

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ НУЛЕВОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Т. В. Гостеминская, В. Е. Сорочинская и В. П. Морозов

Показано, что на основании предложенных выражений потенциальной функции и знания квадратичной части потенциала можно получить исходную информацию о кубической и квартичной частях потенциальной функции многоатомной молекулы.

Известно, что решение обратной спектральной задачи в приближении ангармонического осциллятора приводит, вообще говоря, к алгебраическим системам нелинейных уравнений. В некоторых случаях [1] оказывается возможной последовательная линеаризация таких систем, однако в большинстве случаев приходится применять либо метод последовательных приближений [2], либо метод статистических испытаний [3]. И в том, и в другом случае необходимо исходное (нулевое) приближение. Так как в настоящее время указанная задача решается главным образом для малых молекул, то идея Степанова (транспортировка силовых постоянных из простых молекул в сложные), успешно реализованная в гармоническом приближении [4], в данном случае может быть использована лишь частично, ибо класс простых молекул будет содержать только двухатомные, не дающие информации по деформационной части потенциала и потенциалам взаимодействий.

В данной работе предлагается следующая процедура построения нулевого приближения.

I. Полная потенциальная функция молекулы записывается как сумма отдельных взаимодействий

$$V = \sum_i V_{RR}^{(i)} + \sum_i V_{\gamma\gamma}^{(j)} + \sum_{i,j} V_{RR'}^{(i,j)} + \sum_{i,j,k} V_{R\gamma}^{(i,j,k)} + \sum_{i,j} V_{\gamma\gamma'}^{(i,j)}.$$

Предлагается два варианта такой записи.

Первый вариант. Потенциал растяжения связи описывается по Фуе [5] выражением

$$V_{RR}^{(i)} = \frac{A}{R_i} + \frac{B}{R_i^2}, \quad (1)$$

причем показатели степени зависят от масс атомов, составляющих связь: для легких элементов (например, O—H, C—H, N—H) потенциал имеет вид (1), для более тяжелых атомов (например, C=O, C=N в рассмотренных нами случаях) потенциал растяжения нужно записать

$$V_{RR}^{(i)} = \frac{A}{R_i^2} + \frac{B}{R_i^3}. \quad (2)$$

Потенциал деформации угла — $C_{1\gamma\gamma'}$; в качестве потенциала деформации угла нами было испытано выражение типа Ван-дер-Ваальса

$$V_{\gamma\gamma} = \frac{A'}{\gamma^2} + \frac{B'}{\gamma^6}, \quad (3)$$

однако (3) приводит к слишком завышенным значениям ангармонических силовых постоянных; согласованное понижение показателей степеней в знаменателе не дает заметного улучшения этого результата.

Взаимодействие связей между собой

$$V_{RR'}^{(i,j)} = \frac{A_1}{R_i R_j} \quad \text{или} \quad V_{RR'}^{(i,j)} = \frac{B_1}{R_i^2 R_j^2} \quad (4)$$

в зависимости от выбора потенциала растяжения (1) или (2).

Взаимодействие углов

$$V_{\gamma\gamma'}^{(i,j)} = C_2 \gamma_i^4 \gamma_j^4. \quad (5)$$

Взаимодействие связей с углами

$$V_{R\gamma}^{(i,j,k)} = \frac{D_1}{R_i \gamma_i^2} + \frac{D_2}{R_i^2 \gamma_j^2} + \frac{F_1}{R_i^2 R_j^2 \gamma_k^2} + \frac{F_2}{R_i^2 R_j^2 \gamma_j^2}. \quad (6)$$

Потенциал Фуе был использован также Парром и Брауном [6]; однако построение той части потенциала, которая содержит деформационную координату, представляется нам неудачным.

Второй вариант. Растяжение связи описывается функцией Морзе [7]

$$V_{RR}^{(i)} = D'_1 [1 - \exp(-\beta \Delta R_i)]^2, \quad (7)$$

деформация угла

$$V_{\gamma\gamma}^{(i)} = C'_1 \gamma_i^4 + \frac{C'_2}{\gamma_i^2}, \quad (8)$$

взаимодействие связей

$$V_{RR'}^{(i,j)} = G_1 \exp[-\beta_1 (\Delta R_i + \Delta R_j)], \quad (9)$$

взаимодействие углов

$$V_{\gamma\gamma'}^{(i,j)} = C_3 \gamma_i^4 \gamma_j^4 + \frac{C_4}{\gamma_i^2 \gamma_j^2}, \quad (10)$$

взаимодействие связей с углами

$$V_{R\gamma}^{(i,j,k)} = G_2 \gamma_i^6 \exp[-\beta_2 (\Delta R_j + \Delta R_k)]. \quad (11)$$

В формулах (1)–(11) ΔR_i — приращение длины связи R_i , γ_i — величина валентного угла, единицей измерения которого может быть радиан или равновесное значение угла.

