

УДК 539.2

Симметрия потенциальных функций молекул XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v})А.Д. Войлошников

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., О.Н. Уленев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: adv10@tpu.ru

Symmetry of potential functions of molecules XY_3Z (C_{3v}) and XY_2Z_2 (C_{2v})A.D. Voyloshnikov

Scientific Supervisor: Prof., Dr., O.N. Ulenkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: adv10@tpu.ru

Abstract. In this paper, we solved the “redundancy” problem for XY_3Z (C_{3v}) and XY_2Z_2 (C_{2v}) molecules, thereby obtaining a set of expressions that establish dependencies between redundant natural vibrational coordinates. The basis is determined in natural vibrational and symmetric coordinates, in this basis the potential function for each molecule is decomposed into a Taylor series expansions. The force parameters of the potential functions of both molecules were determined up to the 4th orders of vibrational coordinates.

Key words: C_{3v} , C_{2v} , Potential Function.

Введение

Проблема определения колебательной структуры многоатомных молекул является одной из наиболее актуальных проблем, поскольку такая информация является чрезвычайно востребованной для решения различных задач физики молекул и физической химии. Для разрешения отмеченной проблемы в физике молекул традиционно используются, как минимум, два типа колебательных координат. Это нормальные координаты, которые, как известно, являются массово-взвешенными, то есть различаются даже для различных изотопологов одной и той же молекулы (однако, они наиболее удобны при расчетах колебательных состояний молекулы). С другой стороны, традиционно используются так называемые «естественные» координаты (или же близко с ними связанные координаты симметрии), которые не зависят от масс атомов и являются универсальными для всех изотопологов молекулы. При этом, при решении реальных задач весьма важным является вопрос о корректной связи между всеми тремя типами координат.

В принципе координаты симметрии и естественные координаты легко могут быть определены для любой многоатомной молекулы. Однако, существует по меньшей мере один класс молекул, для которых определение координат симметрии и естественных координат является нетривиальной задачей. Это молекулы пространственной конфигурации XY_4 (T_d), XY_3Z (C_{3v}), XY_2Z_2 (C_{2v}) и молекулы подобного типа более низкой симметрии. Всех их объединяет так называемая проблема «*redundancy*», которая является следствием того факта, что число вводимых симметричных/естественных колебательных координат оказывается больше числа возможных независимых колебательных координат в молекуле. То есть естественные координаты/координаты симметрии оказываются зависимыми, а это в свою очередь проявляется в некорректности описания колебательной структуры молекул с использованием таких координат.

Экспериментальная часть

Данная проблема может быть решена путём установления связей между зависимыми координатами, и она была решена применительно к молекулам тетраэдрической симметрии XY_4 в работе [1]. В данном исследовании проблема «*redundancy*» рассматривается применительно к

молекулам более низкой симметрии – XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v}). Ключевым аспектом в установлении таких связей является использование так называемого условия «*redundancy*» [1]:

$$\begin{bmatrix} 1 & \cos \alpha_{12} & \cos \alpha_{13} & \cos \alpha_{14} \\ \cos \alpha_{12} & 1 & \cos \alpha_{23} & \cos \alpha_{24} \\ \cos \alpha_{13} & \cos \alpha_{23} & 1 & \cos \alpha_{34} \\ \cos \alpha_{14} & \cos \alpha_{24} & \cos \alpha_{34} & 1 \end{bmatrix} = 0,$$

где α_{ij} – это углы между межатомными связями i и j . Результатом преобразования левой части условия является набор условий (уравнений) для молекул XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v}), зависящих от изменений угловых координат $\theta_{ij} = \alpha_{ij} - \alpha_{ij}^e$ (α_{ij}^e – значение угла между связями для равновесной конфигурации). Полученный набор разделен на степени величины θ_{ij} и в полной мере раскрывает связи между угловыми колебательными координатами в молекуле. Однако сам по себе этот набор не так полезен, как колебательная структура с его использованием.

