

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

V. СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

И. Н. Пржевальский и Г. А. Хачкурузов

По найденным ранее авторами значениям частот нормальных колебаний и равновесных структурных параметров молекул H_2O_2 и D_2O_2 вычислен полный набор силовых постоянных H_2O_2 методом наименьших квадратов с затуханием. Это позволило определить для молекул H_2O_2 и D_2O_2 зависимости частот нормальных колебаний от двугранного угла и вычислить частоты нормальных колебаний молекулы HDO_2 . Определены также приближенные значения констант ангармоничности и основных частот HDO_2 .

В [1, 2] по ранее опубликованным спектральным данным впервые были определены значения частот нормальных колебаний молекул H_2O_2 и D_2O_2 и в [3] — значения равновесных структурных параметров. В связи с этим представляет интерес заново провести вычисление силовых постоянных молекулы H_2O_2 , поскольку в ранее проводившихся расчетах [4-9] использовались заведомо неточные данные о частотах и структурных параметрах H_2O_2 . Кроме того, сами расчеты в методическом отношении были недостаточно надежными.

Потенциальная энергия молекулы H_2O_2 складывается из потенциальной энергии внутреннего вращения вокруг связи $\text{O}-\text{O}$ и потенциальной энергии колебательных движений, обусловленных изменениями длин связей $\text{H}-\text{O}$ (r), $\text{O}-\text{O}$ (R), угла $\text{H}-\text{O}-\text{O}$ (α) и взаимодействиями между этими изменениями. При этом квадратичная часть потенциальной энергии колебательных движений определяется девятью силовыми постоянными $f_r, f_R, f_\alpha, f_{rr}, f_{rR}, f_{r\alpha}, f_{r\alpha'}, f_{R\alpha}, f_{\alpha\alpha}$ ($f_{r\alpha}$ и $f_{r\alpha'}$ — силовые постоянные взаимодействий изменений длины связи $\text{H}-\text{O}$ и углов $\text{H}-\text{O}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ соответственно). Связь между этими постоянными и частотами нормальных колебаний $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_5, \omega_6$ определяется, как известно [10], вековым уравнением, которое в данном случае распадается на два уравнения, соответствующих симметричному ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) и антисимметричному (ω_5, ω_6) колебаниям (см. Приложение, соотношения I). Поскольку силовое поле и равновесная конфигурация молекул H_2O_2 и D_2O_2 с достаточной точностью могут считаться идентичными, задача определения силовых постоянных H_2O_2 сводится к нахождению совместного решения системы вековых уравнений для H_2O_2 и D_2O_2 в которых были приняты полученные в [1-3] значения частот нормальных колебаний и равновесных структурных параметров. Решение находилось посредством итерационного процесса, основанного на использовании метода наименьших квадратов [11, 12]. Сходимость процесса обеспечивалась введением фактора затухания, для которого принимался ряд убывающих значений по мере увеличения числа итераций, согласно рекомендациям [12, 13]. Вычисления проводились на ЭВМ по составленной нами программе. В качестве нулевого приближения использовались силовые постоянные H_2O_2 , определенные в [6]. Расчеты привели к следующим значениям силовых постоянных H_2O_2 , в (дин/см) $\cdot 10^{-5}$:

$$\left. \begin{aligned} f_r &= 8.311, & f_{R\alpha} &= 0.385, & f_{rR} &= 0.069, \\ f_R &= 4.493, & f_{r\alpha} &= -0.370, & f_{rR} &= -0.045, \\ f_\alpha &= 0.696, & f_{\alpha\alpha} &= 0.074, & f_{r\alpha'} &= -0.002, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

которые представляют результат сороковой итерации, совпадающий до четвертого знака после запятой с соответствующим результатом тридцать девятой итерации. Вычисленные по силовым постоянным (1) частоты нормальных колебаний H_2O_2 и D_2O_2 совпадают с соответствующими исходными значениями этих величин в пределах 0.5% для H_2O_2 и 1.5% для D_2O_2 .

