

УДК 543.432

ИЗУЧЕНИЕ ВКЛАДА МЕХАНИЧЕСКОЙ АНГАРМОНИЧНОСТИ В ИНТЕНСИВНОСТЬ ОБЕРТОНОВ И СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ В ИК СПЕКТРАХ НА ПРИМЕРЕ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ H₂O, CO₂ И HCN

Л. А. ГРИБОВ, Т. Т. МЕРЗЛЯК, Г. Ф. ЛОЗЕНКО

(Кафедра физики)

Несмотря на то, что техника расчета интенсивностей обертонов и составных частот в ИК спектрах известна уже давно [1], подобные расчеты почти не встречаются в литературе. Последнее связано прежде всего с отсутствием данных о параметрах электрооптической ангармоничности. Распределение интенсивностей обертонов и составных частот в ИК спектрах также мало изучено, поэтому мы не располагаем ни теоретическими, ни экспериментальными данными о нем. Вместе с тем в последнее время появилась возможность проводить расчеты ИК спектров молекул в ангармоническом приближении для достаточно сложных многоатомных систем [5]. Кроме того, накоплен значительный материал по расчету интенсивностей ИК спектров и электрооптических параметров в гармоническом приближении [3]. В связи с этим представляет интерес проследить за тем вкладом в интенсивность обертонов и составных частот, который дает учет механической ангармоничности, т. е. учет отличий волновых функций колебаний от гармонических. Этому и посвящено настоящее исследование.

В колебательной ангармонической задаче уравнение Шредингера решалось прямым вариационным методом в базисе естественных колебательных координат [2, 7] с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n \left[\frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{1}{4} S_p \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right) \right] \times \\ \times \tau_{ij}(q) \left[\frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{1}{4} S_p \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_j} \right) \right] + U(q). \quad (1)$$

где T — матрица кинематических коэффициентов; τ_{ij} — элементы этой матрицы, зависящие в ангармонической задаче от колебательных координат q_i ; $U(q)$ — потенциальная функция рассматриваемой системы.

Квадрат модуля матричного элемента дипольного момента перехода может быть вычислен следующим образом:

$$|\langle \Psi^A | \bar{\mu} | \Psi^B \rangle|^2 =$$

$$= \left| \left\langle \sum_k c_k^A \varphi_k | \bar{\mu} \left| \sum_n c_n^B \varphi_n \right. \right\rangle \right|^2 \\ = \left| \sum_{k,n} c_k^A c_n^B \langle \varphi_k | \bar{\mu} | \varphi_n \rangle \right|^2. \quad (2)$$

В этом выражении Ψ^A , Ψ^B — ангармонические волновые функции начального A и конечного B состояний; φ_k и φ_n — гармонические базисные волновые функции.

В настоящих расчетах было использовано приближение, а именно в выражении (2) члены вида

$$\sum_{i,j,k,n} c_i^A c_j^A c_k^B c_n^B \langle \varphi_i | \bar{\mu} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_k | \bar{\mu} | \varphi_n \rangle$$

не принимались во внимание и оно принимает форму

$$\left| \langle \Psi^A | \bar{\mu} | \Psi^B \rangle \right|^2 = \\ = \sum_{k,n} (c_k^A c_n^B)^2 \left| \langle \varphi_k | \bar{\mu} | \varphi_n \rangle \right|^2. \quad (3)$$

где $|\langle \varphi_k | \bar{\mu} | \varphi_n \rangle|^2$ — квадрат модуля матричного элемента дипольного момента гармонического перехода. Полагалось также, что дипольный момент молекулы $\bar{\mu}$ линейно зависит от колебательных координат. Таким образом, ангармонические вклады в интенсивности колебательных переходов получаются только за счет «перепутывания» ангармонических волновых функций. Электрооптический ангармонизм при этом не учитывается.

Предварительно была решена механическая ангармоническая задача. Интенсивности полос основных переходов были найдены на основе решения электрооптической задачи в гармоническом приближении с электрооптическими параметрами, взятыми из литературы [1, 4, 6]. Ангармоническая задача решалась с базисом до 130 функций. Расчет проводился на ЭВМ «Минск-32».

