

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

Об определении равновесных структурных параметров молекулы PH_3

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 23.01.2001 г.

Предложен и реализован для молекулы PH_3 метод определения равновесных структурных параметров молекулы на основе использования только экспериментальных данных (без использования каких-либо предположений о модели молекулы).

Одной из наиболее важных задач спектроскопии является определение корректной равновесной структуры молекул, поскольку это – один из основополагающих моментов при решении практически любой как чисто академической, так и прикладной задачи молекулярной физики. В данной статье рассматривается такая задача применительно к молекуле PH_3 , спектроскопическая информация о которой необходима при решении целого ряда задач атмосферной оптики и астрофизики.

Ранее вопросы, связанные с определением равновесной структуры данной молекулы (r_e P–H и α_e – угол между P–H-связями), рассматривались в работах [1–5]. Следует, однако, заметить, что в работах [1–3] результат был получен на основе анализа микроволновых данных (т.е. говорить, скорее, следует об определении не равновесных параметров r_e и α_e , а о так называемой структуре основного состояния). В работе [5] параметры были определены на основе *ab initio* расчетов. При этом результаты расчетов с разными базисными функциями довольно сильно различаются.

В работе [4] параметры r_e и α_e были определены из анализа четырех фундаментальных полос молекулы PD_3 . Однако из-за наличия резонансов в этом случае возникла необходимость численных оценок резонансных констант, что, естественно, повлекло за собой необходимость привлечения информации о модели молекулы (в частности, параметров потенциальной функции).

Это обстоятельство, в свою очередь, не позволяет утверждать, что полученный результат является корректным, поскольку изменение используемой при расчетах модели с неизбежностью приведет к изменению конечного результата.

Вместе с тем предложенная и реализованная в данной работе процедура позволяет определить параметры r_e и α_e на основе использования только экспериментальных данных и без каких-либо допущений о величинах параметров потенциальной функции, резонансных константах и т.д. При этом в качестве исходных экспериментальных данных нами использовались зарегистрированные с высоким разрешением спектры двенадцати фундаментальных полос молекул PH_2D и PHD_2 .

Чтобы понять смысл используемого подхода, напомним, что для молекулы типа асимметричного волчка три вращательные постоянные того или иного колебательного состояния ($v_1 \dots v_n$) (здесь n – число колебательных мод) определяются формулой

$$A_{\beta}^{v_1 \dots v_n} = A_{\beta}^e - \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{\beta} \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

где A_{β}^e – соответствующие вращательные постоянные для равновесной конфигурации ядер в молекуле; α_{λ}^{β} – колебательно-вращательные коэффициенты; $\beta = x, y$, или z ; $A_z = A$; $A_x = B$ и $A_y = C$.

Из (1) непосредственно следует:

$$A_{\beta}^e = \frac{n+2}{2} A_{\beta}^{sr} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^n A_{\beta}^{v_{\lambda}=1} \quad (2)$$

где $A_{\beta}^{v_{\lambda}=1}$ обозначает A_{β} -параметры соответствующих однократно возбужденных колебательных состояний ($\dots v_{\lambda} \dots$); A_{β}^{sr} – вращательные постоянные основного колебательного состояния. Из формулы (2) видно, что для корректного определения равновесного параметра A_{β}^e

необходимо знать: а) значения соответствующих вращательных постоянных основного колебательного состояния (в нашем случае эти параметры могут быть взяты из работы [6]), б) значения вращательных постоянных всех, без исключения, однократно возбужденных колебательных состояний $A_{\beta}^{v_{\lambda}=1}$.

Следует заметить, что задача корректного определения этих последних, которая, на первый взгляд, выглядит довольно простой, таковой на самом деле не является. Причина заключается в том, что при наличии резонансных взаимодействий (которые могут быть достаточно сильными), приводящих в той или иной степени к корреляции между спектроскопическими параметрами резонирующих полос, численные значения найденных из решения обратной задачи вращательных постоянных могут сильно зависеть от конкретных значений различных резонансных параметров (при этом число таких резонансных параметров может быть значительным). В этих условиях вопрос о том, какой из возможных наборов полученных из различных решений обратной задачи параметров более предпочтителен, является нетривиальным. Одним из путей его решения может быть оценка резонансных параметров на основе численного моделирования структуры и потенциальной функции молекулы. Естественно, что этот путь не может считаться полно-

стью корректным, поскольку результаты оказываются напрямую зависящими от используемой модели и, очевидно, будут меняться при изменении модели.

