

РЕШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНЫХ XYZ-МОЛЕКУЛ. МОЛЕКУЛА ВОДЫ

Е. В. Ярославская, А. И. Скотников и Л. М. Свєрдлов

Сообщается о реализации на ЭВМ типа ЕС с операционной системой на языке ФОРТРАН-IV алгоритма решения обратной и прямой механических ангармонических спектроскопических задач для нелинейных XYZ молекул, использующего экспериментальную информацию по колебательно-вращательным спектрам n изотопов молекулы как C_{2v} , так и C_s симметрии ($n \leq 20$). Алгоритм в принципе не отличается от описанного одними из нас ранее. Обосновывается выбор алгоритма и методики обработки экспериментальных данных. Программа была применена для решения указанных задач для большого числа изотопов ряда молекул. Подробно рассматривается решение этих задач для молекулы воды. Достигнуто хорошее согласие вычисленных и известных из эксперимента для восьми изотопов молекулы значений спектроскопических величин. Прямая задача решена для 18 изотопов молекулы. При решении обратной и прямой задач учитывались резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона.

1. Затруднения в применении для решения ангармонических механических спектроскопических задач традиционных полуэмпирических методов, основанных на теории возмущений — малая область сходимости рядов, громоздкость расчетов и сложность учета резонансов, — заставляют искать новые пути решения, свободные от указанных недостатков. Одним из таких полуэмпирических методов обычно называют получивший в последнее время наибольшее развитие вариационный метод решения колебательно-вращательного уравнения Шредингера. Наиболее полный обзор этих идей применительно к трехатомным молекулам представлен работой [1]. Нужно заметить, однако, что имеющиеся в литературе расчеты колебательных спектров некоторых молекул вариационным методом воспроизводят экспериментальные значения спектроскопических величин с точностью порядка методов *ab initio*,¹ что на порядок меньше точности методов, основанных на теории возмущений,² и не является удовлетворительным для ряда задач, в частности, для интерпретации спектров. Кроме того, и у вариационного метода есть свои узкие места: необходимость хорошего нулевого приближения ангармонического силового поля, сильная зависимость решения от выбора опорных экспериментальных точек, большой базис волновых функций и др. Так что повышение точности расчета на порядок и учет колебательно-вращательного взаимодействия [7] могут существенно увеличить трудности расчетов вариационным методом. В свете вышеуказанного мы при решении ангармонической задачи опираемся на основанную на теории возмущений полуэмпирическую теорию колебательно-вращательного взаимодействия, обобщенную в работах Нильсена [8].

2. Ранее нами были получены ангармонические потенциальные функции ряда молекул, хорошо воспроизводящие известные из эксперимента значения

¹ Например, для H_2O метод *ab initio* применяли в работах [2, 3], вариационный метод — в [4-6]. В работе [3] достигнуто неплохое согласие с экспериментом для примерно половины известных из эксперимента частот колебательных спектров изотопов молекулы; воспроизводимость полученным силовым полем других частот не приводится.

² Нужно заметить, что и эти методы на два порядка отстают от технических возможностей.

колебательно-вращательных величин изотопов C_{2v} симметрии. В дальнейшем нами был реализован на ЭВМ алгоритм решения прямой задачи для нелинейных трехатомных молекул обоих видов симметрии. Оказалось, однако, что пригодные для C_{2v} изотопов потенциальные функции относительно хуже — по сравнению с C_{2v} изотопами — воспроизводят известные из эксперимента значения спектроскопических величин для изотопов C_s симметрии.³ Это обстоятельство, связанное, по-видимому в основном с недостатками используемой полуэмпирической теории колебательно-вращательного взаимодействия, заставило нас составить программу для приближенного решения обратной задачи по всей имеющейся экспериментальной спектроскопической информации как для C_{2v} , так и для C_s симметрии n изотопов молекулы ($n \leq 20$). Программа составлена на языке ФОРТРАН-IV применительно к машинам серии ЕС с операционной системой.

