

**ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ
ДВУОКСИ УГЛЕРОДА. ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ
00°3 ← 00°0 и 20°1 ← 00°0**

Т. Д. Коломийцова и Д. Н. Щепкин

С использованием имеющихся данных по ИК поглощению молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ рассчитаны электрооптические параметры P_{333}'''' и P_{113}'''' . Рассматривается валентно-оптическая схема. Определены первые, вторые и третьи производные дипольного момента связи по ее удлинению.

Настоящая работа является частью цикла работ, посвященных определению электрооптических параметров молекулы CO_2 из имеющихся экспериментальных данных по ИК поглощению [1, 2]. В данной работе определены производные по нормальным координатам P_{333}'''' и P_{113}'''' (см. разложение дипольного момента (1) в [2]), чем и завершается обработка данных по переходам симметрии Σ . Переходы симметрии π будут рассмотрены в следующей работе цикла. В данной работе рассматривается также валентно-оптическая схема в применении к молекуле CO_2 и определены параметры разложения дипольных моментов связей.

В качестве исходных данных для расчета были взяты экспериментальные данные по значениям матричных элементов чисто колебательных переходов ($00^\circ 3 \leftarrow 00^\circ 0$) [3] и ($20^\circ 1 \leftarrow 00^\circ 0$)_{I, II, III} [4]. (табл. 1).

Таблица 1

Матричные элементы дипольного момента и частоты переходов в $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [3, 4]

Переход	Частота, см ⁻¹	$\langle P \rangle \cdot 10^3, D$	Переход	Частота, см ⁻¹	$\langle P \rangle \cdot 10^3, D$
$00^\circ 3 \leftarrow 00^\circ 0$ ($20^\circ 1$) _I $\leftarrow 00^\circ 0$	6972.5 5099.7	0.734 ± 0.017 2.47 ± 0.04	$(20^\circ 1)_{II} \leftarrow 00^\circ 0$ $(20^\circ 1)_{III} \leftarrow 00^\circ 0$	4977.8 4853.6	4.55 ± 0.09 2.05 ± 0.05

Для расчета P_{113}'''' необходимо найти величину матричного элемента $\langle 20^\circ 1 | P | 00^\circ 0 \rangle$. Колебательное состояние $20^\circ 1$ находится в резонансе с состояниями $12^\circ 1$ и $04^\circ 1$, поэтому требуется рассчитать коэффициенты смешивания собственных функций $\psi_{20^\circ 1}$, $\psi_{12^\circ 1}$ и $\psi_{04^\circ 1}$ для всех трех состояний ($20^\circ 1$)_{I, II, III}. Соответствующие коэффициенты были получены с использованием ангармонического силового поля IV [5]. В результате расчета найдены следующие величины «невозмущенных моментов переходов» (т. е. моментов переходов в состояния $20^\circ 1$, $12^\circ 1$ и $04^\circ 1$, получающихся при учете ангармоничности по теории возмущений в пренебрежении резонансным взаимодействием данных состояний): $\langle 20^\circ 1 | P | 00^\circ 0 \rangle = \pm(5.53 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}D$; $\langle 12^\circ 1 | P | 00^\circ 0 \rangle = \pm(0.55 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}D$, $\langle 04^\circ 1 | P | 00^\circ 0 \rangle = (0.01 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}D$. Приведенные значения соответствуют выбору одинаковых знаков у всех трех экспериментальных моментов переходов ($20^\circ 1 \leftarrow 00^\circ 0$)_{I, II, III}. Любые другие комбинации знаков дают величину матричного элемента

перехода пятого порядка $\langle 04^0 1 | P | 00^0 0 \rangle$, сравнимую с величиной матричного элемента $\langle 20^0 1 | P | 00^0 0 \rangle$, что вряд ли возможно. Поэтому для дальнейших расчетов мы использовали величину $\langle 20^0 1 | P | 00^0 0 \rangle = \pm(5.53 \pm \pm 0.08) \cdot 10^{-3} D$. Расчет по суммарной интенсивности триплета, т. е. с пренебрежением так называемой «собственной интенсивностью» слабых компонент, дает величину $\langle 20^0 1 | P | 00^0 0 \rangle = 5.57 \cdot 10^{-3} D$, в пределах экспериментальной погрешности совпадающую с найденной при более строгом расчете. Аналогичные результаты были получены для дублетов $(10^0 1)_{I, II}$ [2].

