

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЫ СЕРОВОДОРОДА ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭВМ И РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛ H_2S И D_2S С УЧЕТОМ РЕЗОНАНСА ДАРЛИНГА—ДЕННИСОНА

А. И. Скотников и Л. М. Свердлов

Используя экспериментальные значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и постоянных ангармоничности на основании теории колебательно-вращательного взаимодействия Нильсена, были получены кубичные и квартичные силовые постоянные молекул H_2S и D_2S в нормальных и в приближенных естественных координатах. Силовые постоянные в точных естественных координатах были вычислены на основе представления точных естественных координат в виде разложения в ряд Тейлора по приближенным. Получено хорошее согласие между вычисленным с учетом резонанса Дарлинг—Деннисона и экспериментальным колебательным спектром H_2S . Предвычислен колебательный спектр D_2S .

I. Нелинейная трехатомная молекула сероводорода была объектом многих экспериментальных и теоретических спектроскопических работ, давших ее полный анализ в гармоническом приближении. Ангармонический анализ проводился в работах Пливы с сотрудниками [1, 2] с модельной потенциальной функцией и с использованием неполных и неточных экспериментальных данных. Появление новых экспериментальных данных [3-5] дает возможность уточнить значения ангармонических силовых постоянных.

Ангармоническая потенциальная функция может быть представлена в виде ряда Тейлора

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 f_{ij} \Delta \xi_i \Delta \xi_j + \sum_{i,j,k=1}^3 f_{ijk} \Delta \xi_i \Delta \xi_j \Delta \xi_k + \sum_{i,j,k,l=1}^3 f_{ijkl} \Delta \xi_i \Delta \xi_j \Delta \xi_k \Delta \xi_l, \quad (1)$$

где f_{ij} , f_{ijk} , f_{ijkl} — соответственно квадратичные, кубичные и квартичные силовые постоянные в системе точных внутренних колебательных координат ξ_i , обеспечивающих инвариантность функции по отношению к изотопзамещению [6].

II. Методика определения ангармонической потенциальной функции молекул базируется на теории колебательно-вращательного взаимодействия, обобщенной Нильсеном [7]. Формула (1) для молекул типа сероводорода содержит 19 силовых постоянных: квадратичных — 4, кубичных — 6, квартичных — 9. Таким образом, для определения ангармонических силовых постоянных необходимо иметь как минимум 15 экспериментальных величин (постоянных колебательно-вращательного взаимодействия, постоянных ангармоничности или частот).

1. Теория Нильсена позволяет по экспериментальным значениям постоянных колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{\alpha\alpha}$, входящих в выражение эффективных вращательных постоянных

$$B_{\text{эфф}}^{\alpha\alpha} = B_s^{\alpha\alpha} - \sum_{s=1}^3 b_s^{\alpha\alpha} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

в системе осей, совпадающих с главными осями инерции молекулы, найти кубичные силовые постоянные $k_{sss'}$ в нормальных координатах. Здесь $\alpha = x, y, z$, $B_s^{\alpha\alpha}$ — равновесная вращательная постоянная, ν_s — квантовое число s -того нормального колебания.

Для трехатомных молекул симметрии C_{2v} имеем формулы типа

$$b_1^{xx} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 c^2 (I_1^{xx})^2 \omega_1} \left\{ A_1^{xx} - \frac{(a_1^{xx})^2}{I_1^{xx}} - \left(\frac{4\pi^2 c}{\hbar \omega_1} \right)^{1/2} \left[3k_{111} a_1^{xx} + k_{112} a_2^{xx} \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (3)$$

Используя девять экспериментальных значений [8]

$$a_s^{\alpha\alpha} = \left[\frac{8\pi^2 c (I_s^{\alpha\alpha})^2}{\hbar} \right] b_s^{\alpha\alpha}.$$

методом наименьших квадратов (по три уравнения на два неизвестных) были найдены по этим формулам $k_{sss'}$ молекулы H_2S (табл. 1). Значения геометрических параметров, нулевых частот и результаты решения гармонической задачи взяты из работы [9]. Первые $a_s^{\alpha\alpha}$ и вторые $A_s^{\alpha\alpha}$ производные от тензора инерции по нормальным координатам рассчитывались по формулам работы [10]. Расчеты производились с различными статистическими весами; при этом отмечено незначительное влияние выбора весов на результаты расчета. Однако вследствие отсутствия достаточно хорошо обоснованных физических критериев выбора весовых множителей в таблицах приводятся значения постоянных, соответствующие расчету с весами, равными единице.

