

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

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

**О некоторых проявлениях эффекта изотопозамещения
в аксиально-симметричных XH_3 (C_{3v}) молекулах: $\text{XH}_3 - \text{XH}_2\text{D}$**

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 19.01.2001 г.

Для аксиально-симметричных XH_3 (C_{3v}) молекул рассмотрено проявление эффекта изотопозамещения при понижении симметрии молекулы.

Ранее в работах [1–4] для трехатомных молекул XH_2 симметрии C_{2v} , удовлетворяющих приближению локальных мод, и их изотопопроизводных $\text{XHD}(\text{C}_i)$, $\text{XD}_2(\text{C}_{2v})$, были получены простые изотопические соотношения, хорошо согласующиеся с результатами анализа экспериментальных колебательно-вращательных спектров молекул D_2Se , HDSe , D_2S и HDS . Как продолжение этих исследований данная работа посвящена анализу аналогичной проблемы для XH_3 (C_{3v}) – XH_2D (C_s) замещения в аксиально-симметричных четырехатомных молекулах, удовлетворяющих условиям:

- а) отношение атомных масс $m_{\text{H}}/M_{\text{X}}$ мало;
- б) равновесное значение угла $\text{H}-\text{X}-\text{H}$ близко к $\pi/2$;
- в) частоты валентных колебаний примерно равны друг другу и много больше деформационных частот (т. е. параметры $f_{rr}, f_{r' r'}, f_{\alpha\alpha}, f_{\alpha\beta}$ ненулевые, а $f_{r\alpha} = f_{r\beta} = 0$).

Всем этим условиям достаточно хорошо удовлетворяет молекула PH_3 .

Из общих физических соображений ясно, что между параметрами различных изотопических модификаций молекулы должны существовать те или иные соотношения, так как физически они отличаются только атомными массами. Как обсуждалось в [5], математически возможность получения таких соотношений основана на том, что между константами форм колебаний $I_{N\alpha\mu}$ и $I_{N\alpha\mu}^e$ исходной и замещенной молекул существуют точные взаимосвязи, получаемые из соотношений:

$$I_{N\gamma\lambda}^e = \sum_{\alpha\mu} K_{\alpha\gamma}^e \left(\frac{m_N}{m'_N} \right)^{1/2} I_{N\alpha\mu} \beta_{\lambda\mu}. \quad (1)$$

Индекс N указывает номер атома; величины $K_{\alpha\gamma}^e$ (индекс e показывает, что величина относится к равновесной конфигурации молекулы) являются элементами матрицы, которая определяет поворот фиксированной молекулярной координатной системы после изотопозамещения. Величины $\beta_{\lambda\mu}$ – элементы матрицы, обратной к матрице перехода $\{\alpha_{\lambda\mu}\}$ от нормальных колебательных координат исходной молекулы к нормальным координатам изотопозамещенной. Матричные элементы $\alpha_{\lambda\mu}$ определяются из формулы (более подробно см. [5]):

$$\sum_{\nu} \alpha_{\lambda\nu} \alpha_{\mu\nu} = A_{\lambda\mu} = \sum_{N\alpha} \left(\frac{m_N}{m'_N} \right) I_{N\alpha\lambda} I_{N\alpha\mu}. \quad (2)$$

Параметры $K_{\alpha\gamma}^e$ могут быть найдены из условий ортогональности изотопозамещенной молекулы

$$\sum_{\alpha} K_{\alpha\beta}^e K_{\alpha\gamma}^e = \sum_{\alpha} K_{\beta\alpha}^e K_{\gamma\alpha}^e = \delta_{\beta\gamma} \quad (3)$$

и уравнений

$$\sum_{\beta} J_{\alpha\beta}^e K_{\beta\gamma}^e = I_{\gamma\alpha}^e K_{\alpha\gamma}^e, \quad (4)$$

где $I_{\gamma\alpha}^e$ – равновесные моменты инерции замещенной молекулы, а $J_{\alpha\beta}^e$ определяются из формул:

$$J_{\alpha\beta}^e = \sum_{\gamma\delta\zeta} \epsilon_{\alpha\gamma\zeta} \epsilon_{\beta\delta\zeta} J_{\gamma\delta}^e, \quad (5)$$

$$J_{\gamma\delta}^e = j_{\delta\gamma}^e = \sum_N m'_N r_{N\gamma}^e r_{N\delta}^e - \frac{\sum_K m'_K r_{K\gamma}^e \sum_L m'_L r_{L\delta}^e}{\sum_N m'_N}. \quad (6)$$

Здесь $r_{N\alpha}^e$ – это декартовы координаты, определяющие равновесные положения ядер относительно фиксированной в молекуле координатной системы.