Предположим, что нам известны определенные на основе анализа экспериментальных данных значения колебательно-вращательных энергетических уровней для значений квантового числа $J = 0$ и 1 (т.е. E_{000} , E_{101} , E_{111} и E_{110}) для всех однократно возбужденных состояний молекулы. Если вспомнить, что сумма корней любого векового уравнения в точности равна сумме диагональных элементов соответствующей матрицы и совершенно не зависит от значений недиагональных элементов этой матрицы (т.е. в нашем случае – от любых элементов матриц, зависящих от резонансных параметров), то можно увидеть, что выражение $\sum_{\lambda=1}^n \sum_{\beta} A_{\beta}^{v_{\lambda}=1}$ (т.е. сумма всех трех вращательных постоянных всех однократно возбужденных состояний) является константой, не зависящей от того, какие конкретно значения любого из резонансных параметров использовались при определении вращательных постоянных из экспериментальных данных. Более того, точность определения величины $\sum_{\lambda=1}^n \sum_{\beta} A_{\beta}^{v_{\lambda}=1}$ определяется исключительно точностью экспериментальных данных.

При практическом решении задачи в качестве исходных данных нами использовались значения уровней энергий для значений квантового числа $J \leq 2$, полученных из анализа экспериментально зарегистрированных спектров всех фундаментальных полос молекул PH_2D и PHD_2 (экспериментальные спектры были зарегистрированы на Фурье-спектрометре IFS 120HR в университете Вупперталя (Германия), более подробно см. [7]). Соответствующие «экспериментальные» значения приведены в табл. 1 и 2.

Если теперь воспользоваться выражением (2), то без труда можно определить величины $S = \sum_{\beta} A_{\beta}^e$ как для PH_2D -, так и для PHD_2 -молекул: $S_{\text{PH}_2\text{D}} = (10,207222 \pm 0,000073) \text{ см}^{-1}$ и $S_{\text{PHD}_2} = (8,0913 \pm 0,0030) \text{ см}^{-1}$. Здесь следует отметить, что несмотря на высокую точность экспериментальных данных (не менее $0,0001 \text{ см}^{-1}$) в положениях центров линий, приведенный доверительный интервал для значения суммы $S_{\text{PH}_2\text{O}}$ более чем в 20 раз больше экспериментальной точности. Это обстоятельство явилось следствием того, что диада состояний $(v_2 = 1)/(v_5 = 1)$ молекулы PHD_2 сильно резонирует с колебательным состоянием $(v_3 = v_4 = 1)$.

Т а б л и ц а 1

«Экспериментальные» колебательно-вращательные энергии фундаментальных полос молекулы PH_2D

J	K_a	K_c	$v_1 = 1$	$v_2 = 1$	$v_3 = 1$	$v_4 = 1$	$v_5 = 1$	$v_6 = 1$
0	0	0	2322,40433	1688,51225	1093,57114	891,91335	2326,42983	969,48071
1	0	1	2329,64440	1695,78603	1100,92421	899,05788	2336,68070	976,98088
1	1	1	2329,44512	1695,59846	1100,71625	898,93830	2333,49323	976,68249
1	1	0	2328,14511	1694,21151	1099,48596	897,60166	2332,17155	975,17088
2	0	2	2345,24866	1711,55563	1116,67457	914,57266	2349,33313	993,22867
2	1	2	2345,21187	1711,53755	1116,65076	914,56513	2349,31490	993,18872
2	1	1	2341,32327	1707,37612	1112,95994	910,55333	2345,36312	988,65754
2	2	1	2340,72549	1706,80517	1112,33571	910,19411	2344,78389	987,76322
2	2	0	2339,60447	1705,59056	1111,28936	908,97019	2343,63451	986,51104

П р и м е ч а н и е . Все величины приведены в обратных сантиметрах.

Т а б л и ц а 2

«Экспериментальные» колебательно-вращательные энергии фундаментальных полос молекулы PHD_2

J	K_a	K_c	$v_1 = 1$	$v_2 = 1$	$v_3 = 1$	$v_4 = 1$	$v_5 = 1$	$v_6 = 1$
0	0	0	2324,00483		911,65192			978,55875
1	0	1	2328,87950	1690,92723	916,44613	771,75390	1697,64070	983,58766
1	1	1	2329,26756	1691,34350	916,86951	772,14731	1698,01997	983,96798
1	1	0	2329,81560	1691,92929	917,55940	772,72089	1698,58980	984,44320
2	0	2	2338,32305	1700,28823	925,62633	781,16173	1707,06676	993,39296
2	1	2	2338,46844	1700,44349	925,76968	781,30618	1707,20572	993,54806
2	1	1	2340,11196	1702,19806	927,83662	783,02653	1708,91414	994,97531
2	2	1	2341,27562	1703,44616	929,10616	784,20638	1710,05108	996,11594
2	2	0	2341,58061	1703,76955	929,51591	784,53063	1710,37777	996,36517

П р и м е ч а н и е . Все величины приведены в обратных сантиметрах.