Функция Морзе использовалась также Пливой при построении полумпирического потенциала [8]. Однако функция Пливы громоздка и содержит много параметров, получение которых далеко не всегда просто. Потенциалы, рассматриваемые в [6, 8], трудно обобщить для более сложных молекул (особенно имеющих линейную структуру).

II. Коэффициенты A_i , B_i , C_i , D_i , F_i , D'_i , C'_i , G_i , β_i вычисляются из системы уравнений: 1) первые производные потенциальной функции по колебательным координатам при равновесных значениях геометрических параметров равны нулю; 2) вторые производные — равны гармоническим силовым постоянным.

Естественно, что число параметров должно соответствовать числу возможных уравнений. Например, для молекулы воды в валентно-силовой системе координат (R_1 и R_2 — длины связей OH_1 и OH_2 и γ — величина валентного угла H_1OH_2) первый вариант записи потенциальной функции дает выражение

$$V = \frac{A}{R_1} + \frac{B}{R_1^2} + \frac{A}{R_2} + \frac{B}{R_2^2} + C\gamma^4 + \frac{D}{R_1 \gamma^2} + \frac{D}{R_2 \gamma^2} + \frac{G}{R_1 R_2} + \frac{F}{R_1 R_2 \gamma}. \quad (12)$$

Выражение (12) содержит 6 неизвестных коэффициентов, для определения которых можно составить шесть уравнений: два условия равновесия — $(\partial V / \partial R_1) = 0$, $(\partial V / \partial R_2) = 0$ и четыре гармонических силовых постоянных.

Второй вариант приводит к потенциалу

$$V = D'_1 [1 - \exp(-\beta \Delta R_1)]^2 + D'_1 [1 - \exp(-\beta \Delta R_2)]^2 + C_1 r^4 + \frac{C_2}{r^2} + G_1 \exp[-\beta_1 (\Delta R_1 + \Delta R_2)] + G_2 r^6 [-\beta_2 (\Delta R_1 + \Delta R_2)]. \quad (13)$$

В выражение (12) входят 8 неизвестных параметров, для вычисления которых имеется опять шесть уравнений. Очевидно, что дифференцирование по колебательным координатам $q = R - R_e$ эквивалентно дифференцированию по мгновенным значениям геометрических параметров. Заметим, что в данном случае возможен перенос параметра β в (13) из функции Морзе для родственной двухатомной молекулы ОН. Один из параметров G_1 или G_2 приходится определять путем подбора; погрешность, допускаемая при этом, компенсируется соответствующим сдвигом параметров β_1 или β_2 . В рассматриваемых в данном сообщении примерах оказалось возможным полагать один из параметров G_1 или G_2 равным единице, что при отыскании нулевого приближения, по нашему мнению, допустимо. Возможны и другие решения при установлении соответствия числа уравнений и числа неизвестных [например, можно положить $C_2 = 0$, как ясно из исследования потенциала в форме (12)].

III. Вычисление третьей и четвертой производных от полученных функций приводит к кубическим и квартичным потенциальным постоянным, являющимся коэффициентами степенного ряда [10].

Описанная выше процедура была испытана нами на примере молекул H_2O , CO_2 , HCN и NH_3 . В табл. 1, 2 приведены некоторые ангармонические силовые постоянные рассмотренных молекул. Значения кубических постоянных даны в 10^{13} дн/см², квартичных — в 10^{21} дн/см³.

Таблица 1

СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ	CO ₂			СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ	HCN		
	I	II	III		I	II	III
F_{RRR}	-18.4	-18.1	-19.0	F_{RRR}	-7.81	-6.63	-6.01
$F_{RRR'}$	-0.55	1.18	-0.59	$F_{RRR'}$	0.30	0.49	-0.14
$F_{R\gamma\gamma}$	0	-0.10	-0.15	$F_{R'R'R'}$	-21.6	-21.0	-21.2
F_{RRRR}	29.8	24.3	24.4	$F_{R\gamma\gamma}$	0	0.06	-0.02
$F_{RRR'R'}$	0.35	1.48	0.38	F_{RRRR}	13.7	8.15	8.0
$F_{RR'R'\gamma}$	-0.001	0.16	0.49	$F_{RRR'R'}$	-0.38	-1.14	0.87
$F_{\gamma\gamma\gamma}$	0.027	0.031	-0.022	$F_{R'R'R'R'}$	35.2	27.4	32.3
				$F_{RR'R'\gamma}$	0.22	-0.26	-0.01
				$F_{\gamma\gamma\gamma}$	0.009	0.009	0.0003

Первый и второй столбцы таблиц содержат постоянные нулевого приближения, полученные в первом и втором вариантах соответственно. Третий столбец содержит литературные результаты, полученные с помощью полуэмпирической функции для CO_2 в [6] и HCN в [8], общей теории колебаний для H_2O из [1] и одноцентрового расчета NH_3 из [9].