После решения обратной задачи решается прямая задача для заданного из $n=20$ числа изотопов молекулы.

3. Алгоритм решения механической ангармонической задачи для нелинейных трехатомных молекул обоих типов симметрии в принципе не отличается от соответствующего алгоритма для трехатомных молекул C_{2v} симметрии, описанного в [11], и потому здесь не повторяется. Заметим только, что в общем случае полная квартичная потенциальная функция содержит 6 квадратичных, 10 кубических и 15 квартичных силовых постоянных. В соответствии с алгоритмом они находятся последовательно; на каждом из этапов применяется метод наименьших квадратов с весами, равными единице.

4. Программа была применена для решения обратных и прямых задач для большого числа изотопов молекул H_2O , H_2S , H_2Se , NO_2 , SO_2 , O_3 , $NSCl$. Здесь мы подробно рассматриваем решение этих задач для молекулы воды для изотопов которой число экспериментальных данных возрастает теперь по сравнению с [12] примерно вдвое.

Обратная задача для молекулы воды решалась по имеющимся в литературе экспериментальным данным для пяти изотопов. Так, нулевые частоты ω_s и постоянные ангармоничности $x_{ss'}$ для $H_2^{16}O$ и $D_2^{16}O$ соответствуют нашей обработке эксперимента в работе [12]. Мы нашли неудовлетворительным набор ω_s и $x_{ss'}$ для HOD из работы [13],⁴ и потому обработали известные из эксперимента значения частот колебательного спектра для получения нового набора ω_s , $x_{ss'}$ и кубичной силовой постоянной в нормальных координатах k_{122} , ответственной за резонанс Ферми. Из анализа спектра HOD в предположении резонанса Ферми следует, что $|k_{122}| < 26.3 \text{ см}^{-1}$. Апробирование различных значений k_{122} приводит к наилучшему воспроизведению известных значений частот колебательного спектра HOD с $|k_{122}| = 26.2 \text{ см}^{-1}$ ($\sum (\nu_{\text{ввч.}} - \nu_{\text{эсп.}})^2 < 7 \text{ см}^{-1}$ для всех частот). При этом ω_1 и x_{11} разделены при помощи правила произведения для нулевых частот $H_2^{16}O$ и HOD . Аналогичная обработка с применением правил произведений была произведена для известных из эксперимента значений частот колебательных переходов и для молекул $H_2^{17}O$ и $H_2^{18}O$ [15-17]. При этом значение постоянной резонанса Дарлинга—Деннисона для $H_2^{18}O$ получается равным $|\eta| = 78.98 \text{ см}^{-1}$. Результаты обработки известных значений частот колебательных спектров для этих пяти изотопов представлены в табл. 1.

Использование экспериментаторами различных гамильтонианов при обработке экспериментальных данных затрудняет получение информации о постоянных колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{\alpha\alpha}$, соответствующих вращательным постоянным жесткого ротатора. Вращательные постоянные Уотсона и Кивельсон—Вильсона, наиболее часто определяемые экспериментаторами,

³ Этот аспект решения механической задачи неоднократно отмечался в литературе [9, 10] в виде указания на неоднозначность решения задачи и внутренней несогласованности применяемой теории колебательно-вращательного взаимодействия. Заметим, что первое есть в значительной степени следствие второго, и возникает как результат приближенности вычисления методами выравнивания (метод наименьших квадратов, последовательных приближений, Монте—Карло и др.) при использовании различной экспериментальной информации в качестве входных данных.

⁴ В работе [14] интерпретация частот колебательного спектра не соответствует оригиналу [13].

