ИЗОТОПОЗАМЕНЕННЫХ**

*С. П. Гавва, Э. Н. Болотина, Л. М. Свердлов и М. Д. Элькин*

На основе экспериментальных значений абсолютных интенсивностей ИК полос молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в рамках валентно-оптической теории определены электрооптические параметры воды  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial q_1$ ,  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial q_2$ ,  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial\gamma$ . Эти параметры использованы для вычисления производных дипольного момента по нормальным координатам и абсолютных интенсивностей молекул  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{T}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$ ,  $\text{HOT}$ ,  $\text{DOT}$ . Для выбора знаков  $\partial P_u/\partial Q_l$  использованы результаты квантовомеханического расчета. Квантовомеханический расчет дипольного момента  $P$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и производных дипольного момента по нормальным координатам проводится в рамках метода CNDO/2. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Молекула воды является простейшим представителем гидроксилосодержащих соединений, нулевым членом гомологического ряда  $\text{H}-(\text{CH}_2)_n=\text{OH}$ . Поэтому для характеристики полярных свойств гидроксильной группы, представляют интерес, прежде всего, электрооптические параметры воды. Этот интерес усиливается еще в связи с тем, что водяные пары входят в состав земной атмосферы.

Для определения электрооптических параметров молекулы, как известно, используются экспериментальные значения абсолютных интенсивностей колебательных полос [1]. Абсолютные интенсивности

инфракрасных полос паров воды измерялись в работах [2-4]. Но в этих работах определены интенсивности полос 6.3 ( $\nu_2$ ) и 2.7 мкм, представляющей собой наложение двух полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Молекула воды принадлежит к группе симметрии  $C_{2v}$  (см. рисунок). Имеются колебания  $\Gamma=2A_1+B_1$ ; в инфракрасном спектре разрешены частоты колебаний всех типов симметрии:

$A_1(\nu_1, \nu_2)$ ,  $B_1(\nu_3)$ . Поэтому для определения трех электрооптических параметров  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial q_1$ ,  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial q_2$ ,  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial\gamma$  имелись две экспериментальные величины — абсолютные интенсивности инфракрасных полос  $A_2$  и  $A_1+A_3$ . В связи с этим в работе [5] было сделано допущение  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial q_2=0$ , а затем были определены параметры  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial q_1$  и  $\partial\mu_{\text{OH}}/\partial\gamma$ . На основе этих параметров вычислены  $\partial P_u/\partial Q_l$  и абсолютные интенсивности  $A_1$  воды, хорошо согласующиеся с экспериментальными (табл. 1).

Кроме того, в работах [6, 7] определены  $\partial P_u/\partial Q_l$  для паров воды, рассчитанные на основе экспериментальных интенсивностей колебательно-вращательных линий. Рассчитанные на основе этих  $\partial P_u/\partial Q_l$  абсолютные интенсивности инфракрасных полос воды приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, абсолютные интенсивности инфракрасных полос воды, рассчитанные на основе приведенных в работе [7] значений  $\partial P_u/\partial Q_l$ , значительно отличаются от экспериментальных (максимальное расхождение  $\approx 105\%$ ).

В одной из последних работ [8] приведены экспериментальные абсолютные интенсивности для трех инфракрасных полос  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HOD}$ .

Это позволило в настоящей работе решить обратную электрооптическую задачу: на основе трех экспериментальных величин  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  для молекулы

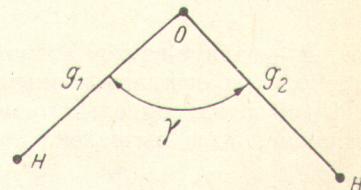


Таблица 1  
Абсолютные интенсивности инфракрасных полос молекулы воды  
(в ед.  $\text{cm}^2/\text{с} \cdot \text{молек} \cdot 10^{-8}$ ) у различных авторов

Симметрия	Номер колебаний	$A_l$ эксперимент [4]	$A_l$ вычислено [5]	$A_l$ вычислено [6]	$A_l$ вычислено [7]
$A_1$	1		21.28 { 8.80	26.53 { 1.37	45.37 { 2.35
$B_1$	3	{ 21.28 { 12.48		{ 25.16	{ 43.02
$A_1$	2	26.32	26.32	30.32	27.95