Расчеты силовых постоянных H_2O по тем же данным, что и в [14], но в валентно-силовых координатах, приводят к следующим значениям, в (дин/см) $\cdot 10^{-5}$:

$$\left. \begin{aligned} f_r &= 8.4538, & f_{r\alpha} &= 0.3252, \\ f_\alpha &= 0.7730, & f_{r\alpha'} &= -0.0877. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Сравнение значений (2) силовых постоянных H_2O со значениями (1) соответствующих силовых постоянных H_2O_2 показывает, что у обеих молекул силовые постоянные f_r весьма близки по величине. При этом $f_r(\text{H}_2\text{O}_2)$ несколько меньше $f_r(\text{H}_2\text{O})$, чему соответствует

$r_e(\text{O}-\text{H})_{\text{H}_2\text{O}_2} > r_e(\text{O}-\text{H})_{\text{H}_2\text{O}}$. Деформационные постоянные f_α молекул H_2O_2 и H_2O

оказались близкими по величине, а $f_{r\alpha}(\text{H}_2\text{O})$ близка по величине к абсолютным значениям постоянных $f_{R\alpha}(\text{H}_2\text{O}_2)$ и $f_{r\alpha}(\text{H}_2\text{O}_2)$. Характер взаимодействия изменений длин связей $\text{O}-\text{H}$ в H_2O_2 и H_2O однотипен, на что указывает одинаковый знак постоянных $f_{rr}(\text{H}_2\text{O}_2)$ и $f_{rr}(\text{H}_2\text{O})$, но в молекуле H_2O_2 это взаимодействие примерно вдвое слабее, чем в H_2O , что согласуется с существенно разным расположением у них связей $\text{O}-\text{H}$. Значение (1) для $f_R(\text{H}_2\text{O}_2)$ близко к вычисленному в [15] значению силовой постоянной молекулы NOF , связанной с растяжением связи $\text{O}-\text{F}$ ($4.37 \cdot 10^5$ дин/см). С учетом близости длин связей $\text{O}-\text{O}$ в H_2O_2 и $\text{O}-\text{F}$ в NOF это обстоятельство позволяет утверждать, что в [4, 6-9] были получены заниженные значения для $f_R(\text{H}_2\text{O}_2)$. Как видно из (1), постоянные $f_{R\alpha}$ и $f_{r\alpha}$, а также f_{rR} и $f_{r\alpha'}$ попарно близки по абсолютной величине, но противоположны по знаку, вследствие чего соответствующие вклады в величину потенциальной энергии H_2O_2 в значительной мере компенсируются. Наименьшей по абсолютной величине, по нашим расчетам, является постоянная $f_{r\alpha'}$, что находится в соответствии с ее физическим смыслом. Ранее для нее были получены явно ошибочные завышенные значения, особенно в [5, 9].

Располагая значениями силовых постоянных (1) и структурных параметров [3] молекулы H_2O_2 , мы смогли определить: 1) зависимость частот нормальных колебаний H_2O_2 и D_2O_2 от двугранного угла φ в приближении полужесткой модели, 2) частоты нормальных колебаний и основные частоты молекулы HDO_2 .

1. Частоты нормальных колебаний молекул H_2O_2 и D_2O_2 были вычислены для 13 значений угла $\varphi=0$ (30) 360° при неизменных значениях (1) силовых постоянных и остальных структурных параметров. Обработка результатов расчетов методом наименьших квадратов позволила определить аналитические выражения для зависимостей частот нормальных колебаний H_2O_2 и D_2O_2 от φ , приведенные в таблице.

Выражения зависимостей частот нормальных колебаний H_2O_2 и D_2O_2 от угла φ

| ω_i | H_2O_2 | D_2O_2 |
|------------|---|---|
| ω_1 | $3863 - 9\cos \varphi + \cos 2\varphi$ | $2819 - 14\cos \varphi + \cos 2\varphi$ |
| ω_2 | $1412 - 41\cos \varphi - \cos 2\varphi$ | $1047 - 41\cos \varphi + \cos 2\varphi$ |
| ω_3 | 925 | $893 - 15\cos \varphi - 3\cos 2\varphi$ |
| ω_5 | $3882 + 9\cos \varphi + \cos 2\varphi$ | $2832 + 12\cos \varphi + \cos 2\varphi$ |
| ω_6 | $1313 + 37\cos \varphi - \cos 2\varphi$ | $978 + 47\cos \varphi - 2\cos 2\varphi$ |