Таблица 1

Сравнение экспериментальных и вычисленных спектроскопических величин для некоторых изотопозамещенных молекулы воды (в ед. см⁻¹)

	H ₂ ¹⁶ O		H ₂ ¹⁸ O		H ₂ ¹⁷ O		D ₂ ¹⁶ O		H ¹⁶ OD	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
ω_1	3826.48	3828.86	3825.56	3824.18	3821.80	3820.05	2764.02	2764.67	2824.93	2823.88
ω_2	1652.14	1651.01	1647.065	1647.55	1643.83	1644.47	1206.73	1206.37	1446.06	1446.27
ω_3	3944.49	3943.93	3936.04	3935.48	3928.54	3927.98	2889.45	2889.04	3889.23	3889.34
x_{11}	-40.90	-41.57	-41.33	-41.30	-41.74	-41.07	-22.53	-23.16	-43.54	-44.05
x_{12}	-16.43	-16.51	-16.75	-16.44	-16.72	-16.38	-8.77	-8.69	-9.15	-8.70
x_{13}	-162.63	-162.96	-162.75	-162.55	-162.55	-162.19	-85.76	-84.65	-13.03	-12.18
x_{22}	-19.73	-19.14	-18.84	-19.09	-18.75	-19.05	-9.46	-9.94	-13.80	-13.53
x_{23}	-18.40	-18.92	-19.38	-18.99	-19.38	-19.06	-10.17	-9.03	-21.18	-23.09
x_{33}	-48.60	-48.58	-48.33	-48.18	-48.00	-47.83	-26.72	-27.73	-82.33	-83.44
γ		-80.46		-80.04		-79.68		-43.84		2.44
k_{122}		154.00		152.86		151.85		102.48	26.30	26.15

Таблица 2

Экспериментальные наборы постоянных колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{\alpha\alpha}$ для некоторых изотопозамещенных молекулы воды (в ед. см⁻¹)

	H ₂ ¹⁶ O			D ₂ ¹⁶ O		H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	H ¹⁶ OD
	[²⁰]	[¹³]	[³]	[¹³]	по данным работы [¹⁸]	по данным работы [¹⁷ , ¹⁹]		[¹³]
$b_1^{\alpha\alpha}$	0.8168	0.750	0.7495	0.246			0.8733	0.253
$b_2^{\alpha\alpha}$	-3.4957	-2.941	-2.8966	-1.161	-1.2160	-1.2159	-3.2162	-1.798
$b_3^{\alpha\alpha}$	1.1418	1.253	1.2656	0.593			1.5552	1.087
$b_1^{\beta\beta}$	0.2075	0.238	0.2456	0.0958			0.2003	0.199
$b_2^{\beta\beta}$	-0.1561	-0.160	-0.0282	-0.0823	-0.0660	-0.0667	-0.1640	-0.147
$b_3^{\beta\beta}$	0.1096	0.078	0.0774	0.0418			0.0733	0.0125
$b_1^{\gamma\gamma}$	0.1694	0.2018	0.1958	0.0768			0.1798	0.1098
$b_2^{\gamma\gamma}$	0.1387	0.1392	0.1720	0.0495	0.0543	0.0549	0.1507	0.0710
$b_3^{\gamma\gamma}$	0.1467	0.1445	0.1461	0.0538			0.1341	0.0884

содержат в себе поправки на центробежное искажение, и исключение их редко бывает возможным из-за отсутствия надлежащей экспериментальной информации по постоянным центробежного искажения. Можно надеяться, однако, что эти небольшие поправки на центробежные эффекты в значительной мере скомпенсируются при вычитании, и в пределах погрешности эксперимента и разных его обработок считать $(b_s^{\alpha\alpha})^{k-w} \simeq (b_s^{\alpha\alpha})^w \simeq (b_s^{\alpha\alpha})^{\text{эфф}}$. Для иллюстрации справедливости этого приближения мы приводим в табл. 2 значения $b_s^{\alpha\alpha}$ для D₂¹⁶O, полученные нами из вращательных постоянных Уотсона и Кивельсон—Вильсона, взятых из работы [18]. Там же приводятся $b_s^{\alpha\alpha}$ для H₂¹⁷O и H₂¹⁸O, полученные нами из вращательных постоянных Уотсона [17, 19].

В силу нелинейности квадратичной части обратной задачи нулевое приближение для гармонических силовых постоянных в точных естественных координатах взято из [12].

