

ИССЛЕДОВАНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАЛЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ

М. Р. РАСОВСКИЙ, И. В. РЫБАЛЬЧЕНКО, Г. В. ХОВРИН

(Кафедра физики)

В статье рассматривается возможность использования метода адиабатического разделения «медленных» (деформационных) и «быстрых» (валентных) колебаний для точных расчетов кубических и квартичных силовых постоянных некоторых нелинейных трехатомных молекул. Результаты расчетов очень хорошо согласуются с полученными ранее и отличаются от них большей точностью.

Учет ангармоничности колебаний в многоатомных молекулах традиционно осуществляется на основе теории возмущений. Такой подход позволил получить хорошо известное выражение для колебательных энергетических уровней

$$E(n) = \sum_r \omega_r \left(n_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_{t \geq r} \sum_r x_{rt} \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \times \left(n_r + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (1)$$

С помощью теории возмущений можно получить выражения, связывающие коэффициенты ангармоничности x (последние берутся из экспериментальных спектроскопических данных) с ангармоническими силовыми постоянными, которые определяют форму потенциальной поверхности для рассматриваемой молекулы. Указанным способом были найдены кубические и квартичные силовые постоянные для многих молекул, однако их зна-

чения для одних и тех же молекул у разных авторов нередко различные. Это связано с тем, что в основе традиционного подхода, который базируется на применении нормальных координат в приближении малых колебаний, при больших отклонениях от равновесия ряды теории возмущений сходятся плохо.

В последние годы внимание исследователей привлекает другой подход к проблеме ангармоничности [1—3], основанный на так называемой модели локальных мод, а также на том, что в ряде молекул частоты валентных колебаний, отвечающих растяжению связей, значительно превосходят частоты деформационных колебаний, при которых периодически меняются углы между связями. Это позволяет рассматривать названные виды колебаний отдельно, причем ангармоничность «быстрых» валентных колебаний предлагается ввести с самого начала путем подбора подходящего ангармонического модельного потенциала (чаще всего потенциала Морзе), тогда

как деформационное колебание с относительно низкой частотой полагается гармоническим и учитывается традиционным методом. При детальном исследовании взаимодействия двух названных типов колебаний [3] было установлено, что во многих случаях возможно и правомерно адиабатическое разделение «быстрых» и «медленных» колебаний в многоатомных молекулах. На основе такого подхода разработана простая и довольно эффективная методика расчета коэффициентов ангармоничности χ для малых многоатомных молекул и на примере нелинейных трехатомных молекул показано хорошее согласие найденных коэффициентов ангармоничности с соответствующими экспериментальными данными.

Нам представляется, однако, что не менее важной является задача надежного вычисления ангармонических силовых постоянных для многоатомных молекул, особенно тех постоянных, которые отвечают взаимодействию валентных и деформационных координат между собой. Как известно, вычисление ангармонических силовых постоянных методами квантовой химии представляет большие трудности даже в случае сравнительно простых молекул; между тем знание кубических и квартичных силовых постоянных необходимо при отыскании таких важных характеристик молекулы, как постоянные колебательно-вращательного взаимодействия, кориолисовы постоянные и др. Приводимые в литературе значения кубических и квартичных силовых постоянных

в естественных координатах обычно весьма неопределены, что, конечно, сильно затрудняет использование этих постоянных в дальнейших расчетах, например [4, 5].

В данной работе предпринята попытка применить метод адиабатического разделения колебаний, предложенный в [3], при расчете кубических и квартичных силовых постоянных для ряда малых многоатомных молекул на основе найденных спектроскопическими методами коэффициентов ангармоничности χ . При этом представляется возможным определить с хорошей степенью точности кубические силовые $f_{\text{га}}$ и квартичные $f_{\text{гга}}$ постоянные, которые не удается сколько-нибудь надежно вычислить при традиционном подходе.

Исходный гамильтониан в простейшем случае одной «быстрой» и одной «медленной» колебательной моды имеет вид [3]

$$H = \frac{1}{2} p_r g_{rr} p_r + D [1 - \exp \times (-a \Delta r)]^2 + \frac{1}{2} P_Q^2 + \frac{1}{2} \omega^2 \times (\Delta r) Q^2. \quad (2)$$

Здесь первые два слагаемые означают соответственно кинетическую и потенциальную энергии для валентной степени свободы r ; g_{rr} — соответствующий матричный элемент кинематической матрицы G ; Δr — валентная колебательная координата (разность между мгновенной и равновесной длиной связи). Потенциал взят в виде функции Морзе. Два последних слагаемых описывают вклад

нормального деформационного колебания, которое считается гармоническим, однако его частота зависит от валентной координаты Δr . Таким образом, гамильтониан [2] отвечает осциллятору Морзе, взаимодействующему с гармоническим осциллятором через зависимость гармонической частоты от координаты осциллятора Морзе. Адиабатическое приближение позволяет разделить эти два вида колебаний, и мы получаем, как показано в [3], два отдельных уравнения Шредингера: для «быстрых» (ангармонических) и «медленных» (гармонических) колебаний. При этом, как обычно в адиабатическом приближении, собственные функции и собственные значения «быстрой» задачи зависят от нормальной координаты как от параметра

$$\left\{ \frac{1}{2} p_r g_{rr} p_r + D [1 - \exp(-a\Delta r)]^2 + \frac{1}{2} Q^2 \omega^2(\Delta r) \right\} \Psi_{n_s}(r, Q) = \varepsilon_{n_s}(Q) \Psi_{n_s}(r, Q). \quad (3)$$

$$\left[\frac{1}{2} P_Q^2 + \varepsilon_{n_s}(Q) \right] \chi_{n_b}(Q) = E_{n_s, n_b} \chi_{n_b}(Q). \quad (4)$$