Следует отметить противоположный характер зависимостей от угла φ частот нормальных колебаний ω_1 и ω_5 , ω_2 и ω_6 молекул H_2O_2 и D_2O_2 , вследствие чего их колебательная энергия в целом практически не должна изменяться при изменении φ . Ранее подобного типа зависимости частот нормальных колебаний H_2O_2 от угла φ были получены в [5, 6]. Они существенно отличаются от найденных нами по численным коэффициентам, но для частот ω_1 и ω_5 , ω_2 и ω_6 зависимости от угла φ также имеют взаимно компенсирующий характер.

2. Если не учитывать симметрию молекул H_2O_2 и D_2O_2 , то вековое уравнение, связывающее частоты колебаний этих молекул с силовыми постоянными, записанное в общем виде, может быть использовано для вычисления частот нормальных колебаний молекулы HDO_2 по известным силовым постоянным H_2O_2 (см. Приложение, соотношения II). Расчет на ЭВМ, основанный на использовании равновесных структурных параметров [3] и силовых постоянных (1) H_2O_2 , а также стандартной программы нахождения собственных значений несимметричных матриц, привел к следующим значениям частот нормальных колебаний молекулы HDO_2 , в см^{-1} :

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= 3873, & \omega_3 &= 908, & \omega_5 &= 2826, \\ \omega_2 &= 1373, & & & \omega_6 &= 1007. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Сравнение значений ω_i H_2O_2 и D_2O_2 , определенных по спектральным данным в [1, 2] и вычисленных по силовым постоянным (1) H_2O_2 , а также учет погрешностей полученных в [1, 2] значений ω_i H_2O_2 и D_2O_2 позволяет оценить погрешности значений (3) частот ω_i HDO_2 равными соответственно ± 20 , ± 10 , ± 15 , ± 20 , $\pm 10 \text{ см}^{-1}$.

В [16] были предложены приближенные соотношения между основными частотами HDO_2 и H_2O_2 , D_2O_2 , которые для частот нормальных колебаний этих молекул запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} \omega_1^{\text{HDO}_2} &\simeq \frac{1}{2}(\omega_1^{\text{H}_2\text{O}_2} + \omega_5^{\text{H}_2\text{O}_2}), & \omega_5^{\text{HDO}_2} &\simeq \frac{1}{2}(\omega_1^{\text{D}_2\text{O}_2} + \omega_5^{\text{D}_2\text{O}_2}), \\ \omega_2^{\text{HDO}_2} &\simeq \frac{1}{2}(\omega_5^{\text{H}_2\text{O}_2} + \omega_6^{\text{H}_2\text{O}_2}), & \omega_6^{\text{HDO}_2} &\simeq \frac{1}{2}(\omega_2^{\text{D}_2\text{O}_2} + \omega_6^{\text{D}_2\text{O}_2}), \\ \omega_3^{\text{HDO}_2} &\simeq \frac{1}{2}(\omega_3^{\text{H}_2\text{O}_2} + \omega_3^{\text{D}_2\text{O}_2}). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Расчет по соотношениям (4) на основе использования полученных в [1, 2] частот нормальных колебаний H_2O_2 и D_2O_2 , приводит к следующим значениям частот нормальных колебаний HDO_2 , в см^{-1} :

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= 3873, & \omega_3 &= 913, & \omega_5 &= 2826, \\ \omega_2 &= 1364, & & & \omega_6 &= 1011, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

которые практически совпадают со значениями (3).