$\text{H}_2\text{O}$  [8] определить три электрооптических параметра  $\partial\mu_{\text{ОН}}^1/\partial Q_1$ ,  $\partial\mu_{\text{ОН}}^1/\partial Q_2$  и  $\partial\mu_{\text{ОН}}^1/\partial\gamma$ ; а затем эти электрооптические параметры использовать для вычисления производных дипольного момента по нормальным координатам  $\partial P_u/\partial Q_l$  и абсолютных интенсивностей  $A_l$  молекул  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{T}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$ ,  $\text{HOT}$  и  $\text{DOT}$ .

Формулы для производных дипольного момента по нормальным координатам  $\partial P_u/\partial Q_l$  для молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{T}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$ ,  $\text{HOT}$  и  $\text{DOT}$  были получены по методике, изложенной в работе [1].

Значения геометрических параметров воды взяты из работы [5], а нормированные коэффициенты формы и нулевые частоты из работы [9].

Дипольный момент молекулы воды  $P = -1.846D$  [5], а из соотношения  $P = 2\mu_{\text{ОН}} \cos \Theta$  дипольный момент О—Н связи равен  $\mu_{\text{ОН}} = -1.508D$ .

Для выбора знаков  $\partial P_u/\partial Q_l$  использованы результаты квантовомеханического метода расчета. Подобные расчеты проводились неоднократно [12–14]. Однако сравнение с экспериментальными данными по интенсивностям в ИК спектрах молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  проведено достаточно полно только в работе [14], в которой авторы используют метод конечного поля.

Квантовомеханический расчет дипольного момента  $\mathbf{P}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и производных дипольного момента по нормальным координатам  $\partial P_u/\partial Q_l$  в данной работе проводился в рамках полуэмпирического метода  $CND\bar{O}$  [2] с параметрами  $\beta_{\text{в}} = -9$  эВ,  $\beta_{\text{с}} = -31$  эВ,  $\zeta_{\text{в}} = 1.2$ ,  $\zeta_{\text{с}} = 2.275$ . Дипольный момент по формуле, предложенной в [10],

$$P^x = 4.8 \sum_A (Z_A - P_{AA}) R_A^\alpha - 7.337 \sum_A \zeta_A^{-1} P_{2sA2p\alpha A}, \quad (1)$$

где  $R$  — радиус-вектор атома А,  $\zeta_A$  — слейтеровская экспонента атома А,  $\alpha = x, y, z$ , и оказался равным  $P^x = -1.78D$ .

Производная дипольного момента  $\partial P_u/\partial Q_l$  для типа симметрии, включающего вращение, была вычислена по методу Поро [11]

$$\frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial Q_l} = \sum_j \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial S_j} \frac{\partial S_j}{\partial Q_l} + \sum_{\alpha} \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial T_{\alpha}} \frac{\partial T_{\alpha}}{\partial Q_l} + \sum_{\alpha} \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial Q_{\alpha}} \frac{\partial Q_{\alpha}}{\partial Q_l}. \quad (2)$$

Здесь  $j = 1, 2 \dots n$ ;  $n = 3N - 6$ ,  $N$  — число атомов в молекуле,  $\bar{\mathbf{T}} = \bar{\mathbf{T}}(T_x T_y T_z)$  и  $\bar{\mathbf{Q}} = \bar{\mathbf{Q}}(Q_x Q_y Q_z)$  соответственно вектора бесконечно малого жесткого смещения и вращения молекулы;  $Q_l = Q_l(S_1, S_2 \dots S_n, T_x, T_y, T_z, Q_x, Q_y, Q_z)$  — нормальные координаты молекулы для внутренних координат поступательного и вращательного движений.

Если учесть, что второй член формулы (2) не вносит вклад в интенсивность спектров ИК и вектор  $\bar{\mathbf{Q}}$  для валентного и деформационного симметрических колебаний равен нулю, а для антисимметрических колебаний  $Q_x = Q_y = 0$  и только  $Q_z \neq 0$ , то получим

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial Q_l} &= \sum_j \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial S_j} \frac{\partial S_j}{\partial Q_l} = \sum_j \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial S_j} L_{jl}, \quad l = 1, 2, \\ \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial Q_3} &= \sum_j \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial S_j} L_{j3} + \frac{\partial \bar{\mathbf{P}}}{\partial Q_z} \frac{\partial Q_z}{\partial Q_3}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где  $S = LQ$ ,  $L$  — форма колебания.