Как показал выполненный нами анализ, влияние этого состояния на вращательные постоянные состояний $(v_2 = 1)$ и $(v_5 = 1)$ и, следовательно, на значение $\frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^n \sum_{\beta} A_{\beta}^{v_{\lambda}=1}$, которое используется для определения суммы $(A_e^{\text{экс}} + B_e^{\text{экс}} + C_e^{\text{экс}})$, не мало и достигает величи-

ны, указанной в доверительном интервале. Как следствие, получение более корректного результата возможно лишь при наличии экспериментальных данных обо всех двукратно возбужденных колебательных состояниях, что в настоящее время является нереализуемым.

В свою очередь, хорошо известно, что

$$A^e + B^e + C^e = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{I_A^e} + \frac{1}{I_B^e} + \frac{1}{I_C^e} \right), \quad (3)$$

где I_A^e , I_B^e и I_C^e – равновесные моменты инерции, которые легко могут быть связаны со структурными параметрами r_e и α_e . В результате $r_e = (1,416776 \pm 0,000164)$ Å и $\alpha_e = (93,56 \pm 0,29)^\circ$.

Т а б л и ц а 3

Равновесные структурные параметры и равновесные вращательные постоянные молекул PH₂D и PH₂D

Источник	r_e , Å	α_e , град	$S_{\text{PH}_2\text{D}}$, см ⁻¹	S_{PHD_2} , см ⁻¹
[1]	1,41154	93,36	10,282270	8,152924
[2]	1,41159	93,328	10,281434	8,152536
[3]	1,413	93,45	10,261350	8,135546
[4]	1,41175	93,421	10,279425	8,150134
[5]*	1,41105	93,497	10,289907	8,157761
[5]**	1,418453	93,5139	10,182843	8,072729
Наши данные	1,416776 ±0,000164	93,56±0,29	10,20722	8,0913
Эксперимент			10,20722	8,0913

* Ab initio расчеты на основе cc-pwCVQZ базисных функций (подробнее см. [5]).

** Ab initio расчеты на основе cc-pVTZ базисных функций.

В этой связи интересно сравнить результаты расчета величин $S_{\text{PH}_2\text{D}}$ и S_{PHD_2} с различными известными в литературе наборами параметров r_e и α_e . Результаты соответствующего сравнения приведены в табл. 3. Из самой описанной выше процедуры определения параметров r_e и α_e видно, что в нашем случае величины $S_{\text{PH}_2\text{D}}$ и S_{PHD_2} воспроизводятся точно. В то же время любой другой набор параметров дает отличие от соответствующих «экспериментальных» величин, значительно превосходящее экспериментальную точность.

Работа поддержана Министерством образования Российской Федерации, грант № E00-3.2-192.

1. *Chu F.Y. and Oka T.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4612–4618.
2. *Helms D.A. and Gordy W.* // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 66. P. 206–218.
3. *McRae G.A., Gerry C.L., and Cohen E.A.* // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 116. P. 58–70.
4. *Kijima K. and Tanaka T.* // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 89. P. 62–75.
5. *Wang D., Shi Q., and Zhu Qing-shi* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 9624–9631.
6. *Ulenikov O.N., Burger H., Jerzembeck W., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., and Petrunina O.L.* On the Ground Vibrational States of the PH₂D and PHD₂ Molecules // J. Mol. Struct. (In press).
7. *Ulenikov O.N., Burger H., Jerzembeck W., Onopenko G.A., Bekhtereva E.S., and Sinitsin E.A.* On the Isotopic Effect in the XH₃ (C_{3v}) molecules: The Lowest vibrational bands of PH₂D // J. Mol. Spectrosc. (In press).

G.A. Onopenko, E.S. Bekhtereva, E.A. Sinitsin, O.N. Ulenikov. On determination of equilibrium structural parameters of molecule PH₃.

A method of determination of equilibrium structural parameters of molecule PH₃ is proposed and realized based only on experimental data (without any information on the molecule's model).