Дальнейшее использование выражения (1) в обычных формулах колебательно-вращательной теории (см., например, [6–7]) позволяет получить изотопические соотношения для любых спектроскопических параметров замещенной молекулы. Следует сказать, однако, что соотношения (1) в общем случае весьма сложны для практического применения и величины в правых частях формулы (1) могут быть определены только численно. Основная причина такой ситуации заключается в том, что $I_{N\alpha\lambda}$ -коэффициенты исходной молекулы имеют сложный вид.

В то же время, как было показано в [8], константы форм колебаний $I_{N\alpha\lambda}$ исходной молекулы имеют очень простую форму (для удобства читателя они приведены в табл. 1), когда XH_3 молекула симметрии C_{3v} обладает свойствами «а»–«в» (см. с. 134).

Таблица 1

Значения $I_{N\alpha\lambda}$ -параметров для молекулы XH_3 в приближении локальных мод*

N	α	λ	s	$I_{N\alpha\lambda}$	N	α	λ	s	$I_{N\alpha\lambda}$
1	x	1		$\sqrt{2}/3$	1	x	2		1/3
2	x	1		$-\sqrt{2}/6$	2	x	2		-1/6
3	x	1		$-\sqrt{2}/6$	3	x	2		-1/6
1	y	1		0	1	y	2		0
2	y	1		$-1/\sqrt{6}$	2	y	2		$-1/2\sqrt{3}$
3	y	1		$1/\sqrt{6}$	3	y	2		$1/2\sqrt{3}$
1	z	1		-1/3	1	z	2		$\sqrt{2}/3$
2	z	1		-1/3	2	z	2		$\sqrt{2}/3$
3	z	1		-1/3	3	z	2		$\sqrt{2}/3$
1	x	3	1	2/3	1	x	4	1	$1/3\sqrt{2}$
2	x	3	1	1/6	2	x	4	1	$-\sqrt{2}/3$
3	x	3	1	1/6	3	x	4	1	$-\sqrt{2}/3$
1	y	3	1	0	1	y	4	1	0
2	y	3	1	$1/2\sqrt{3}$	2	y	4	1	$1/\sqrt{6}$
3	y	3	1	$-1/2\sqrt{3}$	3	y	4	1	$-1/\sqrt{6}$
1	z	3	1	$-\sqrt{2}/3$	1	z	4	1	1/3
2	z	3	1	$1/3\sqrt{2}$	2	z	4	1	-1/6
3	z	3	1	$1/3\sqrt{2}$	3	z	4	1	-1/6
1	x	3	2	0	1	x	4	2	0
2	x	3	2	$1/2\sqrt{3}$	2	x	4	2	$1/\sqrt{6}$
3	x	3	2	$-1/2\sqrt{3}$	3	x	4	2	$-1/\sqrt{6}$
1	y	3	2	0	1	y	4	2	$-1/\sqrt{2}$
2	y	3	2	1/2	2	y	4	2	0
3	y	3	2	1/2	3	y	4	2	0
1	z	3	2	0	1	z	4	2	0
2	z	3	2	$1/\sqrt{6}$	2	z	4	2	$-1/2\sqrt{3}$
3	z	3	2	$-1/\sqrt{6}$	3	z	4	2	$1/2\sqrt{3}$

* Все $I_{4\alpha\lambda}$ -параметры равны нулю.

В этом случае можно ожидать, что аналогичные простые соотношения могут быть выведены на основе общих соотношений (1) для изотопозамещенной молекулы.

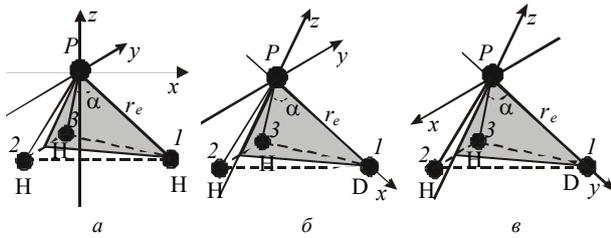


Рис. 1

Рассмотрим ситуацию, когда только один атом H замещен атомом D. В этом случае использование условий «а»–«в» (рис. 1) в общих формулах (2)–(6) приводит к следующим простым ненулевым значениям $K_{\alpha\gamma}^e$ и $K_{\lambda\mu}^e$ коэффициентов:

$$K_{xx}^e = \frac{1}{\sqrt{3}}, K_{yy}^e = -K_{xx}^e = -\frac{1}{\sqrt{3}}, K_{zz}^e = \frac{1}{\sqrt{3}}, K_{xy}^e = 1. \quad (7)$$

$$\beta_{11} = \sqrt{\frac{2}{3}}, \beta_{21} = \sqrt{\frac{2}{3}}, \beta_{13_1} = -\frac{1}{\sqrt{3}}, \beta_{23_1} = \frac{2}{\sqrt{3}}, \beta_{53_2} = 1, \quad (8)$$

$$\beta_{32} = \frac{1}{\sqrt{3}}, \beta_{42} = \frac{2\sqrt{2}}{3}, \beta_{34_1} = -\sqrt{\frac{2}{3}}, \beta_{44_1} = \frac{2}{3}, \beta_{64_2} = \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

Если теперь подставить эти результаты и значения констант форм колебаний $I_{N\alpha\lambda}$ исходной XH_3 молекулы из табл. 1 в общую формулу (1), то получим очень простые результаты для констант форм колебаний $I'_{N\alpha\lambda}$ замещенной молекулы XH_2D . Следует сказать, что соотношения (7) определяют вращение осей молекулярной системы координат от конфигурации, показанной на рис. 1, а, к конфигурации на рис. 1, б. В то же время, как уже обсуждалось в [9], для молекулы PH_2D оси координат должны быть ориентированы, как на рис. 1, в. Это означает, что индексы α в константах форм колебаний $I'_{N\alpha\lambda}$ в результате должны быть переобозначены в соответствии с направлением осей на рис. 1, в. Полученные $I'_{N\alpha\lambda}$ коэффициенты приведены в табл. 2.

Данные из табл. 2 были использованы затем для определения простых соотношений между различными величинами (такими, например, как кориолисовы постоянные $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$, колебательно-вращательные параметры $a_{\lambda}^{\alpha\beta}$ и другие). Ниже приведены полученные ненулевые кориолисовы постоянные $\zeta_{\lambda\mu}^{\alpha}$ и колебательно-вращательные коэффициенты $a_{\lambda}^{\alpha\beta}$:

$$\zeta_{14}^x = -\zeta_{24}^x = -\zeta_{34}^x = \zeta_{56}^x = -\zeta_{16}^z = \zeta_{26}^z = -\zeta_{36}^z = \zeta_{45}^z = -1/\sqrt{3},$$

$$\zeta_{35}^y = -1, \quad \zeta_{46}^y = 1/3; \quad (9)$$

$$\alpha_1^{xx} = \alpha_1^{yy} / 2 = \alpha_1^{zz} = \alpha_2^{zz} / 2 =$$

$$= -\alpha_3^{xx} = \alpha_3^{zz} = -\alpha_5^{zz} = -\alpha_5^{xx} = \sqrt{2m_{\text{H}}r_e^2}, \quad (10)$$

$$\alpha_4^{yz} = \alpha_4^{zy} = \alpha_6^{yz} = \alpha_6^{zy} = -2\sqrt{2m_{\text{H}}r_e^2} / \sqrt{3}.$$

Таблица 2

Ненулевые $I_{N\alpha\lambda}$ -параметры для молекулы XH_2D в приближении локальных мод*

N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$	N	α	λ	$I_{N\alpha\lambda}$
2	x	1	1/2	2	y	4	$-1/\sqrt{3}$
3	x	1	-1/2	3	y	4	$-1/\sqrt{3}$
2	z	1	-1/2	1	z	4	$1/\sqrt{3}$
3	z	1	-1/2	2	x	5	-1/2
1	y	2	1	3	x	5	-1/2
2	x	3	1/2	2	z	5	1/2
3	x	3	-1/2	3	z	5	-1/2
2	z	3	1/2	1	x	6	$1/\sqrt{3}$
3	z	3	1/2	2	y	6	$1/\sqrt{3}$
				3	y	6	$-1/\sqrt{3}$

* Все $I_{4\alpha\lambda}$ -параметры равны нулю.