Сравнение нулевого приближения и литературных данных свидетельствует о том, что предлагаемые функции описывают достаточно хорошо растяжение связей, несколько хуже деформации углов и взаимодействия связей и углов. Растяжение связей лучше описывается во втором варианте, т. е. членом типа Морзе, взаимодействия лучше описываются в первом варианте, деформации — примерно одинаково в обоих вариантах. Заметим, что во втором варианте имеет место избыточная симметрия.

Отклонения полученных нами результатов в нулевом приближении от данных других авторов практически во всех случаях лежат в пределах

Таблица 2

H ₂ O				NH ₃			
СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ	I	II	III	СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ	I	II	III
F_{RRR}	-8.82	-9.91	-9.87	F_{RRR}	-9.16	-6.97	-10.0
$F_{RRR'}$	0.035	0.027	-0.15	$F_{RRR'}$	0.061	-0.044	-0.20
$F_{RR'\gamma}$	-0.041	-0.060	-0.095	$F_{RR'\gamma'}$	-0.062	-0.001	0.030
$F_{\gamma\gamma\gamma}$	-0.073	-0.20	-0.15	$F_{RR'\gamma''}$	0.22	-0.001	-0.11
F_{RRRR}	13.8	13.5	16.4	$F_{\gamma\gamma\gamma}$	-0.062	-2.34	-0.15
$F_{RRRR'}$	-0.011	-0.028	0.21	$F_{R'\gamma'\gamma'}$	-0.033	0.055	-0.053
$F_{RRR\gamma}$	-0.028	-0.011	0.31	F_{RRRR}	16.6	8.76	14.8
$F_{RRR'\gamma}$	0.021	0.096	0.040	$F_{RRRR'}$	-0.12	0.03	0.066
$F_{R\gamma\gamma\gamma}$	0.038	0.063	0.021	$F_{RRR'\gamma'}$	0.061	0	-0.059
$F_{\gamma\gamma\gamma\gamma}$	0.11	0.078	-0.021	$F_{RR'\gamma'\gamma''}$	-0.024	0	0.038
				$F_{RR'\gamma'\gamma'}$	0.011	-0.001	-0.025
				$F_{RR'\gamma''\gamma''}$	-0.086	-0.001	0.051
				$F_{R\gamma\gamma'\gamma'}$	0.017	0.029	0.018
				$F_{\gamma\gamma\gamma\gamma}$	0.077	-0.52	0.083

погрешностей определения потенциальных постоянных. Действительно, в [10] проведен расчет погрешностей определения потенциальных постоянных H₂O, обусловленных погрешностями экспериментальных значений постоянных колебательно-вращательного взаимодействия. Оказалось, что погрешности деформационных постоянных составляют примерно $\pm 200\%$, а для постоянных смешанного взаимодействия — $\pm 600\%$.

Может показаться, что разумным является «гибридный» вариант: растяжение из второго варианта, взаимодействие из первого. Однако он приводит к нулевым параметрам взаимодействия. Поэтому целесообразнее проводить усреднение по двум вариантам, которые дополнительно контролируют друг друга.

Таким образом, удалось показать, что на основании предложенных выражений потенциальной функции и знания квадратичной части потенциала можно получить исходную информацию (нулевое приближение) о кубической и квартичной частях потенциальной функции многоатомной молекулы.

Литература

- [1] В. П. Морозов, Н. Т. Сторчай. Опт. и спектр., 34, 882, 1973.
- [2] А. Я. Цауне, В. П. Морозов, В. С. Данова. Опт. и спектр., 24, 372, 1968.
- [3] Г. И. Безверхняя, Н. Т. Сторчай, В. П. Морозов. Опт. и спектр., 38, 1044, 1975.
- [4] Б. И. Степанов. Ж. физ. химии, 15, 865, 1941.
- [5] E. Fues. Ann. Physik, 80, 367, 1926.
- [6] R. G. Parr, J. E. Brown. J. Chem. Phys., 49, 4849, 1968.
- [7] P. M. Morse. Phys. Rev., 34, 57, 1929.
- [8] J. Pliva. Coll. Czech. Chem. Commun., 23, 777, 1958.
- [9] Л. В. Белявская, В. П. Морозов. Опт. и спектр., 34, 457, 1973.
- [10] Н. Т. Сторчай. Автореф. канд. дисс., Днепропетровск, 1972.

Поступило в Редакцию 30 декабря 1975 г.