Потому следующей задачей в работе становится построение потенциальной функции [2] для молекул XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v}) в естественных колебательных координатах и координатах симметрии. Для этого был определен базис в обеих системах координат для молекул обоих типов симметрии. Далее на этом базисе разложена в ряд Тейлора часть гамильтониана молекулы, отвечающая за её потенциальную энергию – потенциальная функция. Для естественных колебательных координат группировка различных комбинаций проводилась на основании представлений о природе тех межатомных связей, с которыми они связаны. В случае координат симметрии в первую очередь был определён набор всевозможных полносимметричных комбинаций координат, поскольку лишь структуры симметрии A_1 возможны в гамильтониане реальной молекулы. Далее на этом наборе уже сконструирована потенциальная функция. Потенциальная функция молекулы в двух системах координат, связь между этими системами и условие «*redundancy*» позволяют согласовать количество параметров в потенциальной функции для обеих систем координат, что в конечном итоге даёт набор выражений, которые определяют связь параметров «симметричной» потенциальной функции и «естественной». Этот набор позволяет свободно работать с колебательной структурой молекулы.

Результаты

Результатами работы являются 2 набора выражений, связывающих «симметризованные» и «естественные» параметры потенциальной функции молекул XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v}), соответственно. Наборы представлены в группах по степеням координат и оформлены в виде таблиц, где каждая строка является равенством f_{abc} и линейной комбинации F_{efg} . Здесь f_{abc} – «естественные» параметры потенциальной функции молекулы, а F_{efg} – «симметризованные» параметры для системы симметризованных координат. Для общего представления о характере полученных результатов далее приведена одна из таблиц (таблица 1) набора полученных соотношений для молекулы XY_3Z (C_{3v}):

Таблица 1

Связь симметричных и силовых параметров $V_{str-bend}(R^2, \alpha)^{(3)}$

Естественные силовые параметры	Симметричные силовые параметры
$f_{rr\alpha}$	F_{113}
$f_{rr\alpha}$	F_{123}
$F_{R2\alpha}$	$F_{223} + 4 F_{344} + 8 F_{445} + 4 F_{245} - 2 \frac{A_1}{A_2} F_{246} - 4 \frac{A_1}{A_2} F_{446}$
$F_{RR'\alpha}$	$F_{223} + 4 F_{344} - 4 F_{445} - 2 F_{245} - 2 \frac{A_1}{A_2} F_{246} - 4 \frac{A_1}{A_2} F_{446}$
$F_{RR'\alpha'}$	$2F_{223} - 4 F_{344} - 8 F_{445} + 2 F_{245} + 2 \frac{A_1}{A_2} F_{246} - 8 \frac{A_1}{A_2} F_{446}$
$F_{RR'\alpha''}$	$2F_{223} - 4 F_{344} + 16 F_{445} - 4 F_{245} + 2 \frac{A_1}{A_2} F_{246} - 8 \frac{A_1}{A_2} F_{446}$
$F_{R2\beta}$	$6F_{246} + 12F_{446}$
$F_{RR'\beta}$	$-6F_{246} + 24F_{446}$

Заключение

В данной работе мы решили проблему «redundancy» для молекул XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v}), получив тем самым набор соотношений, устанавливающий зависимости между избыточными естественными колебательными координатами. Определён базис в естественных колебательных и симметричных координатах, в этом базисе разложена в ряд Тейлора потенциальная функция для каждой молекулы, согласованы силовые параметры потенциальных функций обеих молекул вплоть до четвертых степеней колебательных координат.

Список литературы

1. Halonen, L. Internal coordinate Hamiltonian model for Fermi resonances and local modes in methane // Journal of chemical physics. – 1997. – Vol. 106, № 3. – P. 831–845.
2. Макушкин Ю.С., Уленсков О.Н., Чеглоков А.Е., Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. / Под ред. В.С. Смирнова : в 2 ч. монография. – Томск : ТГУ, 1990.