2. Кубичные силовые постоянные в безразмерных нормальных и в приближенных естественных координатах F_{ijk} связаны линейными соотношениями, которые для рассматриваемого типа молекул имеют вид [11]

$$\left. \begin{aligned} k_{sss} &= (\hbar c)^{-1} \left[\left(\frac{2\pi c}{\hbar} \right)^3 \omega_s^3 \right]^{-1/2} \sum_{ijk=1}^3 L_{is} L_{js} L_{ks} F_{ijk}, \\ k_{sss'} &= 3 (\hbar c)^{-1} \left[\left(\frac{2\pi c}{\hbar} \right)^3 \omega_s^2 \omega_{s'} \right]^{-1/2} \sum_{ijk=1}^3 L_{is} L_{js} L_{ks'} F_{ijk} \quad (s \leq s'). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Т а б л и ц а 1

Кубичные и квартичные силовые постоянные молекул H_2S и D_2S в нормальных координатах (в обратных сантиметрах)

Постоянная	H_2S		D_2S
	данная работа	Плива [1]	данная работа
k_{111}	-197.6414	-193.63	-119.7269
k_{112}	-21.1873	-18.40	-18.6426
k_{122}	65.1375	64.56	39.3941
k_{222}	-3.3056	0.69	-1.5860
k_{133}	-602.7463	-605.03	-366.9067
k_{233}	7.4815	14.27	4.0234
k_{1111}	19.2701	17.81	9.4103
k_{1122}	-40.4504	-40.11	-19.6080
k_{1133}	124.8492	123.28	63.4750
k_{2222}	-1.9954	-2.05	-1.1054
k_{2233}	-48.5677	-48.54	-24.6439
k_{3333}	21.1732	21.49	10.9080

Таблица 2

Кубичные и квартичные силовые постоянные молекул H_2S и D_2S в точных и в приближенных естественных координатах (в ед. 10^{13} дн/см² и 10^{21} дн/см³ соответственно)

$\begin{smallmatrix} i & j & k, \\ i & j & k & l \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} H_2S \\ F \end{smallmatrix}$	f	$\begin{smallmatrix} D_2S \\ F \end{smallmatrix}$
111	-3.9525	-3.9524	-3.9519
112	0.0163	0.0162	0.0161
113	-0.0453	-0.0468	-0.0391
123	-0.0298	-0.0182	-0.0360
133	0.0466	-0.0336	0.0466
333	-0.0026	-0.0101	-0.0028
1111	5.1651	5.1645	5.1634
1112	-0.0488	-0.0490	-0.0476
1113	0.6149	0.6185	0.5964
1122	-0.0318	-0.0314	-0.0329
1123	0.0767	0.0614	0.0828
1133	-0.1949	0.0020	-0.1950
1233	0.0204	0.0008	0.0206
1333	-0.0360	-0.0278	-0.0360
3333	-0.0144	-0.0131	-0.0144

Здесь L_{is} — коэффициенты нормированных форм колебаний. Решение системы шести уравнений (4) дает набор F_{ijk} молекулы H_2S , представленный в табл. 2.

3. Для перехода к точным естественным координатам были вычислены по методике работы [12] коэффициенты разложения точных координат по приближенным для молекул H_2S и D_2S . Для рассматриваемого типа молекул формулы для коэффициентов разложения упрощаются настолько, что достаточно определить только три из них ¹

$$\left. \begin{aligned} \xi'_{11} &= \frac{1}{2R_e} [(A'_{131})^2 + (A''_{131}) - 1], \\ \xi'_{13} &= \frac{1}{2R_e} [A'_{131}A'_{133} + A''_{131}A''_{133}], \\ \xi'_{33} &= \frac{1}{2R_e} [(A'_{133})^2 + (A''_{133})^2]. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Остальные 45 коэффициентов, как легко показать, отличаются от ξ'_{11} , ξ'_{13} , ξ'_{33} постоянными множителями.

4. Полученные коэффициенты ξ_{ij} , ξ_{ijk} были использованы для определения f_{ijk} по формуле [12]

$$f_{ijk} = F_{ijk} - \frac{1}{3} \sum_{ab=1}^3 f_{ab} [\xi_{ik}^a \xi_{jk}^b + \xi_{ik}^a \xi_{ij}^b + \xi_{ij}^a \xi_{jk}^b] \quad (6)$$

и далее, для определения F_{ijk} молекулы D_2S (табл. 2).

По формулам (4) затем были вычислены постоянные $k_{sss'}$ молекулы D_2S (табл. 1).

5. Теория Нильсена также позволяет по экспериментальным значениям постоянных ангармоничности $x_{ss'}$, входящих в выражение энергии колебательных уровней

$$E_s = \sum_{s=1}^3 \omega_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_{ss'=1}^3 x_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right) (s \leq s'), \quad (7)$$

определить квартичные силовые постоянные в нормальных координатах $k_{ss's's'}$. Имеем формулы связи типа

$$x_{12} = x_{1122} - \frac{3k_{111}k_{122}}{\omega_1} - \frac{2\omega_1 k_{112}^2}{4\omega_1^2 - \omega_2^2} - \frac{3k_{222}k_{112}}{\omega_2} - \frac{2\omega_2 k_{122}^2}{4\omega_2^2 - \omega_1^2}. \quad (8)$$

¹ Обозначения соответствуют [12].

