

УДК 539.194.01

РАСЧЕТ ПОСТОЯННЫХ АНГАРМОНИЧНОСТИ МОЛЕКУЛ H₂O, H₂S, H₂Se И ИХ ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ

В. Н. Капиталь

Выведены в общем виде расчетные формулы для коэффициентов ангармоничности молекул типа XY₂. Численные расчеты, проведенные для молекул H₂O, H₂S, H₂Se и их дейтерозамещенных, показали, что в потенциальной функции необходимо учитывать «недиагональные» постоянные ангармоничности.

В настоящей работе использован метод учета ангармоничности, предложенный Садуллаевым и Сушиным [1].

Рассматриваемые молекулы типа XY₂ принадлежат к группе симметрии C_{2v} (Γ = 2A₁ + B₁). Потенциальная энергия в естественных координатах берется в виде

$$U = \frac{1}{2} K_q (q_1^2 + q_2^2) + h q_1 q_2 + \frac{1}{2} K_\gamma \gamma^2 + a (q_1 \gamma + q_2 \gamma) + \frac{1}{6} \alpha_q (q_1^3 + q_2^3) + \frac{1}{6} \alpha_\gamma \gamma^3 + \frac{1}{24} \beta_q (q_1^4 + q_2^4) + \frac{1}{24} \beta_\gamma \gamma^4, \quad (1)$$

где α_q , α_γ , β_q и β_γ — постоянные ангармоничности; остальные обозначения общеприняты (см. [2]). После преобразования U к нормальным координатам Q_k получаем

$$U = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k^2 + \frac{\sqrt{2}}{12} \alpha_q \sum_{i,j} (L_{1i}^3 Q_i^3 + 3L_{1i} L_{1j}^2 Q_i Q_j^2 + 3L_{1i} L_{33}^2 Q_i Q_3^2) + \frac{1}{6} \alpha_\gamma \sum_{i,j} (L_{2i}^3 Q_i^3 + 3L_{2i} L_{2j}^2 Q_i Q_j^2) + \frac{1}{48} \beta_q \left[\sum_i L_{1i}^4 Q_i^4 + L_{33}^4 Q_3^4 + \sum_{i,j} (4L_{1i} L_{1j}^3 Q_i Q_j^3 + 6L_{1i}^2 L_{33}^2 Q_i^2 Q_3^2) + 6L_{11}^2 L_{12}^2 Q_1^2 Q_2^2 + 12L_{11} L_{12} L_{33}^2 Q_1 Q_2 Q_3^2 \right] + \frac{1}{24} \beta_\gamma \left[\sum_{i,j} (L_{2i}^4 Q_i^4 + 4L_{2i} L_{2j}^3 Q_i Q_j^3) + 6L_{21}^2 L_{22}^2 Q_1^2 Q_2^2 \right] \quad (i, j = 1, 2; i \neq j; k = 1, 2, 3). \quad (2)$$

Здесь ω_k — гармонические частоты; $L_{ij} L_{kk}$ — нормированные коэффициенты формы колебаний, связывающие координаты симметрии с нормальными координатами с помощью соотношения

$$\begin{pmatrix} q^{A_1} \\ \gamma^{A_1} \\ q^{B_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & 0 \\ L_{21} & L_{22} & 0 \\ 0 & 0 & L_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Колебательная энергия E_v имеет вид [2]

$$E_v = E_v^{(0)} + E_v^{(2)} = \sum_k h \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k h X_{kk} \left(v_k + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_{\substack{k, l \\ k < l}} X_{kl} \left(v_k + \frac{1}{2} \right) \left(v_l + \frac{1}{2} \right) + \Delta \quad (k = 1, 2, 3; l = 2, 3). \quad (4)$$

Здесь $E_v^{(0)}$ — колебательная энергия гармонического приближения, $E_v^{(2)}$ — поправка, учитывающая наличие в потенциальной функции (2) ангармонических членов, ν_k, ν_l — колебательные квантовые числа, X_{kk}, X_{kl} — коэффициенты ангармоничности, Δ — аддитивная постоянная.