Колебательные спектры HDO_2 в газовой фазе не исследовались. Известно только, что при изучении ИК спектра паров D_2O_2 Бейн и Жигер [16] обнаружили полосу с центром при 981 см^{-1} , которую они отнесли к частоте ν_6 молекулы HDO_2 . В недавнем исследовании ИК спектра молекул D_2O_2 , изолированных в аргоновых и азотных матрицах [17] также была найдена полоса при 981 см^{-1} , приписанная частоте ν_6 HDO_2 . В связи с этим результатом представляет интерес определение основных частот HDO_2 на основе использования вычисленных по силовым постоянным H_2O_2 частот нормальных колебаний (3) и приближенно оцененных констант ангармоничности HDO_2 . Для этого воспользуемся соотношением

$$x_{ik}^{(i)} = \frac{\omega_i^{(i)} \omega_k^{(i)}}{\omega_i \omega_k} x_{ik} \quad (6)$$

и значениями [1, 2] констант ангармоничности H_2O_2 и D_2O_2 , что приводит к следующим константам ангармоничности HDO_2 , в см^{-1} :

$$\left. \begin{aligned} x_{11} &= -90, & x_{12} &= -10, & x_{25} &= -10, \\ x_{22} &= -11, & x_{13} &= -16, & x_{26} &= -5, \\ x_{33} &= -10, & x_{15} &= -121, & x_{35} &= -12, \\ x_{55} &= -47, & x_{16} &= -3, & x_{36} &= -2, \\ x_{66} &= -6, & x_{23} &= -7, & x_{56} &= -4. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Расчет, основанный на значениях частот нормальных колебаний (3) и констант ангармоничности (7) HDO_2 , приводит к следующим значениям основных частот HDO_2 , в см^{-1} :

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= 3616, & \nu_3 &= 870, & \nu_5 &= 2659, \\ \nu_2 &= 1335, & \nu_6 &= 988. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Таким образом, проделанные нами расчеты подтвердили предложенное в [16, 17] отнесение полосы при 981 см^{-1} к частоте ν_6 молекулы HDO_2 .

В заключение отметим, что определенное в [1] значение $\nu_2(\text{H}_2\text{O}_2) = 1390 \text{ см}^{-1}$ было подтверждено недавно в [18] при исследовании спектра H_2O_2 .

Приложение

Ниже приводятся общие выражения элементов симметричных матриц G и F через массы атомов, структурные параметры и силовые постоянные для молекул H_2O_2^1 (I) и HDO_2 (II).

$$\begin{aligned} \text{I. } G_{11} &= \frac{m_{\text{H}} + m_{\text{O}}}{m_{\text{H}}m_{\text{O}}}, & G_{12} &= \frac{\sin \alpha}{Rm_{\text{O}}} (\cos \varphi - 1), \\ G_{22} &= \frac{R^2(m_{\text{H}} + m_{\text{O}}) + 2r^2m_{\text{H}} - 2rRm_{\text{H}} \cos \alpha}{r^2R^2m_{\text{H}}m_{\text{O}}} - \frac{2 \cos \varphi (r - R \cos \alpha)}{rR^2m_{\text{O}}}, \\ G_{33} &= \frac{2}{m_{\text{O}}}, & G_{13} &= \frac{\sqrt{2} \cos \alpha}{m_{\text{O}}}, & G_{23} &= -\frac{\sqrt{2} \sin \alpha}{rm_{\text{O}}}, \\ G_{55} &= \frac{m_{\text{H}} + m_{\text{O}}}{m_{\text{H}}m_{\text{O}}}, & G_{56} &= -\frac{\sin \alpha}{Rm_{\text{O}}} (\cos \varphi + 1), \\ G_{66} &= \frac{R^2(m_{\text{H}} + m_{\text{O}}) + 2r^2m_{\text{H}} - 2rRm_{\text{H}} \cos \alpha}{r^2R^2m_{\text{H}}m_{\text{O}}} + \frac{2 \cos \varphi (r - R \cos \alpha)}{rR^2m_{\text{O}}}, \\ F_{11} &= f_r + f_{rr}, & F_{12} &= f_{ra} + f_{ra'}, & F_{55} &= f_r - f_{rr}, \\ F_{22} &= f_{\alpha} + f_{\alpha\alpha}, & F_{13} &= \sqrt{2} f_{rR}, & F_{36} &= f_{ra} - f_{ra'}, \\ F_{33} &= f_R, & F_{23} &= \sqrt{2} f_{aR}, & F_{66} &= f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{II. } G_{11} &= \frac{m_{\text{H}} + m_{\text{O}}}{m_{\text{H}}m_{\text{O}}}, & G_{12} &= G_{56} = -\frac{\sin \alpha}{Rm_{\text{O}}}, & G_{55} &= \frac{m_{\text{D}} + m_{\text{O}}}{m_{\text{D}}m_{\text{O}}}, \\ G_{22} &= \frac{R^2(m_{\text{H}} + m_{\text{O}}) + 2r^2m_{\text{H}} - 2rRm_{\text{H}} \cos \alpha}{r^2R^2m_{\text{H}}m_{\text{O}}}, & G_{33} &= \frac{2}{m_{\text{O}}}, \\ G_{13} &= G_{35} = \frac{\cos \alpha}{m_{\text{O}}}, & G_{15} &= 0, & G_{16} &= G_{25} = \frac{\sin \alpha \cos \varphi}{Rm_{\text{O}}}, \\ G_{23} &= G_{36} = -\frac{\sin \alpha}{rm_{\text{O}}}, & G_{26} &= -\frac{2 \cos \varphi (r - R \cos \alpha)}{rR^2m_{\text{O}}}, \\ G_{66} &= \frac{R^2(m_{\text{D}} + m_{\text{O}}) + 2r^2m_{\text{D}} - 2rRm_{\text{D}} \cos \alpha}{r^2R^2m_{\text{D}}m_{\text{O}}}, \end{aligned}$$

