

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ LiOH

Н. Ф. Степанов и А. В. Немухин

При теоретическом расчете частот колебаний многоатомной молекулы на первом этапе решения задачи проводится вычисление поверхности потенциальной энергии молекулы вблизи равновесной геометрической конфигурации ядер. Затем с найденной поверхностью определяются силовые постоянные и решением прямой колебательной задачи рассчитываются частоты. При использовании простейшего гармонического приближения для ядерного уравнения наибольшую трудность представляет первая стадия, а именно расчет потенциальной поверхности.

В настоящей работе для вычисления поверхности потенциальной энергии молекулы LiOH использован метод двухатомных фрагментов в молекулах (ДФМ). Метод ДФМ [1] позволяет рассчитывать значения энергии молекулы на основе экспериментальной или теоретической информации об энергиях всевозможных одно- и двухатомных составляющих фрагментов. В том случае, когда для некоторых геометрических конфигураций ядер известны результаты более трудоемких неэмпирических квантовомеханических расчетов, то за счет подбора параметров метод ДФМ можно приспособить как средство интерполяции потенциальной энергии по имеющимся в распоряжении точкам.

Основной целью данной работы является выяснение того, насколько чувствительными оказываются рассчитываемые основные частоты колебаний к параметрам метода ДФМ. Конкретные вычисления проведены для двух вариантов приближений для молекулы LiOH, которая была выбрана для исследования по следующим причинам. Для расчета потенциальной поверхности основного электронного состояния этой молекулы в рамках ион-ковалентной модели требуются потенциальные кривые определенных электронных состояний двухатомных фрагментов ($^2\Sigma^+$ для LiH^+ , $^1\Pi$ и $^1\Sigma^+$ для OH^- , $^2\Pi$ для OH , $^3\Sigma^+$ для LiH , $^2\Sigma^+$ и двух $^2\Pi$ для LiO), для которых известны результаты современных квантовомеханических расчетов. Для этой молекулы также известны результаты расчетов методом Хартри—Фока в некоторых точках на потенциальной поверхности основного состояния [2]. Кроме того, молекула LiOH представляет определенный интерес в связи с проблемами строения нежестких молекул, так как для нее характерно наличие невысокого барьера вращения лития вокруг фрагмента OH.

Первый вариант расчета (ДФМ-I) выполнен с неизменными потенциальными кривыми двухатомных составляющих, т. е. с теми, которые получены в результате квантовомеханических вычислений для изолированных двухатомных молекул, и при выборе характерных параметров метода ДФМ (так называемых параметров смешивания двухатомных состояний одинаковой симметрии) так, чтобы правильно воспроизводился барьер энергии (0.04 ат. ед.) [2] при переходе от линейной к прямоугольной геометрической конфигурации молекулы. Во втором случае (ДФМ-II) были изменены параметры потенциальных кривых $A^2\Sigma^+$ состояния LiO и $X^1\Sigma^+$ состояния OH^- так, чтобы рассчитываемые методом ДФМ сечения потенциальной поверхности LiOH, соответствующие линейной геометрической конфигурации, наилучшим образом согласовывались с результатами работы [2]. Параметры смешивания приближения ДФМ-II выбраны так, чтобы воспроизводилась разность энергий молекулы LiOH в точках на поверхности, соответствующих значениям валентного угла 180 и 160°.

В обоих случаях минимуму полной энергии отвечает линейная геометрическая конфигурация LiOH. В варианте ДФМ-I равновесные значения длин связей LiO и OH составляют 3.02 и 1.78 ат. ед., в варианте ДФМ-II соответствующие величины равны 3.02 и 1.81 ат. ед.

Силовые постоянные для обоих вариантов потенциальной поверхности были определены методом наименьших квадратов при разложении потенциальной функции $V(q_1, q_2, \alpha)$ в ряд по естественным координатам

$$V(q_1, q_2, \alpha) = \frac{1}{2} k_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{22} q_2^2 + \frac{1}{2} k_{33} \alpha^2 + k_{12} q_1 q_2 + k_{13} q_1 \alpha + k_{23} q_2 \alpha, \quad (1)$$

где q_1 — изменение длины связи LiO, q_2 — изменение длины связи OH, α — изменение валентного угла. Была выделена область потенциальной поверхности, соответствующая значениям q_1, q_2 до ± 0.1 ат. ед. и α — до 0.18 рад. Поскольку в приближении ДФМ время расчета каждой точки поверхности $V(q_1, q_2, \alpha)$ незначительно, подбор параметров k_{ij} в разложении (1) можно проводить с достаточно большим числом точек. Найденные значения силовых постоянных для обоих вариантов поверхностей приведены в табл. 1 (энергии и расстояния выражены в атомных единицах, углы — в радианах).