Для расчета третьих производных из величин $\langle 00^0 3 | P | 00^0 0 \rangle$ и $\langle 20^0 1 | P | 00^0 0 \rangle$ были получены формулы с использованием второго порядка теории возмущений для волновых функций.

$$\langle 00^0 3 | P | 00^0 0 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{4} \left\{ \frac{1}{3} P_{333}'' + P_{133}'' K_{133} \left(\frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} - \frac{1}{2\omega_3 + \omega_1} \right) + \right. \\ \left. + P_3' \frac{1}{\omega_3} \left[K_{3333} + \frac{1}{4} K_{133}^2 \left(\frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} - \frac{1}{2\omega_3 + \omega_1} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

$$\langle 20^0 1 | P | 00^0 0 \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} P_{113}'' + P_{13}'' \left[K_{111} \frac{1}{\omega_1} + K_{133} \left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_1 + 2\omega_3} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} P_3' \left[K_{1133} \left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_1 - \omega_3} \right) + K_{111} K_{133} \left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_1 + \omega_3} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + K_{133}^2 \frac{1}{\omega_1} \left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{2}{\omega_1 + \omega_3} + \frac{1}{\omega_1 + 2\omega_3} \right) \right] \right\}, \quad (2)$$

где сохранены члены следующего порядка малости: P_{ijk}'' ; $P_{ij}'' K_{ijk}/\omega$; $P_i' K_{ijk}^2/\omega^2$; $P_i' K_{ijkl}/\omega_i$. Формула (1) отличается от аналогичной формулы работы [6], полученной в том же приближении методом контактных преобразований, причина расхождения нам не ясна.

В расчете использовано ангармоническое силовое поле IV работы [5], величины и знаки первой $P_3' = +0.48 D$ и второй $P_{13}'' = -4.65 \cdot 10^{-2} D$ производных взяты из работы [2].

Численные уравнения для определения P_{333}''' и P_{113}''' (в единицах $10^{-3} D$) выглядят следующим образом:

$$\pm(0.735 \pm 0.02) = 0.144 P_{333}''' + (0.23 \pm 0.03) + (0.55 \pm 0.01) + (0.17 \pm 0.003), \quad (3)$$

$$\pm(5.55 \pm 0.08) = 0.25 P_{113}''' + (1.45 \pm 0.2) + (1.10 \pm 0.02) + (2.55 \pm 0.05). \quad (4)$$

Порядок слагаемых в уравнениях соответствует формулам (1) и (2): первый член — вклад третьей производной дипольного момента P_{ijk}''' , второй — $P_{13}'' K_{ijk}/\omega$, третий — $P_3' K_{ijkl}/\omega$, четвертый — $P_3' K_{ijk}^2/\omega^2$. Как видно из уравнений (3) и (4), все вклады имеют один порядок величины.

Полученные из соотношений (3) и (4) значения третьих производных приведены в табл. 2.

Таблица 2
Величины третьих производных дипольного момента по нормальным координатам для молекулы $^{12}C^{16}O_2$

Параметр	Знак матричного элемента	Величина в ед. $10^{-3} D$	Параметр	Знак матричного элемента	Величина в ед. $10^{-3} D$
P_{333}'''	+	-1.5 ± 0.3	P_{113}'''	+	$+1.8 \pm 0.8$
	-	-11.5 ± 0.3		-	-42 ± 0.8

В работах [1, 2, 7] для выбора знаков матричных элементов суммарных полос привлекались коэффициенты поглощения разностных полос. К сожалению, мы не располагаем данными о коэффициенте поглощения разностной полосы ($20^0 0 \leftarrow 00^0 1$) в области 30 мкм.

Результаты работы [2] и настоящей работы позволяют рассчитать величины производных функции дипольного момента по естественным координатам. В данном сообщении будет рассмотрена зависимость функции дипольного момента только от валентных естественных координат — изменений длин связей.