Имеется несколько наборов экспериментальных значений $b_s^{\alpha\alpha}$ для H₂¹⁶O и D₂¹⁶O. Вследствие невозможности априори отдать предпочтение одному из них обратная и прямые задачи решались для трех вариантов: 1) для H₂¹⁶O, D₂¹⁶O, HOD из [13], для H₂¹⁷O, H₂¹⁸O из табл. 2; 2) для H₂¹⁶O из [20], для D₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O из табл. 2; 3) для H₂¹⁶O из [3], для D₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O из табл. 2. По сумме квадратов невязок вычисленных и экспериментальных значений $b_s^{\alpha\alpha}$ и $\nu_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}$ вариант 3) оказался намного предпочтительнее первых двух. Однако и в этом варианте расчетное значение k_{122} для HOD равнялось $\simeq 110$ см⁻¹. В связи с этим заметим, что имеется значительное различие в экспериментальных значениях $b_s^{\alpha\alpha}$ для H₂¹⁶O разных авторов (в особенности $b_2^{\alpha\alpha}$, значения которых определяют величину k_{122}) и весьма слабая корреляция $b_s^{\alpha\alpha}$ по изотопозамещен-

Таблица 3

Сравнение наборов силовых постоянных в точных естественных координатах для молекулы воды (в ед. $f_{ij} - 10^5$ дн/см, $f_{ijk} - 10^{13}$ дн/см², $f_{ijkl} - 10^{21}$ дн/см³)

Постоянная	[12]	Данная работа	Постоянная	[12]	Данная работа
f_{11}	8.4449	8.4449	f_{1111}	17.5996	19.8930
f_{12}	-0.1244	-0.1170	f_{1112}	0.1929	-0.2642
f_{13}	0.1515	0.1763	f_{1113}	0.6103	0.0387
f_{33}	0.7576	0.7583	f_{1122}	0.0763	0.1483
f_{111}	-10.0683	-10.4601	f_{1123}	0.1774	0.5417
f_{112}	-0.0220	0.0495	f_{1133}	-0.4864	-0.0184
f_{113}	0.1610	0.1913	f_{1233}	-0.1112	-0.0991
f_{123}	-0.0311	-0.1333	f_{1333}	0.3228	0.1045
f_{133}	0.1157	-0.0568	f_{3333}	0.1368	0.0289
f_{333}	-0.2006	-0.1959			

Таблица 4

Вычисленные значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия $b_s^{\alpha\alpha}$ некоторых изотопозамещенных молекулы воды (в ед. см⁻¹), отвечающих третьему варианту выбора $b_s^{\alpha\alpha}$ в качестве входных данных

	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ ¹⁶ O	H ¹⁶ OD
b_1^{xx}	0.8074	0.8083	0.8099	0.2712	0.3542
b_2^{xx}	-2.9224	-2.9004	-2.8808	-1.1647	-1.9088
b_3^{xx}	1.4205	1.4022	1.3861	0.6172	1.1893
b_{yy}^1	0.2230	0.2202	0.2177	0.0956	0.1931
b_{yy}^2	-0.0335	-0.0323	-0.0313	0.0188	-0.0853
b_{yy}^3	0.0622	0.0633	0.0642	0.0161	-0.0037
b_z^{zz}	0.1939	0.1933	0.1927	0.0732	0.1152
b_z^{zz}	0.1536	0.1525	0.1515	0.0597	0.0875
b_s^{zz}	0.1636	0.1632	0.1629	0.0606	0.0854

Таблица 5

Кубичные и квартичные силовые постоянные в нормальных координатах некоторых изотопозамещенных молекулы воды (в ед. см⁻¹)

