

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.338+541.636

ПОТЕНЦИАЛ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА. СОВМЕСТНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ МОЛЕКУЛ H_2O_2 И D_2O_2

П. А. Л. Бачи-Том, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев

(кафедра физической химии)

Для двух изотопических видов молекулы перекиси водорода H_2O_2 и D_2O_2 впервые получены параметры торсионного потенциала, согласующиеся в пределах экспериментальных ошибок.

В работе [1] нами была преодолена принципиальная трудность в проблеме уточнения потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) молекулы H_2O_2 . Впервые был найден торсионный потенциал, который одновременно воспроизводит значения как всех крутильных уровней, так и вращательных постоянных для каждого из них, что ранее сделать не удавалось [2]. Сначала нами была найдена эмпирическая зависимость вращательных постоянных ($A_n\tau$, $B_n\tau$, C_n , τ) от энергии торсионных уровней, что позволило вычислить вращательные постоянные A_e , B_e , C_e , а затем и « r_e -структуру», которая хорошо совпала с квантово-механическим расчетом в одном из самых солидных базисов (GVV+1+2+QC) [3, 4]. При восстановлении торсионного потенциала выяснилось, что важнейшую роль играет зависимость структурных параметров от неплоского угла ϕ . Этот эффект удалось учесть благодаря работе [4], где в указанном выше базисе были сделаны расчеты всех структурных параметров для разных углов ϕ . Таким образом удалось ликвидировать главное противоречие, препятствующее построению торсионного потенциала H_2O_2 .

Однако полученное решение оказалось не полным, так как найденный потенциал [1] еще недостаточно точно описывает уровни D_2O_2 [5]. Поэтому вторым этапом решения обозначенной проблемы должно быть такое исправление найденного потенциала, которое дало бы возможность удовлетворительно описать торсионные уровни обеих изотопических молекул H_2O_2 и D_2O_2 . Решение этой задачи и является целью настоящей статьи.

В целом молекулы H_2O_2 и D_2O_2 исследованы весьма детально, особенно H_2O_2 . Исследованы колебательные спектры, получены коэффициенты ангармоничности, вращательные постоянные для торсионных уровней, найдено силовое поле и т. д. Полные ссылки можно найти в работах [1, 6]. Второй изотоп D_2O_2 исследован относительно хуже. До сих пор нет

данных по вращательным постоянным D_2O_2 для торсионных уровней, ИК-спектр в области 20–400 cm^{-1} исследован недостаточно детально [5]. Точность нахождения торсионных уровней, полученных в этой работе, на два порядка ниже, чем для молекулы H_2O_2 . В работе [3] содержится квантово-механический расчет различных характеристик обеих молекул H_2O_2 и D_2O_2 . Однако если расчетные значения геометрических параметров, как оказалось теперь, близки к экспериментальным, то величины ангармоничностей, силовых постоянных, торсионных уровней значительно отличаются от таковых. Это касается и величин расщеплений уровней. Поэтому вызывает удивление вывод работы [3] о предпочтительности теоретических расчетов релаксационного пути перед восстановлением его с учетом экспериментальных данных. На наш взгляд, различие между экспериментом и расчетом, проведенным в работе [3], остается еще значительным.

Таким образом, экспериментальные данные для молекул H_2O_2 и D_2O_2 на сегодня не равноценны и не являются равноправными для вычисления структурных параметров и обобщенных параметров ПФВВ. Во-первых, для D_2O_2 нет точных вращательных постоянных для торсионных уровней, которые позволили бы вычислить равновесные значения A_e , B_e , C_e для дейтерированного образца. Во-вторых, торсионные уровни, полученные в работе [5], значительно хуже измерены, они игнорируют так называемое «*cis*-расщепление», т. е. расщепление в парах уровней 1–2 и 3–4, хорошо наблюдаемые для молекулы H_2O_2 , начиная с уровня $n = 3$.

Вероятно, и величины «*trans*-расщепления» измерены для этого образца менее точно, чем для H_2O_2 . Это дает нам право решать совместную задачу для нахождения потенциала для обеих молекул в облегченном варианте, к сожалению единственно возможном на сегодня. Мы делаем такой расчет в следующем приближении:

Т а б л и ц а 1

Зависимость $F(\theta) = F_0 + \sum F_k \cos k\theta$ для H_2O_2 и D_2O_2 (в cm^{-1})

	F_0	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	F_{\min}
H_2O_2	40,3480	-1,5549	0,3669	-0,0829	-0,0019	0,0452	-0,0233	39,5495
D_2O_2	21,6680	-1,2176	0,3210	-0,0631	0,0030	0,0282	-0,0155	21,0220

* Для $\theta = 64,84$ [1] принято: $r_{00} = 1,4629\text{A}$, $r_{\text{O-H}} = 0,9641\text{A}$, $\angle\alpha = 99,43^\circ$.

