

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

VII. ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Г. А. Хачкурузов и И. Н. Пржевальский

Хантом и др. [1, 2] по инфракрасным спектрам паров H_2O_2 и D_2O_2 были определены приведенные в таблице нижние уровни энергии заторможенного внутреннего вращения соответствующих молекул, что позволило им определить функции $V(\varphi)$ потенциальной энергии заторможенного внутреннего вращения для полужесткой модели с использо-

Значения нижних уровней энергии заторможенного внутреннего вращения молекул H_2O_2 и D_2O_2 (в $см^{-1}$)

n	τ	$E_n(\tau) - E_0$ [1,2]		
		H_2O_2		
		эксперимент	расчет	
[1]	настоящая работа			
0	3,4	11.43741 ± 0.00007 [4]	11,43	11.43734
1	1,2		254.2	254.16
1	3,4		370.7	370.82
2	1,2		569.3	569.0
2	3,4		775.9	775.0
<i>Продолжение</i>				
n	τ	$E_n(\tau) - E_0$ [1, 2]		
		D_2O_2		
		эксперимент	расчет	
[2]	настоящая работа			
0	3,4	4.88 ± 0.06 [2]	1.86	1.86
1	1,2		208.6	208.7
1	3,4		250.9	251.1
2	1,2		387.7	387.3
2	3,4		511.2	511.2

ванием структурных параметров из [3].¹ Для H_2O_2 в [1] $V(\varphi)$ была определена (в $см^{-1}$) в виде

$$V(\varphi) = 787 + 993 \cos \varphi + 636 \cos 2\varphi + 44 \cos 3\varphi, \quad (1)$$

чему соответствуют следующие значения транс- и цис-барьеров (V_t и V_c) и угла φ_0 , отвечающего равновесной конфигурации молекулы:

$$V_t = 386 \text{ см}^{-1}; V_c = 2460 \text{ см}^{-1}; \varphi_0 = 111.5^\circ. \quad (2)$$

Для D_2O_2 в [2] было получено выражение для $V(\varphi)$, близкое к (1), и значения параметров V_t , V_c и φ_0 , близкие к (2). Полученные в [1, 2] значения угла φ_0 оказались существенно ниже значения, равного 120° , установленного с большой точностью в работах [3-6], исходя из найденных по спектральным данным значений вращательных постоянных основного колебательного состояния H_2O_2 . Это расхождение свидетельствует о недостаточной точности полученных в [1, 2] выражений $V(\varphi)$ и значений V_t и V_c . Для определения более точных значений этих величин учет найденных в [1, 2] нижних уровней энергии внутреннего вращения H_2O_2 и D_2O_2 необходимо дополнить учетом установленного в [3-6] значения угла φ_0 . Цис- и транс-конфигурациям молекул H_2O_2 и D_2O_2 соответствуют максимумы функции $V(\varphi)$ при $\varphi = 2\pi n$ и $(2n+1)\pi$, где $n =$

¹ В таблице для уровня $n=0$, $\tau=3,4$ H_2O_2 приведено значение, определенное в работе [4] по микроволновому спектру паров H_2O_2 . По спектральным данным [1, 2, 4], нижние уровни энергии внутреннего вращения H_2O_2 и D_2O_2 определены без учета их цис-расщепления.

$=0, \pm 1, \dots$, в соответствии со значением $\varphi_0=120^\circ$, функции $V(\varphi)$ H_2O_2 и D_2O_2 должны иметь минимумы при $\varphi = \frac{2}{3}\pi + 2\pi n$ и $\frac{4}{3}\pi + 2\pi n$.