Основные частоты колебаний определены при решении прямой колебательной задачи [3]. Частоты ν_1 и ν_2 относятся к валентным колебаниям (растяжениям связей) LiO и OH соответственно, а частота ν_3 — к дважды вырожденному деформационному колебанию (изменению валентного угла). Результаты расчетов представлены в табл. 2.

На основании приведенных данных можно сделать заключение, что изменение параметров приближения ДФМ, при котором в целом сохраняются основные черты потенциальной поверхности молекулы LiOH, способно приводить к изменениям в рассчитываемых

Т а б л и ц а 1
Силовые постоянные молекулы LiOH

	k_{11}	k_{22}	k_{33}	k_{12}	k_{13}	k_{23}
ДФМ-I	0.1391	0.6089	0.0918	0.0009	-0.0020	-0.0088
ДФМ-II	0.2040	0.7541	0.0429	0.0008	0.0104	-0.0173

ваемых частотах колебаний до 400 см^{-1} . Поскольку такие изменения достаточно заметны, то в принципе в качестве дополнительных величин, позволяющих определять параметры приближения ДФМ, можно использовать экспериментальные значения частот колебаний.

На этом же примере легко оценить влияние недиагональных силовых постоянных на рассчитываемую частоту деформационного колебания. В рамках варианта ДФМ-II расчет частоты ν_3 с использованием только одномерного сечения потенциальной поверхности по переменной α приводит к значению 652 см^{-1} , т. е. отличающемуся на 8% от полученного при более точном подходе.

Надежное предсказание частот колебаний молекулы LiOH не является целью настоящей работы. Поэтому ограничимся только комментарием рассчитанных значений. Ясно, что полученная в варианте ДФМ-II частота деформационного колебания намного ближе к действительности, поскольку в варианте ДФМ-I подбор параметров проводился так, чтобы воспроизвести черты потенциальной поверхности при больших (до 90°) изменениях

Т а б л и ц а 2
Основные частоты колебаний молекулы LiOH (в см^{-1})

	ν_1	ν_2	ν_3
ДФМ-I	823	4128	965
ДФМ-II	1064	4593	604

валентного угла. Напротив, частоты валентных колебаний в варианте ДФМ-II, по-видимому, сильно завышены. Это является следствием того, что подбор параметров в этом случае проводился до воспроизведения результатов расчета потенциальной поверхности методом Хартри—Фока, для которого характерна переоценка кривизны потенциалов, соответствующих растяжениям связей. Найденная же в варианте ДФМ-I частота ν_1 хорошо согласуется с экспериментальными и теоретическими оценками частот валентных колебаний LiO в соединениях окислов лития [4]. Частота валентного колебания OH завышена по сравнению с экспериментальными оценками для гидроокисей щелочных металлов (3600 см^{-1}) [5] даже в варианте ДФМ-I. Это является результатом использования данных хартри-фовского расчета для потенциала состояния $^1\Sigma^+$ фрагмента OH $^-$, который в основном определяет поведение сечения поверхности по координате q_2 вблизи области равновесия молекулы LiOH.

Литература

- [1] J. C. Tully. J. Chem. Phys., **58**, 1396, 1973.
- [2] R. J. Buenker, S. D. Peygimhoff. J. Chem. Phys., **45**, 3682, 1966.
- [3] Г. С. Коптев, Ю. А. Пентин. Расчет колебаний молекул. МГУ, М., 1977.
- [4] D. T. Grow, R. M. Pitzer. J. Chem. Phys., **67**, 4019, 1977.
- [5] N. Acquista, S. Abramowitz. J. Chem. Phys., **51**, 4911, 1969.

Поступило в Редакцию 6 июня 1978 г.

УДК 535.2 : 535.8 : 539.235

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОФРИРОВАННЫХ ПЛАНАРНЫХ ВОЛНОВОДОВ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА

А. И. Гудзенко, Л. Н. Дерюгин, Г. А. Погосов и В. Ф. Теричев

Базовым элементом интегральной оптики, позволяющим сделать ряд практических устройств, является гофрированный планарный волновод. В среднем инфракрасном (ИК) диапазоне такие устройства не исследовались, что объясняется спецификой материалов несущих слоев и подложек в этом диапазоне и неприменимостью к ним известной технологии изготовления гофра в волноводах видимого диапазона.

В связи с тем что период гофра должен быть сравним с длиной волны, а последняя в среднем ИК диапазоне значительно больше, чем в видимом, представляет интерес исследовать планарные структуры, гофр в которых выполнен механическим способом — скрапирования (процарапывания).