Полученный таким образом набор $k_{sss's'}$ для молекулы H_2S представлен в табл. 1.

6. Шести значений $k_{sss's'}$ молекулы H_2S недостаточно для определения девяти постоянных f_{ijk} . Достаточная система линейных уравнений для определения постоянных f_{ijk} по формулам, аналогичным (4) и (6), была получена за счет использования постоянных ангармоничности x_{11} , x_{12} , x_{13} молекулы D_2S , которые были нами определены путем применения уравнения (7) к наблюдаемым частотам различных переходов [4].

Затем по формулам, аналогичным (6), были вычислены постоянные F_{ijk} для молекул H_2S и D_2S . Результаты решения квартичной задачи сведены в табл. 2.

7. Для контроля точности расчета по результатам решения кубичной и квартичной задач были вычислены постоянные колебательно-вращательного взаимодействия $\alpha_s^{\alpha\alpha}$ и неиспользованные в расчете постоянные ангармоничности $x_{ss'}$. Совпадение вычисленных и используемых в расчете экспериментальных значений полное. Вычисленные неиспользуемые в расчете величины, как видно из табл. 3, хорошо согласуются с данными опыта и значениями, определенными на основе изотопических соотношений [4].

Таблица 3

Постоянные колебательно-вращательные взаимодействия (в ед. 10^{-40} г. см²) и постоянные ангармоничности (в ед. см⁻¹) молекул H_2S и D_2S

Постоянная	H_2S		D_2S		
	опыт [8]	расчет	опыт [4]	расчет	[4] *
α_1^{xx}	0.0327	0.0327	0.039	0.039	0.045
α_2^{xx}	-0.0873	-0.0838	-0.120	-0.111	-0.120
α_3^{xx}	0.0469	0.0469	—	0.067	0.064
α_1^{yy}	0.0563	0.0563	0.076	0.085	0.080
α_2^{yy}	-0.0744	-0.0709	-0.104	-0.104	-0.105
α_3^{yy}	0.0445	0.0445	—	0.061	0.063
α_1^{zz}	0.0875	0.0910	0.128	0.151	0.122
α_2^{zz}	0.0785	0.0750	0.106	0.104	0.109
α_3^{zz}	0.0717	0.0692	—	0.074	0.100
x_{11}	-25.09	-25.09	-13.60 **	-13.60	-12.91
x_{12}	-19.69	-19.69	-9.06 **	-9.06	-10.44
x_{13}	-94.68	-94.68	-49.44 **	-49.44	-48.80
x_{22}	-5.72	-5.72	—	-3.05	-2.95
x_{23}	-21.09	-21.09	—	-10.56	-10.88
x_{33}	-24.00	-24.00	—	-12.45	-12.39

* Определены из изотопических соотношений.

** См. текст.

8. Вследствие большой вычислительной работы весь алгоритм, описанный в п. II 1—7, был запрограммирован на языке АЛГОЛ-60 и вычисления проведены на ЭВМ М-222. Для большей гибкости программа задублирована в кубичной части непосредственной связью постоянных колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{\alpha\alpha}$ и f_{ijk} (девять уравнений на шесть неизвестных); в квартичной части возможно использование фундаментальных частот изотопной модификации молекулы вместо ее постоянных ангармоничности x_{11} , x_{12} , x_{13} .

III. Вследствие наличия экспериментального материала по частотам колебательных переходов молекул H_2S [5, 8] и D_2S [4] представляет интерес сравнить вычисленный и экспериментальный спектр. Уровни (v_1, v_2, v_3) и (v_1-2, v_2, v_3+2) в нелинейных молекулах XY_2 принадлежат к одному типу симметрии и вследствие близости ω_1 и ω_3 в молекулах H_2S-D_2S должно ожидать значительного резонанса Дарлинг-Денни-

сона [13]. Матричный элемент взаимодействия резонирующих уровней взят нами в виде [14]

$$M = \left[\frac{C_{e13} (\omega_1 \omega_3 - \omega_1^2 - \omega_3^2)}{4\omega_1 \omega_3} + \frac{k_{113}}{4} + \frac{k_{111} k_{133} (2\omega_3^2 + \omega_1^2)}{4\omega_1 (4\omega_3^2 - \omega_1^2)} + \right. \\ \left. + \frac{k_{211} k_{233} \omega_2 (2\omega_1^2 + 2\omega_3^2 - \omega_2^2)}{4(4\omega_3^2 - \omega_2^2)(4\omega_1^2 - \omega_2^2)} - \frac{k_{133}^2 \omega_3}{2\omega_1 (2\omega_3 - \omega_1)} \right] [v_1 (v_1 - 1) (v_3 + 1) (v_3 + 2)]^{1/2} = \\ = \frac{1}{2} \gamma [v_1 (v_1 - 1) (v_3 + 1) (v_3 + 2)]^{1/2}. \quad (9)$$