Молекула H₂O. Как видно из таблицы, учет только механической ангармоничности при расчете ИК спектра молекулы воды приводит в отдельных случаях к заметно отличающимся от нуля интенсивностям обертонов и составных частот, поэтому иногда данные интенсивности ока-

ываются соизмеримыми с интенсивностями полос основных переходов. Так, интенсивность составного перехода $\nu_{\text{OH}^-} + \nu_{\text{OH}^+}$ (7250 см^{-1}) только в 2,5 раза меньше интенсивности основного колебания ν_{OH^+} . Для объяснения этого факта обратимся к волновой функции колебания $\nu_{\text{OH}^-} + \nu_{\text{OH}^+}$. Разложение ангармонической волновой функции $\psi(1^-, 1^+, 0)$ в ряд по базисным гармоническим волновым функциям имеет вид

$$\begin{aligned} \psi(1^-, 1^+, 0) = & 0,81\varphi(1, 1, 0) + 0,28\varphi(1, 0, 0) + \\ & + 0,42\varphi(1, 2, 0) + 0,15\varphi(1, 3, 0) - 0,14\psi \times \\ & \times (3, 0, 0) - 0,09\varphi(3, 2, 0) - 0,08\varphi(1, 4, 0) + \\ & + 0,07\varphi(3, 1, 0) - 0,07\varphi(1, 1, 1) - 0,07\varphi \times \\ & \times (1, 0, 2) + 0,06\varphi(3, 3, 0) - 0,06\varphi(1, 0, 1) + \\ & + 0,05\varphi(1, 2, 1), \quad (4) \end{aligned}$$

где $\psi(1^-, 1^+, 0)$ — ангармоническая волновая функция колебания, основной вклад в которую вносит гармоническое колебание

$\nu_{\text{OH}^-} + \nu_{\text{OH}^+}$; $\varphi(1, 1, 0)$ — гармоническая волновая функция колебания $\nu_{\text{OH}^-} + \nu_{\text{OH}^+}$ и т. д.

Как видно из выражения (4), ангармоническая волновая функция колебания $\nu_{\text{OH}^-} + \nu_{\text{OH}^+}$ включает волновую функцию основного тона колебания ν_{OH^-} , интенсивность которого, вычисленная в гармоническом приближении, составляет 1,20 $(D/\text{Å})^2$. Заметьте отклонение от нуля интенсивности составных частот $\nu_{\text{OH}^+} + \nu_{\text{НОН}}$, $\nu_{\text{OH}^-} - \nu_{\text{НОН}}$ и второго обертона симметричного валентного колебания $2\nu_{\text{OH}^+}$ (табл.). Анализ разложений ангармонических волновых функций в ряд по базисным гармоническим волновым функциям показывает, что и в этом случае ангармонические волновые функции включают волновые функции основных переходов. Так, ангармоническая волновая функция составного колебания $\nu_{\text{OH}^+} + \nu_{\text{НОН}}$ (5235 см^{-1}) вклю-

Некоторые экспериментальные и вычисленные в ангармоническом приближении частоты и интенсивности колебаний молекул H_2O , CO_2 и HCN

Индекс уровня*	$\nu_{\text{эксп.}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{расч.}} \text{ см}^{-1}$	$A_{\text{эксп.}} (D/\text{Å})^2$	$A_{\text{расч.}} (D/\text{Å})^2$
H_2O				
$\text{OH}^- \text{ OH}^+ \quad 2$				
0 0 1	1594	1594	1,18	1,082
0 1 0	3657	3657	0,252	0,184
1 0 0	3756	3756	1,181	1,065
0 1 1	5235	5235	—	0,044
1 0 1	5331	5331	—	0,006**
0 2 0	7201	7201	—	0,024
1 1 0	7250	7250	—	0,092
2 0 0	7445	7445	—	0,0
CO_2				
$\text{CO}^- \text{ CO}^+ \quad 2 \quad 2$				
0 1 0 0	1335	1329	0,0	0,0
1 0 0 0	2349	2341	15,51	14,192
0 0 1 0	667	665	1,15	0,979
1 1 0 0	3659	3687	—	1,287
0 1 1 0	1933	1994	—	0,033
0 0 2 1	2003	2009	—	0,006
HCN				
$\text{CH} \quad \text{CN} \quad \alpha \quad \alpha$				
0 0 1 0	712	731	1,170	1,155
0 1 0 0	2097	2095	0,0036	0,0028
1 0 0 0	3312	3307	1,3748	1,1796
1 0 1 0	4004	4039	—	0,0130
1 1 0 0	5393	5400	—	0,0408
2 0 0 0	6520	6540	—	0,0785
2 1 0 0	8586	8728	—	0,0020

* Индекс уровня характеризует колебание набором колебательных квантовых чисел, который приписывается данному ангармоническому колебанию с учетом максимального коэффициента в разложении ангармонической волновой функции в ряд по гармоническим базисным функциям.