Следовательно, функция $V(\varphi)$ должна удовлетворять условиям

$$\left(\frac{dV(\varphi)}{d\varphi}\right)_{\varphi=\pi n; 2\pi[n+(1/3)]; 2\pi[n+(2/3)]} = 0, \quad (3)$$

$$V\{\varphi = 2\pi[n+(1/3)]; 2\pi[n+(2/3)]\} = 0, \quad (4)$$

$$V(2\pi n) = V_c, \quad (5)$$

$$V[(2n+1)\pi] = V_t. \quad (6)$$

Поэтому, если искать $V(\varphi)$ в виде

$$V(\varphi) = V_0 + V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi + V_4 \cos 4\varphi, \quad (7)$$

коэффициенты V_k , согласно (3)–(6), должны удовлетворять соотношениям

$$V_1 - 2V_2 + 4V_4 = 0, \quad (8)$$

$$2V_0 - V_1 - V_2 + 2V_3 - V_4 = 0, \quad (9)$$

$$V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = V_c, \quad (10)$$

$$V_0 - V_1 + V_2 - V_3 + V_4 = V_t, \quad (11)$$

которые позволяют выразить V_1, V_2, V_3, V_4 через V_c, V_t и V_0

$$V_1 = \frac{1}{6} V_c - \frac{1}{2} V_t + V_0, \quad (12)$$

$$V_2 = \frac{13}{36} V_c + \frac{1}{4} V_t - \frac{1}{2} V_0, \quad (13)$$

$$V_3 = \frac{1}{3} V_c - V_0, \quad (14)$$

$$V_4 = \frac{5}{36} V_c + \frac{1}{4} V_t - \frac{1}{2} V_0. \quad (15)$$

Численные значения коэффициентов V_k должны быть таковы, чтобы удовлетворялись соотношения (12)–(15) и чтобы известные по спектральным данным нижние уровни энергии внутреннего вращения H_2O_2 и D_2O_2 определялись собственными значениями E уравнения [1, 7]

$$\left[-\frac{d}{d\varphi} \alpha(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi) + f(\varphi)\right] M(\varphi) = EM(\varphi), \quad (16)$$

где $\alpha(\varphi)$ — вращательная постоянная группы $\text{OH}(\text{OD})$, $f(\varphi)$ — псевдопотенциальная функция, обусловленная асимметрией молекул, и $M(\varphi)$ — собственная функция уравнения (16). Функции $\alpha(\varphi)$ и $f(\varphi)$, так же как и $V(\varphi)$, периодические четные функции угла φ , и $M(\varphi)$ имеет вид

$$M(\varphi) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n e^{in\varphi}. \quad (17)$$

После подстановки в уравнение (16) выражения (17) для $M(\varphi)$, а также выражения (7) для $V(\varphi)$ и аналогичных выражений $\alpha(\varphi)$ и $f(\varphi)$

$$\alpha(\varphi) = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \varphi + \alpha_2 \cos 2\varphi, \quad (18)$$

$$f(\varphi) = f_0 + f_1 \cos \varphi + f_2 \cos 2\varphi + f_3 \cos 3\varphi, \quad (19)$$

уравнение (16) сведется к бесконечной системе линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов a_n в (17).

Условием существования отличного от нуля решения этой системы является равенство нулю ее определителя, что дает вековое уравнение, корни которого определяют уровни энергии заторможенного внутреннего вращения. Для аппроксимации нижних уровней энергии внутреннего вращения H_2O_2 и D_2O_2 достаточно рассмотреть решения векового уравнения, получающегося приравниванием нулю конечного определителя достаточно высокого порядка. Нами рассматривались решения векового уравнения 21 порядка. В случае H_2O_2 для коэффициентов α_k и f_k в (18) и (19) принимались значения (в см^{-1}): $\alpha_0 = 39.654$, $\alpha_1 = 0.553$, $\alpha_2 = 0.0464$, $f_0 = -0.4585$, $f_1 = -0.4388$, $f_2 = 0.1165$, $f_3 = -0.0022$, вычисленные на основе использования структурных параметров H_2O_2 ,

