

Г.А. Онопенко, Е.С. Бехтерева, В.В. Мельников, Е.А. Синицын,
С.Н. Юрченко, О.Н. Улеников

Об изотопическом эффекте в XH_2 (C_{2v})-молекулах с произвольной величиной равновесного угла α_e : $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 25.01.2001 г.

Рассмотрены некоторые проявления эффекта изотопозамещения при понижении симметрии молекулы в трехатомных молекулах XH_2 (C_{2v}) с произвольной величиной равновесного угла α_e .

При решении самых различных практических задач молекулярной спектроскопии высокого разрешения весьма полезным оказывается знание связей (соотношений) между теми или иными спектроскопическими параметрами молекул. В свою очередь, среди множества таких возможных соотношений следует выделить изотопические соотношения, которые позволяют предсказывать спектроскопические свойства изотопозамещенных модификаций, исходя из свойств «материнской» молекулы.

В [1] были обобщены ранее известные сведения и развита теория изотопозамещения применительно к произвольным многоатомным молекулам. Однако, как оказалось, простые и удобные для дальнейшего использования изотопические соотношения в рамках развитой теории можно получить лишь в том случае, когда замещаются достаточно тяжелые ядра ($(m'_N - m_N)/m_N \ll 1$), или в ряде случаев, когда симметрия молекулы не изменяется после изотопозамещения. Для большого числа интересных со спектроскопической точки зрения молекул (это, в первую очередь, молекулы, содержащие атомы водорода) полученные в [1] результаты оказались в значительной степени неприменимыми.

В работах [2–5] отмеченная выше проблема была частично решена для молекул типа XH_2 (C_{2v}) на основе развитой ранее «расширенной» модели локальных мод [6]. Для изотопозамещения $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$ были получены многочисленные простые соотношения для различных спектроскопических параметров, которые показали высокую предсказательную способность при анализе реальных спектров высокого разрешения. Следует, однако, отметить, что существенным ограничением используемой в [2–5] модели было требование близости величины равновесного угла $2\alpha_e$ между X–H-связями к 90° .

В данной статье приводятся результаты аналогичного исследования с целью определения возможных изотопических соотношений для модели молекулы с произвольной величиной угла $2\alpha_e$. При этом будем полагать:

1) отношение масс атомов H и X достаточно мало и в пределе обращается в нуль;

2) в квадратичной части внутримолекулярной потенциальной функции взаимодействие между валентными и деформационными модами слабое ($f_{r\alpha}f_{rr}$ мало), что выполняется с хорошей точностью для известных молекул такого типа.

При выполнении этих условий нетрудно показать, что для XH_2 -молекулы справедливы следующие соотношения:

$$B_x^e = \frac{B^e}{2\sin^2 \alpha_e}, \quad B_z^e = \frac{B^e}{2\cos^2 \alpha_e}, \quad 2B_y^e = B^e; \quad (1)$$

$$\zeta_{13}^y = \zeta_{31}^y = 0, \quad \zeta_{23}^y = -\zeta_{32}^y = 1; \quad (2)$$

$$\frac{a_1^{xx}}{\sin^2 \alpha_e} = \frac{a_1^{zz}}{\cos^2 \alpha_e} = \frac{a_2^{xx}}{\cos \alpha_e \sin \alpha_e} = -\frac{a_2^{zz}}{\cos \alpha_e \sin \alpha_e} = \frac{a_2^{xz}}{\cos \alpha_e \sin \alpha_e} = -\frac{a_1^{yy}}{2}; \quad a_2^{yy} = 0, \quad (3)$$

где B_α^e – равновесные вращательные постоянные; $\zeta_{\lambda\mu}^\alpha$ и $a_\lambda^{\alpha\beta}$ – кориолисовы и колебательно-вращательные коэффициенты «материнской» молекулы (следует отметить, что соотношения (1)–(3) получены в предположении $m_H/m_X \ll 1$).