Т а б л и ц а 2

Сравнение вычисленных и экспериментальных торсионных уровней (в см⁻¹)

n	τ	H ₂ O ₂			D ₂ O ₂		
		ω _{жс}	ω _{рас}	δ	ω _{жс}	ω _{рас}	δ
0	1,2	0	(169,98)	0	0	(130,44)	0
0	3,4	11,44	11,44	0,00	1,88	1,90	0,02
1	1,2	254,55	254,55	0,00	208,58	208,59	0,01
1	3,4	370,89	370,89	0,00	250,90	250,90	-0,00
2	1,2	569,74	569,73	-0,01	387,70	387,68	-0,02
2	3,4	776,12	776,30	0,18	511,19	511,23	0,04
3	1,2	1000,91	1001,10	0,19			
3	3,4		(1235,69)				

Т а б л и ц а 3

Параметры торсионных потенциалов для H₂O₂ и D₂O₂

(см⁻¹), V(θ) = 1/2 ΣV_n(1 - cosnθ)

V _n	H ₂ O ₂	D ₂ O ₂
V ₁	2042(1)	2061(3)
V ₂	-1298(0,5)	-1285(1)
V ₃	99(1)	95(3)
V ₄	-8(1)	3(3)
V ₅	+1,2(1)	-2(1)
φ _{min}	68,0(0,5)	67,5(0,5)
V _{trans}	387,0(1)	377(2)
V _{cis}	2528(3)	2522(5)

1. Геометрия в минимуме для обеих молекул принята таковой, как она получена для молекулы H₂O₂ [1]. Функцию F(θ) = F₀ + ΣF_kcos kθ для молекулы D₂O₂ мы вычислили из полученной структуры, применяя те же самые релаксационные поправки к r_c-структуре, которые были сделаны для H₂O₂ [1]. В результате получены две функции F(θ) для молекул H₂O₂ и D₂O₂, которые приведены в табл. 1. В этой таблице для H₂O₂ устранены некоторые вычислительные неточности, которые, к сожалению, были допущены в работе [1].

2. Компоненты торсионных уровней 1, 2 и 3, 4 для n = 2 и 3 для молекулы H₂O₂ усреднены, чтобы поставить в равнозначное положение расчет по обоим изотопическим видам. Тем более что экспериментальные значения «cis-расщепления» для молекулы H₂O₂ верны на сегодня, вероятно, лишь по порядку

величины, поскольку вращательный анализ для этой молекулы был сделан в [2] недостаточно точно, что признают и сами авторы.

3. При воспроизведении экспериментальных уровней обоих изотопических видов мы снизили число варьируемых гармоник в потенциале V(θ)=1/2ΣV_n(1 - cosnθ). Для обоих изотопических молекул при решении обратной задачи было исключено по одной сингулярной точке, согласно алгоритму, предложенному в [7], и оптимизация велась лишь по 4 независимым коэффициентам V_n. Результаты такого описания представлены в табл. 2, где видно, что средняя ошибка воспроизведения торсионных уровней стала, естественно, несколько больше, чем была раньше [1].

В табл. 3 представлены полученные параметры потенциалов для обоих изотопических видов. Подчеркнем, что каждая из задач решалась отдельно, включая V_n, V_{min}, θ_{min}, V_{trans} и V_{cis}. Нетрудно видеть, что согласие между полученными величинами удовлетворительное. Впервые полученные параметры этих потенциалов для двух разных изотопических видов так мало различаются между собой. Таким образом, поставленная выше задача согласования потенциалов двух изотопических молекул была в первом приближении выполнена. Следующим этапом согласования этих потенциалов могла бы быть следующая процедура. Усредненный потенциал можно было бы использовать для решения прямой задачи получения торсионных уровней, которая показала бы на те узкие места, которые можно было бы вновь пересчитать для полной подгонки потенциала. Однако такая постановка задачи является в настоящий момент преждевременной, на наш взгляд, из-за низкой точности определения торсионных уровней молекулы D₂O₂.

Авторы благодарят А. В. Абраменкова, В. С. Иориша за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Мамзеев В.К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 75.
 2. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Johns W.C. // J. Chem. Phys. 1989. **91**. P. 1504.
 3. Harding L.B. // J. Phys. Chem. 1989. **93**. P. 8004.
 4. Carpenter J.E., Weinhold F. // J. Phys. Chem. 1988. **92**. P. 4306.
 5. Hunt R.H., Leacock R.A. // J. Phys. Chem. 1966. **45**. P. 3141.
 6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М., 1978. С. 122, 133.
 7. Абраменков А.В. // ЖФХ. 1995. **69**. С. 1048.

Поступила в редакцию 22.10.98