Если  $r^l = \varepsilon \tilde{B} \tilde{L}^{-1} Q_l$  — смещения атомов при  $l$ -ом колебании [1], то

$$Q_z = \sum_{i=1}^{3N} d_{n+b, i} (\varepsilon \tilde{B} \tilde{L}^{-1} Q_3)_i, \quad (4)$$

$d_{n+b, i}$  — элементы матрицы  $D$ , которая имеет размерность  $(3N, 3N)$ , и элементы которой вычисляются следующим образом [11] для координат симметрии:

$$S_i = \sum_A \bar{B}_{iA} r_A, \quad i = 1, 2 \dots n,$$

где  $\bar{B}_{iA}$  —  $\bar{S}$ -вектора,  $r_A$  — смещение атомов при колебании.  
Для

$$\begin{aligned} S_i &= T_\alpha \quad d_{iA} = m_A^{1/2} e_\alpha, \\ S_i &= Q_\alpha \quad d_{iA} = m_A^{1/2} (e_\alpha \times R_A), \end{aligned}$$

$e_\alpha$  — единичный вектор оси  $\alpha$ ,  $\alpha = x, y, z$ .

Соотношение (3) можно переписать окончательно в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \bar{P}}{\partial Q_l} &= \sum_j \frac{\partial \bar{P}}{\partial S_j} L_{jl}, \\ \frac{\partial \bar{P}}{\partial Q_3} &= \sum_j \frac{\partial \bar{P}}{\partial S_j} L_{j3} + \frac{\partial \bar{P}}{\partial Q_z} \sum_{i=1}^{3N} d_{n+b, i} (\varepsilon \tilde{B} \tilde{L}^{-1})_{3i}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Величины  $\partial P_u / \partial S_j$  вычислялись численным дифференцированием с использованием кубических сплайн функций [15] при изменении длин связей на  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  и изменении валентного угла на  $0.5^\circ$ . Производная  $\partial P / \partial Q_z$  считалась также через кубический сплайн.

На основе соотношения (5), был проведен расчет производных дипольного момента по нормальным координатам.

Таблица 2

$\frac{\partial P_u}{\partial Q_l}$  и абсолютные интенсивности ИК полос молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HOD}$

Номер колебания	Квантовомеханический расчет [14]		Квантовомеханический расчет (данная работа)		Расчет на основе валентно-оптической теории		$A_l \cdot 10^{-8}$ , $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{молек.}$ эксперимент [8]	
	$\frac{\partial P_u}{\partial Q_l}$ , $\text{СГСЭ}/\text{см} \cdot \text{г}^{1/2}$	$A_l \cdot 10^{-8}$ , молек.	$\frac{\partial P_u}{\partial Q_l}$ , $\text{СГСЭ}/\text{см} \cdot \text{г}^{1/2}$	$A_l \cdot 10^{-8}$ , $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{молек.}$	$\frac{\partial P}{\partial Q_l}$ , $\text{СГСЭ}/\text{см} \cdot \text{г}^{1/2}$	$A_l \cdot 10^{-8}$ , $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{молек.}$		
$\text{H}_2^{16}\text{O}$								
1	-22.5	1.79	-17.4	4.02	0	-17.68	1.096	1.085
2	120	50.4	66	15.1	0	95.47	31.77	31.78
3	83.2	24.25	-85.1	25.3	-82.63	0	23.95	23.95
$\text{H}^{16}\text{OD}$								
1	—	—	—	—	37.40	-42.00	5.41	6.72
2	—	—	—	—	24.95	82.53	26.07	26.89
3	—	—	—	—	-58.89	-8.01	12.39	14.99

Сравнение производных дипольного момента по нормальным координатам  $\partial P / \partial Q_l$ , полученных в данной работе и в работе [14], показывает, что имеет место различие в знаках только для антисимметричного типа колебания, а для симметричного типа колебания знаки совпадают (табл. 2).