Если теперь воспользоваться соотношениями (1)–(3) в обычных формулах колебательно-вращательной теории, например [7, 8], то после ряда несложных преобразований можно получить следующие простые соотношения для «материнской» молекулы:

$$\alpha_1^x \sin^4 \alpha_e + \alpha_1^z \cos^4 \alpha_e = \alpha_1^y, \quad (4)$$

$$\alpha_3^x \sin^4 \alpha_e + \alpha_3^z \cos^4 \alpha_e = \alpha_1^y + \frac{2B_e^2}{\omega} \frac{1}{1-\theta^2}, \quad (5)$$

$$\alpha_3^y = \alpha_1^y - \frac{2B_e^2}{\omega} \frac{\theta^2}{1-\theta^2}, \quad (6)$$

$$\alpha_2^y = \frac{2B_e^2}{\omega} \frac{(3-\theta^2)\theta}{(1-\theta^2)}, \quad (7)$$

$$\alpha_2^x \sin^4 \alpha_e + \alpha_2^z \cos^4 \alpha_e = \frac{B_e^2}{\omega\theta} (\theta^2 - 2). \quad (8)$$

Здесь $\omega = (\omega_1 + \omega_3)/2$; θ – эмпирический параметр. В качестве иллюстрации корректности полученных формул (4)–(8) в табл. 1 приведены результаты расчетов на основе этих соотношений для молекулы H_2O , у которой равновесное значение угла $2\alpha_e$ составляет около $104,5^\circ$ [12] (т.е. значительно отличается от 90°). При этом в расчетах использовались следующие значения входящих в формулы (4)–(8) величин:

$$\omega = 3887,59 \text{ см}^{-1}; \theta = 0,4237;$$

$$B_e = \frac{\eta}{4\pi c m r_e^2} = 18,402 \text{ см}^{-1}.$$

Т а б л и ц а 1

Соотношения между колебательно-вращательными параметрами (4)–(8) для молекулы H_2O , см^{-1}

Выражение	Левая часть	Правая часть
(4)	0,191	0,173
(5)	0,208	0,211
(6)	0,139	0,135
(7)	-0,351	-0,374
(8)	0,149	0,127

Как видно из табл. 1, используемая модель дает достаточно корректный результат для «материнской» молекулы, что позволяет надеяться, что и для изотопозамещенных (дейтерированных) модификаций молекулы имеется возможность получить достаточно простые и корректные соотношения между спектроскопическими (в рассматриваемом нами случае – колебательно-вращательными $\alpha_{\lambda}^{\alpha\beta}$) параметрами.

Т а б л и ц а 2

Константы форм колебаний для молекулы HDO

$l'_{N\alpha\lambda}$	Значение	$l'_{N\alpha\lambda}$	Значение
l'_{1x2}	$\sqrt{2/3} \sin(\alpha_e + \chi)$	l'_{1x3}	$\cos(\alpha_e + \chi)$
l'_{1z3}	$-\sin(\alpha_e + \chi)$	l'_{1z2}	$-\sqrt{2/3} \cos(\alpha_e + \chi)$
l'_{2x2}	$\sqrt{1/3} \sin(\alpha_e - \chi)$	l'_{2x1}	$-\cos(\alpha_e - \chi)$
l'_{2z1}	$\sin(\alpha_e - \chi)$	l'_{2z2}	$\sqrt{1/3} \cos(\alpha_e - \chi)$

Рассмотрим здесь наиболее сложный случай изотопозамещения $\text{XH}_2 \rightarrow \text{XHD}$, при котором меняется симметрия молекулы. Если воспользоваться процедурой, описанной в [2–5], то можно показать, что в случае отличного от $\pi/2$ значения равновесного угла $2\alpha_e$ для замещенной молекулы XHD $l'_{N\alpha\lambda}$ коэффициенты имеют вид, приведенный в табл. 2, а для $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ - и $\alpha_{\lambda}^{\alpha\beta}$ - параметров

$$\zeta_{12}^{\prime y} = -\zeta_{21}^{\prime y} = \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad \zeta_{23}^{\prime y} = -\zeta_{32}^{\prime y} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}; \quad (9)$$

$$a_1^{\prime yy} = 2\sqrt{2I_e}, \quad a_1^{\prime zz} = \sqrt{2I_e}[1 + \cos 2(\alpha - \chi)]; \quad (10)$$