¹ Ранее выражения элементов матрицы G молекулы H_2O_2 были приведены в [19, 20]. Однако в [19] были получены ошибочные выражения, в [20] — правильные выражения, но только во внутренних координатах.

$$F_{11} = F_{55} = f_r, \quad F_{12} = F_{56} = f_{ra}, \quad F_{16} = F_{25} = f_{ra'},$$

$$F_{22} = F_{66} = f_a, \quad F_{13} = F_{35} = f_{rR}, \quad F_{23} = F_{36} = f_{Ra},$$

$$F_{33} = f_R, \quad F_{15} = f_{rr}, \quad F_{26} = f_{aa}.$$

Литература

- [1] Г. А. Хачкурузов, И. Н. Пржевальский. Опт. и спектр., *33*, 237, 1972.
- [2] Г. А. Хачкурузов, И. Н. Пржевальский. Опт. и спектр., *33*, 786, 1972.
- [3] Г. А. Хачкурузов, И. Н. Пржевальский. Опт. и спектр., *36*, 299, 1974.
- [4] P. A. Giguere, O. Bain. J. Phys. Chem., *56*, 340, 1952.
- [5] E. Hiroto. J. Chem. Phys., *28*, 839, 1958.
- [6] R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross. J. Chem. Phys., *36*, 1311, 1962.
- [7] Н. Т. Сторчай, В. П. Морозов. Доповід АР УРСР, 1596, 1966.
- [8] В. П. Морозов, Н. Т. Сторчай. Ж. физ. химии, *41*, 86, 1967.
- [9] I. Elvebredd, S. J. Syvin. Z. allgem. anorg. Chem., *370*, 310, 1969.
- [10] Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. Изд. «Мир», М., 1960.
- [11] D. E. Mann, T. Shimanouchi, J. H. Meal, L. Fano, J. Chem. Phys., *27*, 43, 1957.
- [12] D. Parousek, S. Toman, J. Pliva. J. Molec. Spectr., *15*, 502, 1965.
- [13] Г. В. Юхневич, В. В. Жогина. Ж. прикл. спектр., *13*, 887, 1970.
- [14] Г. А. Хачкурузов. Сб. тр. ГИПХ, вып. 42, 96, 1959.
- [15] P. N. Noble, G. C. Pimentel. Spectrochim. Acta, *24A*, 797, 1968.
- [16] O. Bain, P. A. Giguere. Can. J. Chem., *33*, 527, 1955.
- [17] J. A. Lannon, F. D. Verderame, R. W. Anderson, J. Chem. Phys., *54*, 2212, 1971.
- [18] T. T. Paukert, H. S. Johnston. J. Chem. Phys., *56*, 2824, 1972.
- [19] E. K. Gill, K. J. Laidler. Proc. Roy. Soc., *251A*, 66, 1959.
- [20] J. C. Decius. J. Chem. Phys., *16*, 1025, 1948.

Поступило в Редакцию 20 октября 1972 г.