Набор знаков  $(-+ -)$  и был взят для решения обратной электрооптической задачи. В результате получены следующие значения электрооптических параметров молекулы воды:

$$\frac{\partial \mu_{\text{OH}}^1}{\partial q_1} = 0.63 D/\text{\AA}, \quad \frac{\partial \mu_{\text{OH}}^1}{\partial q_2} = -0.40 D/\text{\AA}, \quad \frac{\partial \mu_{\text{OH}}^1}{\partial \gamma} = -1.63 D/\text{\AA}.$$

Эти электрооптические параметры были использованы для вычисления  $\partial P_u / \partial Q_l$  и абсолютных интенсивностей молекул  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{T}_2\text{O}$ ,  $\text{HOD}$ ,  $\text{HOT}$ ,  $\text{BOT}$ .

Таблица 3

Абсолютные интенсивности  $A_l \cdot 10^{-8}$  ИК полос изотопозамещенных воды  
(в единицах  $\text{cm}^2/\text{с} \cdot \text{мolek}$ )

	$A_1$	$A_2$	$A_3$		$A_1$	$A_2$	$A_3$
$\text{H}_2^{17}\text{O}$	1.05	31.64	23.64	$\text{H}^{17}\text{OD}$	5.24	25.89	12.07
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	1.005	31.54	23.37	$\text{H}^{18}\text{OD}$	5.15	25.87	11.98
$\text{D}_2^{16}\text{O}$	1.03	16.86	14.35	$\text{H}^{16}\text{OT}$	4.30	25.92	12.48
$\text{D}_2^{17}\text{O}$	0.97	16.75	14.05	$\text{H}^{17}\text{OT}$	4.42	25.88	12.23
$\text{D}_2^{18}\text{O}$	0.91	16.66	13.78	$\text{H}^{18}\text{OT}$	3.96	25.82	11.98
$\text{T}_2^{16}\text{O}$	1.10	11.82	11.29	$\text{D}^{16}\text{OT}$	3.48	14.46	7.83
$\text{T}_2^{17}\text{O}$	1.02	11.72	10.98	$\text{D}^{17}\text{OT}$	3.38	14.37	7.55
$\text{T}_2^{18}\text{O}$	0.95	11.64	10.71	$\text{D}^{18}\text{OT}$	3.29	14.29	7.30

Результаты расчетов сведены в табл. 2 и 3. Как видно из табл. 2, вычисленные значения  $A_e$  для молекулы  $\text{H}^{16}\text{OD}$  удовлетворительно согласуются с экспериментом.

#### Литература

- [1] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.
- [2] A. Goldman, U. R. Oppenheim. J. Opt. Soc. Am., 55, 794, 1965.
- [3] J. Izatt, H. Sahag, W. Benedict. J. Opt. Soc. Am., 59, 19, 1969.
- [4] Н. И. Москаленко, С. О. Мирумянц. Изв. вузов, Физика, 6, 7, 1971.
- [5] Л. М. Свердлов, И. Я. Землянухина. ТЭХ, 10, 133, 1974.
- [6] J. Braslawsky, Y. Ben-Aryeh. J. Chem. Phys., 51, 2233, 1969.
- [7] О. К. Войцеховская, Ю. С. Макушкин, О. Н. Сулакшина. Сборник статей ИОА СО АН СССР, Томск, 1975.
- [8] G. Wilemski. J. Quant. Spectr. and. Radiat. Transfer, 20, 291, 1978.
- [9] А. И. Скотников, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 45, 480, 1978.
- [10] J. A. Popple, D. P. Santry, C. A. Segal. J. Chem. Phys., 43, 5136, 1965.
- [11] S. R. Polo. J. Chem. Phys., 24, 1133, 1956.
- [12] C. A. Segal, M. L. Klein. J. Chem. Phys., 47, 4236, 1967.
- [13] K. Wolinski, A. J. Sadlej. J. Mol. Struct., 53, 287, 1979.
- [14] J. G. John, G. B. Basskay, N. S. Hush. Chemic. Phys., 38, 319, 1979.
- [15] Дж. Алберг, Э. Нильсон, Дж. Уолги. Теория сплайнов и ее приложения. М., 1972.

Поступило в Редакцию 22 декабря 1980 г.