определенных в [5]. В случае D_2O_2 для коэффициентов α_k принимались значения: $\alpha_0 = 21.492$, $\alpha_1 = 0.549$, $\alpha_2 = 0.0862 \text{ см}^{-1}$, также вычисленные, по данным [5], для структурных параметров H_2O_2 , тогда как функция $f(\varphi)$ в расчетах не учитывалась, ввиду недостаточной точности определения по спектральным данным [2] уровней энергии внутреннего вращения D_2O_2 . При нахождении решений векового уравнения задавались численные значения V_c , V_t и V_0 , которыми, согласно (12)–(15), определяются значения V_1 , V_2 , V_3 , V_4 . В качестве нулевого приближения для V_c , V_t и V_0 принимались значения, определенные в работах [1, 2], которые затем изменялись до тех пор, пока расчетные значения уровней энергии внутреннего вращения H_2O_2 и D_2O_2 не совпали с соответствующими экспериментальными значениями в пределах точности их определения. Такое совпадение имело место в случае H_2O_2 , когда

$$V_c = 2595.8 \pm 0.1, \quad V_t = 469.13 \pm 0.01, \quad V_0 = 821.46 \pm 0.03 \text{ см}^{-1}, \quad (20)$$

и, в случае D_2O_2 , когда

$$V_c = 2629 \pm 5, \quad V_t = 461 \pm 1, \quad V_0 = 824 \pm 1 \text{ см}^{-1}. \quad (21)$$

Функция $V(\varphi)$, согласно (20), (21) и (12)–(15), имеет вид
а) для H_2O_2

$$V(\varphi) = 821.46 + 1019.52 \cos \varphi + 643.92 \cos 2\varphi + 43.80 \cos 3\varphi + 67.08 \cos 4\varphi; \quad (22)$$

б) для D_2O_2

$$V(\varphi) = 824 + 1031.7 \cos \varphi + 652.6 \cos 2\varphi + 52.4 \cos 3\varphi + 68.4 \cos 4\varphi. \quad (23)$$

Сравнение значений (2) и (20) для цис- и транс-барьеров H_2O_2 , полученных в [1] и в настоящей работе, а также выражений (1) и (22) для функции $V(\varphi)$, показывает, что учет в определении этих величин действительного значения угла φ_0 существенно влияет на значения V_c и V_t и точность их определения, а также на вид аналитического выражения функции $V(\varphi)$. Данные, приведенные в таблице, показывают, что выражения (22) и (23) для функций $V(\varphi)$ молекул H_2O_2 и D_2O_2 позволяют с высокой точностью аппроксимировать экспериментальные значения уровней энергии внутреннего вращения.

Литература

- [1] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, K. T. Necht. *J. Chem. Phys.*, **42**, 1934, 1965.
- [2] R. H. Hunt, R. A. Leacock. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3141, 1966.
- [3] R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1311, 1962.
- [4] W. C. Oelfke, W. Gordy. *J. Chem. Phys.*, **51**, 5336, 1969.
- [5] Г. А. Хачкурзов, И. Н. Пржевальский. *Опт. и спектр.*, **36**, 299, 1974.
- [6] Г. А. Хачкурзов, И. Н. Пржевальский. В сб. ГИПХ: Работы по термодинамике и кинетике химических процессов, 14. Л., 1974.
- [7] J. D. Lewis, T. B. Malloy, T. H. Chao, J. Laane. *J. Molec. Structure*, **72**, 424, 1972.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1976 г.

УДК 539.194

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ.

ЭТИНИЛБЕНЗОЛ И ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛ

В. А. Сажников, В. Ф. Разумов и М. В. Алфимов

В работах [1, 2] показано, что как излучательный, так и безызлучательный распад первого триплетного состояния молекулы этинилбензола (ЭТБ) в значительной степени определяется наличием в молекуле тройной связи. Для излучательного процесса расчетная константа сравнивается при этом с экспериментально найденным значением $k_{изл.} = 0.04 \text{ с}^{-1}$ [1]. Однако это значение является лишь нижним пределом (верхний предел равен 0.20 с^{-1}) и вычислено в предположении, что квантовый выход фосфоресценции ЭТБ равен 0.1, а квантовый выход флуоресценции равен нулю. Между тем в работе [3] для квантового выхода флуоресценции ЭТБ в газовой фазе приводится значение 0.25.