** Приводятся вычисленные интенсивности колебаний, абсолютные значения которых больше 0,001 $(D/\text{Å})^2$.

чае волновую функцию основного колебания $\nu_{\text{НОН}}(0, 1, 7\phi(0, 0, 1))$, гармоническая интенсивность которой равна $1,14(D/A)^2$; ангармоническая волновая функция составного колебания $\nu_{\text{ОН}^-} + \nu_{\text{НСН}}(5331 \text{ см}^{-1})$ — волновую функцию основного колебания $\nu_{\text{ОН}^-}(0, 0, 7\phi(1, 0, 0))$; ангармоническая волновая функция второго обертона симметричного валентного колебания $2\nu_{\text{ОН}^+}(7201 \text{ см}^{-1})$ — волновую функцию основного тона симметричного колебания $\nu_{\text{ОН}^+}(0, 31\phi(0, 1, 0))$ с гармонической интенсивностью $0,251(D/A)^2$. По-видимому, этим объясняется заметное отличие от нуля интенсивностей составных частот и обертонов, получаемое при расчете. Следует отметить также, что расчетная интенсивность оказывается равной нулю в том случае, когда ангармоническая волновая функция соответствующего колебания не включает волновых функций ни одного из основных переходов, например интенсивность второго обертона антисимметричного валентного колебания $2\nu_{\text{ОН}^-}(445 \text{ см}^{-1})$.

Молекула CO_2 . В ИК спектре линейно симметричной молекулы CO_2 правилами отбора запрещено симметричное валентное колебание ν_{CO^+} . В связи с этим при расчете интенсивностей ИК спектра молекулы CO_2 в ангармоническом приближении нулевые интенсивности обертонов и составных частот имеют место не только при отсутствии в ангармонической волновой функции колебания гармонических волновых функций основных переходов, но и при включении в нее гармонической волновой функции запрещенного ν_{CO^+} колебания.

По данным расчета интенсивностей колебаний молекулы CO_2 (таблица), переход соответствующий составной частоте колебания $\nu_{\text{CO}^-} + \nu_{\text{CO}^+}(3687 \text{ см}^{-1})$, имеет интенсивность, значение которой выше, чем у интенсивности основного тона деформационного колебания ν_{OSO} . Анализ ангармонической волновой функции показывает, что в это колебание «замешана» вол-

новая функция высокоинтенсивного — $16,2(D/A)^2$ — антисимметричного валентного колебания $\nu_{\text{СО}^-}$.

Молекула HCN . Некоторые результаты расчета интенсивностей молекулы HCN , выполненного в ангармоническом приближении, приведены в таблице. Для колебания соответствующего составной частоте $\nu_{\text{СН}} + \nu_{\text{СН}}(5400 \text{ см}^{-1})$, полученная интенсивность соизмерима с интенсивностью основного колебания $\nu_{\text{СН}}$, а интенсивность второго обертона $2\nu_{\text{СН}}(6540 \text{ см}^{-1})$ более чем в 2 раза превышает ее. Ниже приводятся ангармонические волновые функции этих колебаний:

$$\psi(1, 1, 0, 0) = 0,9\phi(1, 1, 0, 0) + 0,27\phi \times \\ \times (1, 2, 0, 0) + 0,22\phi(2, 1, 0, 0) - 0,17\phi \times \\ \times (1, 0, 0, 0);$$

$$\psi(2, 0, 0, 0) = 0,83\phi(2, 0, 0, 0) + 0,39\phi \times \\ \times (3, 0, 0, 0) - 0,24\phi(1, 0, 0, 0) + 0,17\phi \times \\ \times (2, 1, 0, 0) + 0,11\phi((4, 0, 0, 0) - 0,10\phi \times \\ \times (1, 1, 0, 0).$$

В обоих случаях ангармонические волновые функции включают волновую функцию основного перехода $\nu_{\text{СН}}$ с интенсивностью $1,38(D/A)^2$.

Таким образом, анализ интенсивностей ИК спектров для составных частот и обертонов, проведенный с учетом только механической ангармоничности, показал, что «перепутывание» волновых функций приводит к перераспределению интенсивностей основных переходов между всеми возможными колебательными переходами. Интенсивности полос обертонов и составных частот заметно отличаются от нуля, если ангармонические волновые функции соответствующих колебаний включают волновые функции одного из основных переходов. Вклад механической ангармоничности в расчет интенсивностей обертонов и составных частот не только отличается от нуля, но в ряде случаев он приводит к интенсивностям, соизмеримым с интенсивностями полос основных переходов или превосходящим их.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Грибов Л. А. Решение задачи об ангармонических колебаниях и колебаниях большой амплитуды многоатомных молекул в точных естественных колебательных координатах. — Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, № 5, с. 842—845.
3. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Таблицы параметров для расчета колебательных спектров многоатомных молекул. Вып. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1979.
4. Грибов Л. А., Смир-

- нов В. Н. Интенсивности в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул. — Успехи физич. наук, 1961, т. 75, № 3, с. 528—567.
5. Павлючко А. И., Грибов Л. А. Программы для расчета ангармонических колебаний многоатомных молекул. — Рукоп. депон. в ВИНТИ, 1981, № 2495—81 деп.
6. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
7. Suzuki J. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, vol. 44, N 12, p. 3277—3287.

Статья поступила 11 ноября 1981 г.