Согласно квантовомеханической теории возмущений [2] $E_v^{(2)}$ определяется выражением

$$E_v^{(2)} = \sum_{v'} \frac{(H^{(1)})_{vv'}^{(0)} (H^{(1)})_{v'v}^{(0)}}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} + (H^{(2)})_{vv}^{(0)}, \quad (5)$$

где разность $E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}$ выражается через гармонические частоты, а $(H^{(1)})_{vv'}^{(0)}$, $(H^{(2)})_{vv}^{(0)}$ — матричные элементы поправок к оператору энергии

$$H^{(1)} = \sum_{stu} a_{stu} Q_s Q_t Q_u, \quad (6)$$

$$H^{(2)} = \sum_{st} b_{sst} Q_s^2 Q_t^2. \quad (7)$$

В формулы (6) и (7) были подставлены величины a_{stu} и b_{sst} , которые представляют собой соответственно коэффициенты при произведениях вида $Q_s Q_t Q_u$ и $Q_s^2 Q_t^2$ в формуле (2). Далее были найдены матричные элементы, входящие в формулу (5). Они выражаются через табулированные в работе [2] матричные элементы степеней нормальных координат.

Вычислив таким образом выражение (5) и сопоставив его с формулой (4) (приравняв соответственно коэффициенты при $(\nu_k + \frac{1}{2})^2$ и $(\nu_k + \frac{1}{2})(\nu_l + \frac{1}{2})$), мы получили следующие значения коэффициентов ангармоничности:

$$X_{ii} = \frac{L_{1i}^4 b_q + L_{2i}^4 b_\gamma}{\omega_i^2} - \frac{5(L_{1i}^3 a_q + L_{2i}^3 a_\gamma)}{\omega_i^4} - \frac{L_{1i}^2 L_{1j} a_q + L_{2i}^2 L_{2j} a_\gamma}{\omega_i^2} \left(\frac{2}{\omega_j^2} + \frac{1}{\omega_j^2 - 4\omega_i^2} \right), \quad (8)$$

$$X_{33} = \frac{L_{33}^2}{\omega_3^2} \left[L_{33} b_q - a_q \sum_i L_{1i} \left(\frac{2}{\omega_i^2} + \frac{1}{\omega_i^2 - 4\omega_3^2} \right) \right], \quad (9)$$

$$X_{12} = \frac{4}{\omega_1 \omega_2} \left(2 \sum_i \frac{L_{1i} L_{1j}^2 a_q + L_{2i} L_{2j}^2 a_\gamma}{\omega_i^2 - 4\omega_j^2} + L_{11}^2 L_{12}^2 b_q + L_{21}^2 L_{22}^2 b_\gamma \right), \quad (10)$$

$$X_{i3} = \frac{4L_{1i} L_{33}^2}{\omega_i \omega_3} \left(\frac{2a_q}{\omega_i^2 - 4\omega_3^2} + L_{1i} b_q \right) \quad (i, j = 1, 2; i \neq j), \quad (11)$$

где

$$a_q = \frac{\sqrt{2} h \alpha_q}{2^{10} \pi^6 M^3}, \quad a_\gamma = \frac{h \alpha_\gamma}{2^9 \pi^6 M^3}, \quad b_q = \frac{h \beta_q}{2^9 \pi^4 M^2}, \quad b_\gamma = \frac{h \beta_\gamma}{2^8 \pi^4 M^2} \quad (12)$$

(M — постоянная с размерностью массы).

Для рассматриваемых молекул были решены обратная и прямая спектральные задачи. При решении обратной задачи использовались геометрические параметры и гармонические частоты из работ [3-6], причем при вычислении кинематических коэффициентов были взяты обычные (не спектроскопические) массы водорода и дейтерия: $m_H = 1.008$, $m_D = 2.014$. Результаты расчета приведены в табл. 1, 2. Вычисленные значения гармонических частот, приведенные в табл. 2 (а также $\omega_{\text{выч.}}$ для HDO и HDS, которые мы не приводим), практически совпадают с данными [3-6] ($\max \Delta \omega = 1$ см⁻¹).

При определении постоянных ангармоничности не применялся метод последовательных приближений (как это делалось в [1]), а полученные из эксперимента коэффициенты ангармоничности [3-6] вместе с данными табл. 2 подставлялись в формулы (8)–(11), с помощью которых были вычислены оптимальные значения $a_q, a_\gamma, b_q, b_\gamma$ (табл. 3).

В табл. 4 сопоставлены значения коэффициентов ангармоничности, вычисленные из формул (8)–(11) с использованием данных табл. 2 и 3, с экспериментальными значениями [3-6].