$ss's''$, $ss's''s'''$	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O	D ₂ ¹⁶ O	H ¹⁶ OD
111	-320.7667	-320.0393	-319.3922	-197.7922	-285.6431
112	-53.4057	-55.1431	-57.6761	-13.8944	-64.1311
113	0	0	0	0	-52.3017
122	154.0018	152.8614	151.8466	102.4783	26.1472
123	0	0	0	0	-105.3318
133	-982.8493	-979.6979	-976.9082	-616.3363	-73.5141
222	78.1497	78.1151	78.0063	47.0055	63.3488
223	0	0	0	0	-215.2901
233	-173.0102	-172.4449	-171.9387	-108.0222	-109.1453
333	0	0	0	0	459.5775
1111	40.0301	40.0228	40.0151	19.9854	43.9105
1112	-35.4244	-34.7172	-34.0931	-23.8361	4.8903
1113	0	0	0	0	13.5603
1122	-83.2546	-82.6848	-82.1775	-46.1831	-28.7541
1123	0	0	0	0	51.2589
1133	249.8651	248.8064	247.8706	134.0772	2.2189
1222	-53.1507	-53.1421	-53.1497	-26.2830	-16.6363
1223	0	0	0	0	-2.2131
1233	86.4723	86.4527	86.4315	43.1089	-56.7234
1333	0	0	0	0	-14.2033
2222	2.5834	2.5136	2.4519	1.8759	6.4229
2223	0	0	0	0	42.8272
2233	-105.7239	-105.3301	-104.9809	-56.1705	-143.2082
2333	0	0	0	0	-20.9116
3333	44.6571	44.4939	44.3487	23.6681	83.4191

Таблица 6

Сравнение экспериментальных и вычисленных частот колебательных переходов для некоторых изотопозамещенных молекулы воды (в ед. см⁻¹)

$\nu_1\nu_2\nu_3$	Опыт	Расчет	$\nu_1\nu_2\nu_3$	Опыт	Расчет
			$\text{H}_2\text{ }^{16}\text{O}$		
000	0	0	121	10328.85	10329.77
010	1594.75	1595.02	022	10523.00	10521.85
020	3151.64	3151.76	300	10599.70	10591.60
100	3657.05	3655.98	102	10868.80	10871.53
001	3755.93	3755.84	201	10613.12	10606.24
030	4666.79	4670.24	003	11032.35	11028.58
110	5234.98	5234.49	051	11248.40	11253.50
011	5331.27	5331.94	131	11813.44	11812.81
040	6136.40	6150.38	032	12012.00	12003.11
120	6775.10	6774.73	211	12151.22	12148.71
021	6871.51	6869.76	112	12407.65	12414.40
200	7201.40	7198.82	013	12565.01	12567.45
101	7249.81	7248.86	221	13652.65	13652.89
002	7445.07	7444.54	301	13830.92	13810.40
130	8273.98	8276.68	103	14318.77	14318.26
031	8373.60	8369.31	311	15347.91	15335.30
210	8761.50	8760.21	113	15832.47	15841.68
111	8807.05	8808.45	321	16821.61	16821.90
012	9000.10	9002.31	401	16899.01	16851.46
041	9833.50	9830.53	203	17495.49	17483.69
			$\text{D}_2\text{ }^{16}\text{O}$		
010	1591.32	1591.66	010	1178.38	1177.63
020	3144.96	3145.13	100	2671.69	2671.67
100	3653.15	3652.07	001	2788.02	2786.75
001	3748.32	3748.34	011	3956.21	3955.34
110	5227.75	5227.29	021	5105.44	5104.07
011	5320.26	5321.01	200	5291.60	5288.64
101	7238.72	7237.87	101	5373.98	5373.77
			210	6452.00	6448.85
010	1588.28	1588.66	111	6533.37	6533.67
020	3139.05	3139.22	300	7853.00	7863.75
100	3649.68	3648.62	201	7899.70	7895.16
001	3741.57	3741.70			
110	5221.24	5220.90	H^{16}OD		
011	5310.46	5311.30	010	1403.30	1403.30
200	7185.90	7183.94	100	2723.66	2722.35
101	7228.70	7228.12	020	2782.16	2782.52
			001	3707.47	3704.81
010	955.5	993.7	110	4100.05	4101.23
001	2370 ± 5	2365	030	4145.59	4147.41
011	3358 *	3352	011	5089.59	5085.02
101	4537 *	4545	200	5363.59	5359.62
			101	6415.64	6411.54
010	1324	1332	021	6452.05	6444.58
001	3720 ± 10	3717	012	8611.22	8599.90
			001	2735	2736

* Q-ветвь.