В результате решения задачи о колебаниях молекулы в адиабатическом приближении получим общую формулу для собственных значений энергии [3]

$$E_{n_s, n_b} = \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \Omega_e - x \left(n_s + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(n_b + \frac{1}{2} \right) \Omega_0 - x_{bs} \left(n_b + \frac{1}{2} \right) \times \left(n_s + \frac{1}{2} \right), \quad (5)$$

где x_{bs} — коэффициент ангармоничности, связывающий между собой «быстрые» и «медленные» колебания. Как показано в [3],

$$x_{bs} = \frac{\omega_s - \omega_b}{4D_s} C_{bs},$$

где ω_s и ω_b — соответственно «быстрая» и «медленная» частоты; D_s — энергия диссоциации для данной связи; C_{bs} — корректирующий фактор, обусловленный зависимостью гармонической частоты от валентной координаты и равный

$$C_{bs} = -\frac{3}{2a_s} \left(\frac{G'}{G} + \frac{F'}{F} \right) - \frac{1}{a_s^2} \left(\frac{G'F'}{GF} + \frac{G''}{2G} + \frac{F''}{2F} \right). \quad (7)$$

В выражении (7) G — матричный элемент кинематической матрицы, отвечающий деформационной координате φ ; G' и G'' — соответственно 1-я и 2-я производные от $G \equiv G_{\varphi\varphi}$ по угловой переменной;

$$F \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2} — \text{квадратичная си-}$$

ловая постоянная f_{aa} ;

$$F' \equiv \frac{\partial^3 V}{\partial \varphi^2 \partial r} — \text{кубичная силовая по-}$$

$$F'' \equiv \frac{\partial^4 V}{\partial \varphi^2 \partial r^2} — \text{квартичная силовая}$$

постоянная f_{rraa} .
Расчет производили для нелинейных трехатомных молекул H_2O , H_2S и H_2Se . При этом учитывали то обстоятельство, что при тяжелом центральном атоме нормальная деформационная мода практически эквивалентна колебанию естественной угловой координаты φ . Параметр

ры Морзе были взяты из работы [6] (для молекулы воды) либо рассчитаны нами (для двух других молекул). Значения нормальных частот, геометрия молекул, найденные из экспериментальных спектроскопических данных коэффициенты ангармоничности χ для перечисленных молекул заимствованы из [5].

Методика нашего расчета заключалась в следующем. Значения коэффициентов ангармоничности χ являлись «опорными» данными. В том случае, когда из-за слабого взаимного влияния «быстрых» и «медленных» колебаний величины χ_{12} и χ_{23} слегка различались между собой, в качестве «опорного» значения брали их среднее арифметическое. Аналогично мы поступали и с валентными частотами ω_1 и ω_3 .

Входящие в формулу (7) ангармонические кинематические коэффициенты G' и G'' вычислялись нами непосредственно, что позволило по известным значениям C_{bs} с помощью ЭВМ практически точно определить соответствующие значения ангармонических силовых коэффициентов F' и F'' (небольшая ошибка может возникнуть из-за некоторой неточности коэффициентов χ , а также из-за слабого взаимного искажения частот ω_1 и ω_3). Расчет, однако, показывает, что эта ошибка не превышает нескольких процентов.

Результаты расчета приведены в таблице. Найденные значения коэффициентов f_{raa} и f_{rraa} во-первых, значительно более точны, чем приводимые в

литературе, и, во-вторых, полностью согласуются с последними.

Ангармонические характеристики для ряда нелинейных трехатомных молекул

Молекула	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se
ω_b , см ⁻¹	3887,3	2727,7	2446,25
ω_e , см ⁻¹	1648,5	1214,5	1057,9
D_p , см ⁻¹	44507,6	32095,9	29473,8
χ_{12} , см ⁻¹	15,9	19,7	17,7
χ_{23} , см ⁻¹	20,3	21,1	20,2
$\chi_{ср}$, см ⁻¹	18,1	20,4	18,95
C_{bs}	0,504	0,95	0,863
$f_{raa} \frac{md}{\text{Å}^2}$	-0,14	-0,189	-0,10
$f_{raa} \frac{md}{\text{Å}^2}$ [5]	-0,2±0,1	-0,2±0,1	-0,2±0,1
$f_{rraa} \frac{md}{\text{Å}^2}$	-0,223	-2,274	-1,775
$f_{rraa} \frac{md}{\text{Å}^2}$ [5]	-2±1	-1,6±0,7	-1,8±0,6

ЛИТЕРАТУРА

1. Sage M. L., Jortner J.— Adv. Chem. Phys., 1981, vol. 47, p. 293.—
2. Child M. S., Halonen L.— Adv. Chem. Phys., 1984, vol. 62, p. 1.—
3. Currington T.— J. Chem. Phys., 1987, vol. 86, p. 2207.—
4. Kuchitsu K., Morino Y.— Bull. Chem. Japan, 1965, vol. 38, p. 805.—
5. Mills I. M.— Theoretical Chemistry, 1974, vol. 1, p. 110.—
6. Wallace R.— Chem. Phys., 1975, vol. 11, p. 189.

Статья поступила 10 марта 1989 г.

SUMMARY

The anharmonic force constants are very important characteristics of a molecule, but their any precise calculation is almost impossible today, especially for bending anharmonic force constants. The paper is devoted to a previously suggested method of the adiabatic division of "slow" (bending) and "fast" (stretching) vibrations. This method is applied to a precise calculation of cubic and quartic force constants of some bending triatomic molecules. The results of such calculation for the constants f_{raa} and f_{rraa} of the considered molecules agree very well with earlier results but are much more precise.