Таблица 1
Силловые постоянные (10^6 см^{-2}) молекул H_2X
($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

	H_2O	H_2S	H_2Se
$K_g (\text{X}-\text{H})$	14.234	7.215	5.885
$K_v (\text{HXH})$	1.000	1.078	1.052
$h_v (\text{XH}_1, \text{XH}_2)$	-0.148	-0.019	-0.062
$a (\text{XH}, \text{HXH})$	0.451	0.135	0.389

Таблица 2
Гармонические частоты (см^{-1}) и нормированные формы колебаний
молекул H_2X и D_2X ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

	H_2O	D_2O	H_2S	D_2S	H_2Se	D_2Se
$\omega_1 (A_1)$	3835	2763	2721	1952	2439	1734
$\omega_2 (A_1)$	1648	1207	1214	873	1058	754
$\omega_3 (B_1)$	3939	2886	2733	1964	2455	1747
L_{11}	1.020	0.738	1.014	0.728	0.999	0.711
L_{12}	-0.080	-0.050	-0.031	-0.017	-0.120	-0.084
L_{21}	0.034	-0.051	0	-0.030	0.114	0.070
L_{22}	1.672	1.225	1.172	0.842	1.056	0.753
L_{33}	1.038	0.761	1.016	0.730	1.006	0.716

Таблица 3
Постоянные ангармоничности молекул H_2X
($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

	H_2O	H_2S	H_2Se
$a_g, 10^{12} \text{ см}^{-5}$	-58	0	-1
$a_v, 10^{12} \text{ см}^{-5}$	0	0	0
$b_g, 10^6 \text{ см}^{-3}$	-601	-170	-128
$b_v, 10^6 \text{ см}^{-3}$	-6	-4.5	-2

Примечание. Величины $a_g, \dots$, пропорциональные соответственно постоянным ангармоничности $a_g, \dots$, назовем также постоянными ангармоничности.

Таблица 4
Коэффициенты ангармоничности (см^{-1}) молекул H_2X и D_2X ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

	H_2O		D_2O		H_2S		D_2S		H_2Se		D_2Se	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	(см. примечание)
X_{11}	-43.0	-45.18	-21.7	-21.54	-24.3	-25.09	-12.5	-12.9	-21.3	-21.43	-10.7	-10.8
X_{22}	-17.3	-17.04	-9.3	-9.46	-5.8	-5.72	-3.0	-2.95	-2.2	-2.39	-1.1	-1.2
X_{33}	-44.7	-44.62	-23.8	-24.96	-24.2	-24.00	-12.5	-12.39	-21.7	-21.71	-11.0	-11.0
X_{13}	-177.7	-165.48	-94.2	-85.76	-97.1	-94.68	-50.2	-48.79	-86.3	-84.90	-43.8	-43.0
X_{12}	-2.8	-15.14	-1.3	-8.77	-0.2	-19.69	-0.1	-10.14	-2.9	-17.69	-1.5	-9.0
X_{23}	-2.6	-19.99	-1.1	-10.29	-0.2	-21.09	-0.1	-10.88	-2.9	-20.20	-1.4	-10.2

Примечание. Определены по формуле $X'_{ij} = \frac{\omega_i \omega_j}{\omega_i \omega_j} X_{ij} [^\circ]$.

Как видно из табл. 4, вычисленные значения $X_{11}, X_{22}, X_{33}, X_{13}$ для рассматриваемых молекул довольно близки к экспериментальным, в то время как вычисленные значения X_{12} и X_{23} не соответствуют экспериментальным. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что в потенциальной

функции (1) учтена лишь ангармоничность диагональных членов матрицы силовых постоянных. Расчет с использованием «недиагональных» постоянных ангармоничности позволит, на наш взгляд, получить правильные значения величин X_{12} и X_{23} . Проведя такой расчет, можно будет рассмотреть вопрос о переносимости постоянных ангармоничности в потенциальные функции других молекул.

Литература

- [1] Б. Л. Садуллаев, М. М. Сущинский. Опт. и спектр., 23, 46, 1967; М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
- [2] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, И. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [3] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
- [4] T. Oka, Y. Morino. J. Mol. Spectr., 10, 152, 1963.
- [5] R. A. Hill, T. H. Edwards. J. Chem. Phys., 42, 1391, 1965.
- [6] I. Gamo. J. Mol. Spectr., 23, 472, 1967.
- [7] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.

Поступило в Редакцию 6 июля 1973 г.