$$a_1^{\prime xx} = \sqrt{2I_e}[1 - \cos 2(\alpha - \chi)], \quad (11)$$

$$a_1^{\prime xz} = a_1^{\prime zx} = \sqrt{2I_e} \sin 2(\alpha - \chi);$$

$$a_2^{\prime xx} = -a_2^{\prime zz} = \frac{\sqrt{2I_e}}{\sqrt{3}}[\sin 2(\alpha + \chi) + \sin 2(\alpha - \chi)]; \quad (12)$$

$$a_2^{\prime xz} = a_2^{\prime zx} = -\frac{\sqrt{2I_e}}{\sqrt{3}}[\cos 2(\alpha + \chi) + \cos 2(\alpha - \chi)]; \quad (13)$$

$$a_3^{\prime xx} = \sqrt{I_e}[1 - \cos 2(\alpha + \chi)]; \quad (14)$$

$$a_3^{\prime xz} = a_3^{\prime zx} = -\sqrt{I_e} \sin 2(\alpha + \chi); \quad (15)$$

$$a_3^{\prime yy} = 2\sqrt{I_e}, \quad a_3^{\prime zz} = \sqrt{I_e}[1 + \cos 2(\alpha + \chi)], \quad (16)$$

где $\text{ctg} 2\chi = 3\text{ctg} 2\alpha_e$. В свою очередь, если соотношения (9)–(16) использовать в обычных формулах колебательно-вращательной теории [7, 8] и затем сравнить с соответствующими результатами (4)–(8) для «материнской» модификации, то можно получить следующие довольно простые изотопические соотношения:

$$\alpha_1^{\prime x} = -\frac{\sqrt{2}}{8}[(\alpha_1^x + \alpha_3^x)(1 - \eta)\eta - 8\alpha_1^y(1 - 3\eta^2) - (\alpha_1^z + \alpha_3^z)(1 + \eta)\eta]; \quad (17)$$

$$\alpha_1^{\prime y} = \frac{4\sqrt{2}}{9}\alpha_1^y - \frac{8\sqrt{2}B_e^2\theta^2}{9\omega(2 - 3\theta^2)},$$

$$\alpha_1^{\prime z} + 4\alpha_1^{\prime x} = 4\sqrt{2}\alpha_1^y(1 - 2\eta^2); \quad (18)$$

$$\alpha_2^{\prime x} = -\frac{\sqrt{3}}{2}\alpha_2^x\eta(1 - 2\eta) - \frac{\sqrt{3}B_e^2}{9\omega\theta}[7 + 18\eta - 19\eta^2 - \theta^2(3 + 9\eta - 6\eta^2)]; \quad (19)$$

$$\alpha_2^{\prime y} = \frac{8\sqrt{3}}{9}\frac{B_e^2\theta}{\omega}(8 - 12\theta^2 + 3\theta^4); \quad (20)$$

$$\alpha_2^{\prime z} = 2\sqrt{3}\alpha_1^x\eta(1 - 2\eta) - \frac{4\sqrt{3}B_e^2}{9\omega\theta}[5 - 18\eta + 25\eta^2 - 3\theta^2(1 - 3\eta + 4\eta^2)]; \quad (21)$$

$$\alpha_3^{\prime x} - \sqrt{2}\alpha_1^{\prime x} = -2\alpha_1^y(1 - 5\eta^2), \quad (22)$$

$$\alpha_3^{\prime y} = \frac{4}{9}\left[\alpha_1^y - \frac{4B_e^2\theta^2}{\omega(4 - 3\theta^2)}\right];$$

$$\alpha_3^{\prime z} + 4\sqrt{2}\alpha_1^{\prime x} = 12\alpha_1^y(1 - 2\eta^2). \quad (23)$$

В формулах (17)–(23), так же как и в (9)–(16), величины со штрихом относятся к молекуле XHD , без штриха – к «материнской» молекуле XH_2 ; через η обозначен $\cos 2\alpha_e$. В табл. 3 можно увидеть результаты расчетов по полученным соотношениям и, для сравнения, значения соответствующих «экспериментальных» параметров из [9–11].