В соответствии с валентно-оптической схемой [8] дипольный момент молекулы CO_2 представляется как сумма дипольных моментов связей

$$P = e_1 P_1 + e_2 P_2. \quad (5)$$

Дипольный момент первой связи P_1 может быть записан следующим образом

$$P_1 = P_0 + \left(\frac{\partial P_1}{\partial r_1}\right)_0 r_1 + \left(\frac{\partial P_1}{\partial r_2}\right)_0 r_2 + \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 P_1}{\partial r_1^2}\right)_0 r_1^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 P_1}{\partial r_2^2}\right)_0 r_2^2 + \left(\frac{1}{6} \frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^3}\right)_0 r_1^3 + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^2 \partial r_2}\right)_0 r_1^2 r_2 + \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1 \partial r_2^2}\right)_0 r_1 r_2^2 + \dots \quad (6)$$

где r_1 и r_2 — удлинения 1-й и 2-й связей соответственно. Аналогичным образом записывается разложение дипольного момента другой связи.

По силовому полю IV работы [5] была рассчитана форма валентных нормальных колебаний.

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= a q_1 + b q_3, \\ r_2 &= a q_1 - b q_3, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где $a=0.0279 \text{ \AA}$, $b=0.0401 \text{ \AA}$, q_1 и q_3 — безразмерные нормальные координаты.

Используя (5), (6), и (7), получим выражения, связывающие производные функции дипольного момента по нормальным координатам с производными по естественным

$$\left. \begin{aligned} P'_3 &= 2b \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial r_1}\right)_0 - \left(\frac{\partial P_1}{\partial r_2}\right)_0 \right], \\ P''_{13} &= 2ab \left[\left(\frac{\partial^2 P_1}{\partial r_1^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 P_1}{\partial r_2^2}\right)_0 \right], \\ P'''_{333} &= 2b^3 \left\{ \frac{1}{3} \left[\left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^3}\right)_0 - \left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_2^3}\right)_0 \right] + \left[\left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1 \partial r_2^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^2 \partial r_2}\right)_0 \right] \right\}, \\ P'''_{113} &= 2a^2 b \left\{ \left[\left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^3}\right)_0 - \left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_2^3}\right)_0 \right] - \left[\left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1 \partial r_2^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^2 \partial r_2}\right)_0 \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Рассчитанные по соотношениям (8) и данным работы [2] и табл. 2 настоящей работы комбинации электрооптических параметров приведены в табл. 3. Значения первой и второй производной дипольного момента имеют обычный порядок величины [6, 7, 9, 10]. Значения третьих производных можно разбить на две группы в зависимости от выбора знаков матричных элементов $\langle 00^3 | P | 00^0 \rangle$ и $\langle 20^1 | P | 00^0 \rangle$: первая группа — $(++)$ и $(-+)$; вторая группа $(+-)$, $(--)$. Первая группа дает значения третьих производных моментов связей от 0 до $30 D/\text{\AA}^3$, вторая — сотни $D/\text{\AA}^3$. Немногочисленные данные для двухатомных молекул [11, 12] дают величины третьих производных порядка единиц $D/\text{\AA}^3$, что позволяет предположить среди приведенных в табл. 3 малые значения. Полагая к тому же $(\partial^3 P / \partial r^3)_0 > \partial^3 P / \partial r_1 \partial r_2^2)_0$ (смешанная производная имеет меньшую величину), можно выбрать наиболее разумный, с нашей точки зрения, набор параметров: $[(\partial^3 P_1 / \partial r_1^3)_0 - (\partial^3 P_1 / \partial r_2^3)_0] = 16 D/\text{\AA}^3$ $[(\partial^3 P_1 \pm \partial r_1 \partial r_2^2)_0 - (\partial^3 P_1 / \partial r_1^2 \partial r_2)_0] = -9 D/\text{\AA}^3$. Необходимо отметить, что этот выбор не является строгим и не исключено, что истинным является другой набор параметров.

Таблица 3

Производные дипольного момента по естественным координатам

Параметр	Величина	Знаки $\langle P \rangle$ *	Единицы
$\left(\frac{\partial P_1}{\partial r_1}\right)_0 - \left(\frac{\partial P_1}{\partial r_2}\right)_0$	6.0 ± 0.12		$D/\text{Å}$
$\left(\frac{\partial^2 P_1}{\partial r_1^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 P_1}{\partial r_2^2}\right)_0$	-7.4 ± 0.9		$D/\text{Å}^2$
$\left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^3}\right)_0 - \left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_2^3}\right)_0$	16 ± 10	++	$D/\text{Å}^3$
	510 ± 10	+-	
	-3 ± 10	-+	
	490 ± 10	--	
$\left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1 \partial r_2^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^3 P_1}{\partial r_1^2 \partial r_2}\right)_0$	-9 ± 4	++	$D/\text{Å}^3$
	-170 ± 4	+-	
	-28 ± 4	-+	
	-190 ± 4	--	

* Первый знак относится к $\langle 00^03 | P | 00^00 \rangle$, второй к $\langle 20^01 | P | 00^00 \rangle$.