Вычисленное по найденным значениям $k_{sss'}$ и $k_{sss's'}$ значение резонансной постоянной $|\gamma|$ равно 48.73 см^{-1} , что хорошо согласуется с ее экспериментальным значением, которое вследствие принятой зависимости γ от квантовых чисел для исследуемых уровней, согласно [8], лежит в пределах $48.08 \leq \gamma \leq 50.49 \text{ см}^{-1}$. Для D_2S вычисленное значение $|\gamma|$ равно 25.65 см^{-1} .

Достаточно хорошее согласие вычисленных и известных экспериментальных частот для молекул H_2S и D_2S дает основание для предвычисления мало исследованного спектра молекулы D_2S (табл. 4).

Резонирующие уровни объединены скобкой.

Т а б л и ц а 4
Сравнение вычисленного и экспериментального спектров молекул H_2S и D_2S
(в обратных сантиметрах)

$v_1 v_2 v_3$	H_2S			D_2S		
	опыт [3]	расчет		опыт [4]	расчет	
		без учета резонанса	с учетом резонанса		без учета резонанса	с учетом резонанса
010	1182.68	1182.68		855.45	855.87	
020	2353.93	2353.92			1705.64	
100	2614.56	2614.56		1896.38	1896.38	
001		2627.48			1908.96	
110	3779.17*	3777.55		2742.77	2743.20	
011	3789.28*	3789.07		2754.44	2754.27	
021	4939.23	4939.22			3593.48	
{ 200	5145.12	5178.94	5142.25		3765.55	3750.19
{ 002		5206.96	5243.65		3793.02	3808.38
{ 101	5147.36	5147.36			3755.90	
{ 210	6288.28	6322.24	6284.52		4603.30	4587.11
{ 012		6347.46	6385.18		4627.77	4643.95
{ 111	6289.26	6289.26		4592.32	4592.16	
{ 102	7576.3?	7632.16	7572.91		5590.52	5553.78
{ 300	7751.90	7693.14	7752.39		5607.51	5644.24
{ 201	7576.30	7617.06	7573.80		5575.63	5555.26
{ 003	7779.20	7738.44	7781.70		5652.18	5672.54
{ 211	8697.30	8739.27	8695.42		6402.82	6381.92
{ 013		8857.85	8901.70		6476.37	6497.27
{ 301	9911.05	10036.58	9905.69		7368.15	7305.59
{ 103	10194.48	10068.96	10199.85		7400.24	7462.80
{ 311	11008.78	11139.10	11006.96		8186.28	8122.51
{ 113		11168.68	11300.82		8215.37	8279.14

* Из работы [5]

Литература

- [1] D. Papoušek, J. Pliva. Collect. Czech. Commun., 29, 1973, 1964.
- [2] J. Pliva, V. Spirko, D. Papoušek. J. Mol. Spectr., 23, 331, 1967.
- [3] T. H. Edwards, N. K. Miller, L. E. Snyder. J. Chem. Phys., 46, 2139, 1967.
- [4] R. E. Miller, G. E. Leroi, D. F. Eggers. J. Chem. Phys., 46, 2293, 1967.

- [5] L. E. Snyder, T. H. Edwards. J. Mol. Spectr., 31, 347, 1969.
[6] J. Pliva. Collect. Czech. Chem. Commun., 23, 777, 1958.
[7] H. H. Nielsen. Rev. Mod. Phys., 23, 90, 1951; Handbuch der Physik, edited by S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1958), Vol. 38.
[8] H. C. Allen, E. K. Plyler. J. Chem. Phys., 25, 1132, 1956.
[9] Е. И. Креденцер, Л. М. Свердлов. Ж. структ. хим., 12, 67, 1971.
[10] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 26, 1053, 1969.
[11] В. П. Морозов, Н. Т. Сторчай. Опт. и спектр., 34, 882, 1973.
[12] А. Я. Цауне, Н. Т. Сторчай, Л. В. Белявская, В. П. Морозов. Опт. и спектр., 26, 923, 1969.
[13] B. T. Darling, D. M. Dennison. Phys. Rev., 57, 128, 1940.
[14] A. Barbe, C. Secroun, P. Jouve. J. Mol. Spectr., 49, 171, 1974.

Поступило в Редакцию 19 декабря 1974 г.