ным. Вследствие такой значительной⁵ неопределенности в значениях b_s^{xx} [12], мы сочли возможным при решении обратной задачи фиксировать надежно определенное из колебательного эксперимента значение $|k_{122}| = 26.2$ см⁻¹ для НОД. Результаты решения обратной и прямых задач, соответствующих третьему варианту выбора b_s^{xx} с фиксированным значением k_{122} для НОД в качестве входных данных, представлены в табл. 1,3—6. Следует отметить, что по сравнению с [12] резонансы Ферми и Дарлинг—Денисона учитывались теперь и при расчете ангармонических силовых постоянных. Прямая задача решена для 18 изотопов воды (H, D, T, ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O).

⁵ Как показывает расчет, изменение расчетных значений k_{122} на два порядка превышает изменение во входных значениях b_s^{xx} .

Как видно из таблиц, расчетные значения спектроскопических величин хорошо согласуются с их экспериментальными значениями.

Литература

- [1] G. D. Garney, L. L. Sprandel, C. W. Kern. *Adv. Chem. Phys.*, **37**, 305, 1978.
- [2] W. C. Ermler, B. I. Krohn. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1360, 1977.
- [3] P. Hennig, W. P. Kraemer, G. H. F. Dierscen, G. Streu. *Teor. Chim. Acta (Berl.)*, **47**, 233, 1977.
- [4] А. С. Махнев, Н. Ф. Степанов, Ю. Н. Панченко, М. Е. Никон, В. К. Матвеев. *Вестн. МГУ, сер. 2. «Химия»*, **19**, 16, 1978.
- [5] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. *Опт. и спектр.*, **36**, 475, 1974.
- [6] G. D. Carney, L. A. Curtis, S. R. Landhoff. *J. Mol. Spectr.*, **61**, 371, 1976.
- [7] Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский. *Опт. и спектр.*, **41**, 545, 1976; Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский, Г. В. Ховрин. *Опт. и спектр.*, **42**, 856, 1977.
- [8] H. H. Nielsen. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 90, 1951; *Handbuh der Physik*, ed. by S. Flugge, Springer-Verlag, vol. 38, 1958.
- [9] G. Speirs, V. Spirko. *J. Mol. Spectr.*, **56**, 104, 1975.
- [10] В. Г. Блинкова. *Изв. вузов, физика*, **25**, 11, 1974.
- [11] А. И. Скотников, Л. М. Свердлов. *Опт. и спектр.*, **40**, 68, 1976.
- [12] А. И. Скотников, Л. М. Свердлов. *Опт. и спектр.*, **45**, 480, 1978.
- [13] W. S. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyler. *J. Chem. Phys.*, **24**, 1139, 1956; **27**, 1301, 1302, 1953.
- [14] D. F. Smith, J. Overend. *Spectrochim. Acta*, **28A**, 471, 1972.
- [15] R. A. Toth, J. S. Margolis. *J. Mol. Spectr.*, **57**, 236, 1975.
- [16] R. A. Toth, J. M. Flaud, C. Camy-Peyret. *J. Mol. Spectr.*, **67**, 185, 206, 1977.
- [17] J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, R. A. Toth. *J. Mol. Spectr.*, **68**, 280, 1977.
- [18] G. Steenbeckeliers, J. Bellet. *J. Mol. Spectr.*, **45**, 10, 1973.
- [19] J. W. Johns, A. R. McKellar. *Can. J. Phys.*, **56**, 737, 1978.
- [20] R. T. Hall, I. M. Dowling. *J. Chem. Phys.*, **47**, 2454, 1967.
- [21] P. A. Staats, H. W. Morgan, J. H. Goldstein. *J. Chem. Phys.*, **24**, 916, 1956.

Поступило в Редакцию 25 августа 1980 г.