В свою очередь, соотношения (9), (10) можно использовать для определения различных спектроскопических параметров. Ниже, в частности, приведены полученные результаты для изотопических соотношений между колебательно-вращательными коэффициентами ζ_{λ}^{β} , связанными с деформационными колебаниями $\lambda = 3, 4, 5$ (в этом случае для PH_2D молекулы использовалась та же модель потенциальной функции, что и для молекулы PH_3 [8]):

$$\alpha_3^{xz} = \alpha_3^{zx} = \frac{8}{9} \frac{Be^2}{\omega\theta} (\theta^2 - 1), \quad \alpha_4^{xz} = \alpha_4^{zx} = \frac{4}{27\sqrt{3}} \frac{Be^2}{\omega\theta} \times$$

$$\times \left\{ (42\theta^2 - 23) + \frac{16}{27\sqrt{3}} \left(\frac{4 + 9\theta^2}{4 - 3\theta^2} + \frac{2 + 9\theta^2}{2 - 3\theta^2} \right) \right\},$$

(11)

$$\alpha_6'^x = \alpha_4'^z = \frac{28}{9\sqrt{3}} \frac{Be^2}{\omega\theta} \left\{ (2\theta^2 - 1) + \frac{16}{27\sqrt{3}} \left(\frac{4 + 9\theta^2}{4 - 3\theta^2} \right) \right\},$$

$$\alpha_3'^y = 4 \frac{Be^2}{\omega\theta} \left(\frac{3 - \theta^2}{1 - \theta^2} \right) \theta^2, \quad \alpha_4'^y = \alpha_6'^y = \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{Be^2}{\omega\theta} (3\theta^2 - 4).$$

Т а б л и ц а 3

Некоторые спектроскопические параметры для молекулы PH₂D, см⁻¹

Параметр	Расчет по (11)	Эксп. [10]
$B \zeta_{43}^x$	-1,72	-2,07
$C \zeta_{46}^x$	1,45	1,63
$A \zeta_{36}^x$	1,60	1,54
α_3^x	-0,0145	0,0005
α_3^y	0,0460	0,0490
α_3^z	-0,0145	0,0080
α_4^x	0,0040	0,0028
α_4^y	-0,0437	-0,0392
α_4^z	-0,0085	-0,0084
α_6^x	-0,0085	-0,0089
α_6^y	-0,0437	-0,0384
α_6^z	0,0040	0,0092

G.A. Onopenko, E.A. Sinitsyn, S.N. Yurchenko, V.V. Melnikov, E.S. Bekhtereva, O.N. Ulenikov. **On some manifestations of the isotope-substitution effect in axially symmetrical XH₃(C_{3v}) molecules: XH₃-XH₂D.**

For axially symmetrical molecules XH₃(C_{3v}), a manifestation of the isotope-substitution effect followed by decrease of the molecules' symmetry is considered.

Значения колебательно-вращательных постоянных α_λ^{β} , полученные из соотношений (11), приведены во 2-й графе табл. 3. В 3-й графе представлены экспериментальные значения этих параметров из работы [10]. Можно видеть вполне удовлетворительное согласие рассчитанных α_λ^{β} -параметров с экспериментальными данными.

Работа поддержана грантом Министерства образования Российской Федерации.

1. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Olekhnovitch I.M., Alanko S., Horneman V.-M., Koivusaari M., and Anttila R. // J. Mol. Spectrosc. 1998. N 189. P. 74–82.
2. Ulenikov O.N., Ditenberg E.A., Olekhnovitch I.M., Alanko S., Koivusaari M., and Anttila R. // J. Mol. Spectrosc. 1998. N 191. P. 239–247.
3. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., Burger H., and Jerzembek W. // J. Mol. Spectrosc. 1999. N 197. P. 100–113.
4. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., Burger H., and Jerzembek W. // J. Mol. Spectrosc. 1999. N 198. P. 27–39.
5. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Наука: Новосибирск, 1985.
6. Nielsen H.H. // Rev. Mod. Phys. 1951. N 23. P 90–135.
7. Papoušek D. and Aliev M.R. // Molecular Vibrational-Rotational Spectra. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1982.
8. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., and Qing-shi Zhu // Spectrochim. Acta. 1997. V. A53. P. 845–853.
9. Ulenikov O.N., Burger H., Jerzembek W., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S. and Petrunina O.L. On the Ground Vibrational States of the PH₂D and PHD₂ Molecules // J. Mol. Structure. 2001 (в печати).
10. Ulenikov O.N., Burger H., Jerzembek W., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S. and Sinitsyn E.A. High Resolution Study of the Three Lowest on Energy Vibrational Bands of the PH₂D Molecule // J. Mol. Spectrosc. 2001 (в печати).