Таблица 3

Колебательно-вращательные параметры молекулы H₂O, см⁻¹

Параметр	Эксперимент [9–11]	Расчет
$\alpha_1^{x'}$	0,1781	0,182
$\alpha_1^{y'}$	0,1021	0,113
$\alpha_1^{z'}$	0,3180	0,267
$\alpha_2^{x'}$	-0,1337	-0,101
$\alpha_2^{y'}$	0,0842	0,067
$\alpha_2^{z'}$	-1,4558	-1,372
$\alpha_3^{x'}$	0,0119	-0,019
$\alpha_3^{y'}$	0,0776	0,082
$\alpha_3^{z'}$	1,0372	1,084

Следует заметить, что соотношения (17)–(23) получены в предположении, что величина η ($\eta = -0,25$ для молекулы H₂O) хотя и не нуль, но настолько меньше 1, чтобы разложения входящих в теорию величин по степеням η было бы разумно ограничить второй степенью. В то же время можно использовать формулы (9)–(16) для того, чтобы получить аналоги соотношений (17)–(23) в более общем (без разложений по степеням η) виде. Однако следует иметь в виду, что результат будет более громоздким, чем соотношения (17)–(23).

В качестве одной иллюстрации рассмотренного нами подхода ниже приведены полученные соотношения, позволяющие проводить оценки предсказательного характера для квартичных центробежных постоянных молекулы HDX на основе информации о параметрах «материнской» молекулы H₂X:

$$\Delta'_J = \frac{B_e^3}{\omega^2} \left(\frac{5}{8} + \frac{1-3\theta^2}{\theta^2} \eta^2 \right), \quad (24)$$

$$\Delta'_{JK} = \frac{B_e^3}{9\omega^2\theta^2} \left[\frac{(96-53\theta^2)}{6} - (227-305\theta^2)\eta^2 \right], \quad (25)$$

$$\Delta'_K = -\frac{B_e^3}{9\omega^2\theta^2} \left[\frac{(144-353\theta^2)}{9} - 2(253-139\theta^2)\eta^2 \right]; \quad (26)$$

$$\delta'_J = \frac{B_e^3}{2\omega^2} \left(\frac{3}{8} + \frac{1-3\theta^2}{\theta^2} \eta^2 \right), \quad (27)$$

$$\delta'_{JK} = \frac{B_e^3}{9\omega^2\theta^2} \left[\frac{(144-371\theta^2)}{18} - (73-139\theta^2)\eta^2 \right]. \quad (28)$$

Табл. 4 иллюстрирует работоспособность полученных результатов.

Таблица 4

Параметры центробежного искажения молекулы HDO, см⁻¹

Параметр	Эксперимент [9]	Расчет
Δ_J	0,000361	0,00324
Δ_{JK}	0,0011	0,0009
Δ_K	0,0125	0,005
δ_J	0,00012	0,00011
δ_K	0,0021	0,0022

Работа поддержана грантом Министерства образования Российской Федерации (грант № E00-3.2-192).

1. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Наука: Новосибирск, 1985.
2. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Olekhnovitch I.M., Alanko S., Horneman V.-M., Koivusaari M., and Anttila R. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 189. C. 74–82.
3. Ulenikov O.N., Ditenberg E.A., Olekhnovitch I.M., Alanko S., Koivusaari M., and Anttila R. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 191. C. 239–247.
4. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., Burger H., Jermzembek W. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 197. C. 100–113.
5. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., Burger H., Jermzembek W. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. C. 27–39.
6. Ulenikov O.N., Tochenov R.N., Qing-shi Zhu // Spectrochim. Acta. 1996. V. A52. C. 1829–1841.
7. Nielsen H.H. // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. C. 90–135.
8. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational-Rotational Spectra. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1982.
9. Gupta V.D., Sethi R., Biswas K.K., Dixit V. // J. Phys. B: Mol. Phys. 1982. V. 15. C. 4541.
10. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. C. 153.
11. Toth R.A., Gupta V.D., Brault J.W. // Appl. Opt. 1982. V. 21. C. 3337.
12. Свєрдлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.

G.A. Onopenko, E.S. Bekhtereva, V.V. Melnikov, E.A. Sinitsyn, S.N. Yurchenko, O.N. Ulenikov. **On isotopic effect in XH₂ (C_{2v}) molecules with arbitrary magnitude of equilibrium angle α_e : XH₂ → XHD.**

Some manifestations of the isotope-substitution effect in the three-atom molecules XH₂ (C_{2v}) with arbitrary magnitude of the equilibrium angle α_e are considered for condition of decrease of the molecular symmetry.