Например, если согласиться с выбором относительных знаков матричных элементов, полученных в работе [13], то придется предпочесть вторую группу производных.

Расчет статического дипольного момента молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Полученный в данной работе набор производных функций дипольного момента в естественных координатах позволяет рассчитать вероятности переходов симметрии Σ первого, второго и третьего порядков изотопозамещенных молекул двуокиси углерода.

В качестве примера рассчитаем величину статического дипольного момента молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Дипольный момент как функция колебательных квантовых чисел может быть записан следующим образом:

$$P = \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} P''_{11} - \frac{3K_{111}}{\omega_1} P'_1 - \frac{K_{113}}{\omega_3} P'_3\right) + (v_2 + 1) \left(\frac{1}{2} P''_{22} - \frac{K_{122}}{\omega_1} P'_1 - \frac{K_{223}}{\omega_3} P'_3\right) + \left(v_3 + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} P''_{33} - \frac{K_{133}}{\omega_1} P'_1 - \frac{3K_{333}}{\omega_3} P'_3\right). \quad (9)$$

Данная формула получена в приближении первого порядка теории возмущений. Коэффициенты формы, вычисленные по силовому полю IV работы [5] для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, следующие:

$$r_1 = 0.0268q_1 + 0.0409q_3, \quad r_2 = 0.0283q_1 - 0.0391q_3. \quad (10)$$

Используя (10) и данные табл. 3, находим: $P'_1 = -9.1 \cdot 10^{-3} D$; $P'_3 = = 0.48 D$; $P''_{11} = 0.6 \cdot 10^{-3} D$; $P''_{22} = 1.45 \cdot 10^{-3} D$; $P''_{33} = -1.05 \cdot 10^{-3} D$.

Подстановка в (8) значений производных по нормальным координатам и постоянных ангармоничности, взятых из работы [5], приводит к следующему выражению для статического дипольного момента молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$:

$$P_{[D]} = -1.7 \cdot 10^{-3} \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - 1.11 \cdot 10^{-3} (v_2 + 1) + 2.59 \cdot 10^{-3} \left(v_3 + \frac{1}{2}\right).$$

Для нижнего колебательного состояния получаем величину $P = -0.6 \cdot 10^{-3} D$.

Литература

- [1] Р. Ахмеджанов, М. О. Буланин. *Опт. и спектр.*, 44, 81, 1973.
- [2] Т. Д. Коломийцова, Д. Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, 44, 245, 1978.
- [3] R. A. Toth, R. H. Hunt, E. K. Plyler. *J. Mol. Spectr.*, 38, 107, 1971.
- [4] H. D. Downing, R. H. Hunt. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 13, 311, 1973.
- [5] I. Suzuki. *J. Mol. Spectr.*, 25, 479, 1968.
- [6] C. Secram, A. Barbe, P. Jouwe. *J. Mol. Spectr.*, 45, 1, 1973.
- [7] K. G. Brown, W. V. Person. *J. Chem. Phys.*, 65, 2367, 1976.
- [8] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, т. II. Гостехиздат, М.—Л., 1949.
- [9] A. Foord, D. H. Whiffen. *Mol. Phys.*, 26, 959, 1973.
- [10] Т. Д. Коломийцова, Д. Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, 38, 51, 1975.
- [11] T. H. Tipping, J. F. Ogilvie. *J. Mol. Struct.*, 35, 1, 1976.
- [12] R. A. Toth, R. H. Hunt, E. K. Plyler. *J. Mol. Spectr.*, 23, 74, 1969.
- [13] H. D. Downing, B. J. Krohn, R. H. Hunt. *J. Mol. Spectr.*, 55, 66, 1975.

Поступило в Редакцию 21 февраля 1978 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины