

АНГАРМОНИЧЕСКАЯ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

В. П. Морозов и Н. Т. Сторчай

Анализируется процедура составления системы уравнений относительно коэффициентов полного ангармонического потенциала на основании экспериментальных значений постоянных ангармоничности и постоянных колебательно-вращательного взаимодействия. Рассматривается один из возможных подходов к решению такой системы на примере молекулы воды.

В данной работе на примере молекулы воды рассматривается задача определения коэффициентов потенциальной функции, которая в терминах приближенных естественных координат [1] может быть записана следующим образом

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 F_{ij} q_i q_j + \sum_{i,j,k=1}^3 F_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i,j,k,l=1}^3 F_{ijkl} q_i q_j q_k q_l, \quad (1)$$

где

$$E_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e, \quad F_{ijk} = \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_e, \\ F_{ijkl} = \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k \partial q_l} \right)_e.$$

Примем, что q_1 и q_2 — растяжение длин валентных связей, q_3 — деформация угла.

Выражение (1) для молекулы воды содержит 19 силовых постоянных: квадратичных (F_{ij}) — 4, кубических (F_{ijk}) — 6 и квартичных (F_{ijkl}) — 9.

Одним из основных источников информации при вычислении коэффициентов разложения (1) являются постоянные ангармоничности, т. е. величины $X_{ss'}$, опытные значения которых определяются по частотам высших переходов на основании выражения колебательной энергии молекулы [2].

Постоянные ангармоничности $X_{ss'}$ молекулы H_2O связаны с кубическими (K_{ijk}) и квартичными (K_{ijkl}) потенциальными постоянными в нормальных координатах следующими соотношениями, полученными на основании общих выражений Нильсена [2],¹

$$X_{11} = \frac{3}{2} K_{1111} - \frac{15}{4} \frac{K_{111}^2}{\omega_1} - \frac{K_{122}^2}{4\omega_2} \frac{8\omega_1^2 - 3\omega_2^2}{4\omega_1^2 - \omega_2^2}, \\ X_{12} = \frac{1}{2} K_{1122} - \frac{3K_{111}K_{122}}{\omega_1} - K_{112}^2 \frac{2\omega_1}{4\omega_1^2 - \omega_2^2} + \sum_{\alpha} (\zeta_{12}^{(\alpha)})^2 B_e^{(\alpha\alpha)} \frac{\omega_2}{\omega_1} \quad (\alpha = x, y, z). \quad (2)$$

В (2) $\zeta_{ss'}^{(\alpha)}$ — постоянная кориолисова взаимодействия, а $B_e^{(\alpha\alpha)}$ — равновесная вращательная постоянная [2].

¹ Ввиду ограниченного объема статьи не представляется возможным написать полную совокупность выражений $X_{ss'}$; мы приводим в (2) лишь наиболее типичные, считая необходимым дать четкое представление о характере используемых формул; аналогичным образом впоследствии будут сокращены совокупности (3), (5), (6).

Общие выражения, устанавливающие связь кубических и квартичных силовых постоянных в приближенных координатах q_i и в нормальных координатах, приведены в [3], которые для молекулы H_2O имеют вид

$$\left. \begin{aligned} K_{111} &= (hc)^{-1} [(2\pi c/\hbar)^3 \omega_1^3]^{-1/2} [(x_{11}^3 + x_{12}^3) F_{111} + x_{13}^3 F_{333} + \\ &+ 3x_{11}x_{12} (x_{11} + x_{12}) F_{112} + 3x_{13} (x_{11}^2 + x_{12}^2) F_{113} + \\ &+ 3x_{13}^2 (x_{11} + x_{12}) F_{133} + 6x_{11}x_{12}x_{13} F_{123}], \\ K_{1111} &= (hc)^{-1} [(2\pi c/\hbar)^2 \omega_1^2]^{-1} [(x_{11}^4 + x_{12}^4) F_{1111} + x_{13}^4 F_{3333} + \\ &+ 4x_{11}x_{12} (x_{11}^2 + x_{12}^2) F_{1112} + 4x_{13} (x_{11}^3 + x_{12}^3) F_{1113} + \\ &+ 6x_{11}^2x_{12}^2 F_{1122} + 4x_{13}^2 (x_{11} + x_{12}) F_{1333} + 6x_{13}^2 (x_{11}^2 + x_{12}^2) F_{1133} + \\ &+ 12x_{11}x_{12}x_{13} (x_{11} + x_{12}) F_{1123} + 12x_{11}x_{12}x_{13}^2 F_{1233}]. \end{aligned} \right\} (3)$$

Здесь x_{ij} — коэффициенты нормированной формы колебаний.

Вторым важным источником информации о потенциальных постоянных являются постоянные колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{(\alpha\alpha)}$, входящие в выражение эффективных вращательных констант

$$B_v^{(\alpha\alpha)} = B_e^{(\alpha\alpha)} - \sum_s b_s^{(\alpha\alpha)} \left(v_s + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

Согласно [2] для экспериментально найденных $b_s^{(\alpha\alpha)}$ молекулы H_2O можно записать уравнения типа

$$\begin{aligned} b_1^{(xx)} &= B_e^{(xx)} \frac{\hbar/4\pi^2c}{\omega_1 I_{xx}^{(e)}} \left\{ \left[A_{11}^{(xx)} - \frac{(a_1^{(xx)})^2}{I_{xx}^{(e)}} - \frac{(a_1^{(xy)})^2}{I_{yy}^{(e)}} - \frac{(a_1^{(xz)})^2}{I_{zz}^{(e)}} - \right. \right. \\ &- 4(\zeta_1^{(2)})^2 \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega_2^2} - 4(\zeta_1^{(3)})^2 \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega_3^2} \left. \right] - \frac{2\pi c^{1/2}/h^{1/2}}{\omega_1^{1/2}} \left[3K_{111}a_1^{(xx)} + \right. \\ &\left. + K_{112}a_2^{(xx)} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{3/2} + K_{113}a_3^{(xx)} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3} \right)^{3/2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_{11}^{(xx)} &= (l_{11}^{(y)})^2 + (l_{21}^{(y)})^2 + (l_{31}^{(y)})^2 + (l_{11}^{(z)})^2 + (l_{21}^{(z)})^2 + (l_{31}^{(z)})^2; \\ a_s^{(xx)} &= 2 \left[M_1^{1/2} (y_1^e l_{1s}^{(y)} + z_1^e l_{1s}^{(z)}) + M_2^{1/2} (y_2^e l_{2s}^{(y)} + z_2^e l_{2s}^{(z)}) + \right. \\ &\left. + M_3^{1/2} (y_3^e l_{3s}^{(y)} + z_3^e l_{3s}^{(z)}) \right] \quad (s = 1, 2, 3); \\ a_1^{(xy)} &= - \left[M_1^{1/2} (x_1^e l_{11}^{(y)} + y_1^e l_{11}^{(x)}) + M_2^{1/2} (x_2^e l_{21}^{(y)} + y_2^e l_{21}^{(x)}) + \right. \\ &\left. + M_3^{1/2} (x_3^e l_{31}^{(y)} + y_3^e l_{31}^{(x)}) \right]; \quad a_1^{(xz)} = 0, \end{aligned} \right\} (6)$$

а x_i^e, y_i^e, z_i^e — равновесные значения координат атомов в подвижной системе координат, удовлетворяющей условиям Эккарта.

Необходимо подчеркнуть, что экспериментальных данных по $X_{ss'}$ и $b_s^{(\alpha\alpha)}$ одной молекулы H_2O недостаточно для определения полного набора ангармонических силовых постоянных. Поэтому приходится дополнительно применять опытные значения соответствующих величин изотопической модификации D_2O . Следовательно, задача должна решаться в терминах нелинейных силовых постоянных, а потенциальная функция должна быть записана в точных естественных колебательных координатах [4] следующим образом:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ab} f_{ab} \Delta \xi^a \Delta \xi^b + \sum_{abc} f_{abc} \Delta \xi^a \Delta \xi^b \Delta \xi^c + \sum_{abcd} f_{abcd} \Delta \xi^a \Delta \xi^b \Delta \xi^c \Delta \xi^d. \quad (7)$$

Приращение точной координаты (в окрестности ее равновесного значения) представим в виде

$$\Delta \xi^a = \sum_i \xi_i^a q_i + \sum_{ij} \xi_{ij}^a q_i q_j + \sum_{ijk} \xi_{ijk}^a q_i q_j q_k, \quad (8)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \xi_i^a &= \left(\frac{\partial \xi^a}{\partial q_i} \right)_e, & \xi_{ij}^a &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \xi^a}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e, \\ \xi_{ijk}^a &= \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 \xi^a}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_e. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Тогда связь между F и f находится путем дифференцирования по промежуточной переменной, так как $V = V[\xi(q)]$. Учитывая при этом (9), получаем²

$$\left. \begin{aligned} F_{ij} &= \sum_{ab} f_{ab} \xi_i^a \xi_j^b, \\ F_{ijk} &= \sum_{abc} f_{abc} \xi_i^a \xi_j^b \xi_k^c + \frac{1}{3} \sum_{ab} f_{ab} [\xi_i^a \xi_j^b \xi_k^c + \xi_{ik}^a \xi_j^b + \xi_{ij}^a \xi_k^c], \\ F_{ijkl} &= \sum_{abcd} f_{abcd} \xi_i^a \xi_j^b \xi_k^c \xi_l^d + \frac{1}{2} \sum_{abc} f_{abc} [\xi_i^a \xi_j^b \xi_k^c \xi_l^d + \xi_{ik}^a \xi_{jl}^b \xi_c^c + \xi_{ij}^a \xi_k^b \xi_l^c + \\ &+ \xi_i^a \xi_{jk}^b \xi_l^c + \xi_{ik}^a \xi_j^b \xi_l^c + \xi_{ij}^a \xi_k^b \xi_l^c] + \sum_{ab} f_{ab} \left[\frac{1}{4} (\xi_i^a \xi_j^b \xi_{kl}^c + \xi_{ik}^a \xi_j^b \xi_l^c + \right. \\ &\left. + \xi_{ij}^a \xi_k^b \xi_l^c + \xi_{jk}^a \xi_l^b) + \frac{1}{6} (\xi_{il}^a \xi_{jk}^b + \xi_{ik}^a \xi_{jl}^b + \xi_{ij}^a \xi_{kl}^b) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Коэффициенты разложения (9) рассчитываются методом, предложенным в [5].

Необходимые для расчета экспериментальные значения структурных параметров молекул H_2O и D_2O , их нулевые частоты, постоянные ангармоничности и постоянные колебательно-вращательного взаимодействия взяты из [6].

Необходимые для расчета значения гармонических силовых постоянных были получены нами на основании нулевых частот в [7]; затем в соответствии с [1, 8] были определены нормированные формы колебаний.

Далее рассчитываются численные значения коэффициентов ξ_i^a , ξ_{ij}^a , ξ_{ijk}^a , которые приведены в [5], и составляются в численном виде соотношения (10). Используя их, на основании (3) можно составить соотношения между силовыми постоянными в нормальных координатах K_{ijk} и K_{ijkl} и силовыми постоянными в точных естественных колебательных координатах f_{ijk} и f_{ijkl} .

Затем на основании выражений колебательно-вращательных постоянных $b_s^{(\alpha)}$ (5) и их опытных значений из [6] были составлены девять линейных уравнений для молекулы H_2O , которые содержат только кубические силовые постоянные K_{ijk} (шесть неизвестных). Построенная таким образом система уравнений распадается на три подсистемы с двумя неизвестными в каждой; каждая подсистема легко решается методом наименьших квадратов. Решение дает полный набор кубических потенциальных постоянных в нормальных координатах, от которых можно перейти, решая систему (3) с учетом (10), к полному набору кубических силовых постоянных в нелинейных координатах.

На основании (2), экспериментальных значений шести постоянных ангармоничности молекулы H_2O и трех постоянных (X_{11} , X_{22} , X_{13}') молекулы D_2O , используя вышеописанные результаты, можно составить линейную систему девяти уравнений относительно девяти неизвестных квартичных постоянных f_{ijkl} . Решение полученной линейной системы уравнений позволяет определить полный набор 15 ангармонических постоянных молекулы воды.

² В [5] формулы (19), дающие связь между F и f , необходимо заменить формулами (10) данной работы. Исправленные выражения (10) получены А. Я. Цауне.

Таблица 1

Ангармонические силовые постоянные молекулы воды

Кубические, 10^{13} дн/см ²			Квартичные, 10^{21} дн/см ³		
силовые постоянные	наш расчет	Плива [°]	силовые постоянные	наш расчет	Плива [°]
f_{111}	-9.971	-9.874	f_{1111}	16.79	16.38
f_{112}	-0.1124	-0.1534	f_{1112}	0.2144	0.3058
f_{113}	0.0525	0.0809	f_{1122}	0.2424	0.2572
f_{123}	-0.1157	-0.0951	f_{1113}	0.6302	-0.2281
f_{133}	0.0520	-0.0972	f_{1123}	0.0211	0.0403
f_{333}	-0.1466	-0.1538	f_{1333}	0.1919	0.0210
			f_{1133}	-0.2689	0.0586
			f_{1233}	-0.0361	0.0639
			f_{3333}	0.0556	-0.0214

Результаты вычислений приведены в табл. 1, где для сравнения даны результаты работы [9], в которой благодаря применению полуэмпирической потенциальной функции возникают системы уравнений с значительно меньшим числом неизвестных. Данные работы [9] пересчитаны к нашей системе обозначений и единиц [3]. Расхождения наших вычислений и [9] находятся в пределах погрешностей определения соответствующих величин.

Необходимо обратить внимание, что последовательное определение сначала кубических, а затем квартичных силовых постоянных, которое становится возможным благодаря наличию постоянных колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{(\alpha)}$ в массиве исходных данных, позволило нам избежать решения системы нелинейных алгебраических уравнений, которые неизбежно возникают при использовании только постоянных анггармоничности $X_{ss'}$, как видно из (2). При этом не возникает проблемы выбора решения из совокупности решений нелинейной системы.

Полученные значения силовых постоянных были затем использованы для контрольного вычисления спектроскопических констант молекулы D₂O, которые не были включены в число исходных данных. Результаты вычислений приведены в табл. 2, из которой видно, что опытные и расчетные значения рассматриваемых величин достаточно хорошо согласуются.

Отметим в заключение, что сжатое описание решения задачи, сделанное выше, едва ли дает достаточно четкое представление о высокой техни-

Таблица 2

Постоянные анггармоничности $X_{ss'}$ (в обратных сантиметрах) и постоянные колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{(\alpha)}$ (в 10^3 см⁻¹) молекулы D₂O

$X_{ss'}$				$b_s^{(\alpha)}$			
обозначение	наш расчет	Плива [°]	опыт [°]	обозначение	наш расчет	Плива [°]	опыт [°]
X_{11}	-22.62	-22.40	-22.58	$b_1^{(xx)}$	0.2310	0.2840	0.2460
X_{12}	-8.31	-8.22	-7.58	$b_2^{(xx)}$	-1.157	-1.069	-1.161
X_{22}	-9.18	-9.06	-9.18	$b_3^{(xx)}$	0.5349	0.550	0.593
X'_{13}	-87.15	-86.78	-87.15	$b_1^{(yy)}$	0.1055	0.0926	0.0958
X'_{23}	-9.73	-9.76	-10.61	$b_2^{(yy)}$	-0.0629	-0.0463	-0.0823
X_{33}	-26.97	-26.98	-26.15	$b_3^{(yy)}$	0.0262	0.0182	0.0418
				$b_1^{(zz)}$	0.0759	0.0771	0.0768
				$b_2^{(zz)}$	0.0444	0.0614	0.0495
				$b_3^{(zz)}$	0.0508	0.0491	0.0538

Примечание. Необходимо иметь в виду, что $X'_{12} = X_{12} + X_{21}$, $X'_{13} = X_{13} + X_{31}$, $X'_{23} = X_{23} + X_{32}$.

ческой сложности ее. Всякому исследователю придется преодолевать довольно значительный психологический барьер при постановке и доведения до конца аналогичной задачи для молекул с значительно большим числом степеней свободы, чем в рассмотренном случае.

Литература

- [1] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. ГИТЛЛ, М.—Л., 1949.
- [2] Н. Н. Nielsen. Rev. Mod. Phys., 23, 90, 1951; Handbuch der Physik, 37, part I, 1959.
- [3] А. Я. Цауне, В. П. Морозов. ДАН СССР, 169, 1060, 1966.
- [4] М. А. Ельяшевич, Л. А. Грибов. ДАН СССР, 166, 1080, 1966.
- [5] А. Я. Цауне, Н. Т. Сторчай, Л. В. Белявская, В. П. Морозов. Опт. и спектр., 26, 923, 1969.
- [6] W. S. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyler. J. Chem. Phys., 24, 1139, 1956.
- [7] В. П. Морозов, Н. Т. Кваша, А. Я. Цауне, В. А. Лисовенко. Опт. и спектр., 15, 617, 1963.
- [8] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. Изд. АН СССР, М., 1960.
- [9] J. Pliva. Coll. Czech. Chem. Commun., 23, 777, 1958.

Поступило в Редакцию 15 ноября 1971 г.