

X—H 伸缩振动泛频的同位素取代规则*

王一飞 梁映秋 唐敖庆

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

关键词 X—H 伸缩振动泛频、因子规则、加和规则

多原子分子振动基频的同位素位移给分子力常数的确定带来很大益处。对于分子的振动基频,存在着各种同位素取代规则^[1]。这些同位素取代规则是建立在 GF 矩阵之上,即采用小尺度振动近似。对于 X—H(X = C, N, O 等)类具有强烈非谐性的伸缩振动,我们发现,其基频、泛频存在至少两类同位素取代规则。本文给出了它们的表达式,并且应用到一些分子体系。

一、同位素取代规则

1. 规则 1 (因子规则) 对于 XH_n ($n = 2, 3, 4$) 分子体系,同位素取代,下列因子不变。

$$\begin{aligned}(1) \text{XH}_2: & \frac{\tilde{\nu}_1(A) - \tilde{\nu}_1(B)}{\tilde{\nu}_3(1A) + \tilde{\nu}_3(2A) - \tilde{\nu}_3(1B) - \tilde{\nu}_3(2B)}; \\(2) \text{XH}_3: & \frac{\tilde{\nu}_1(A_1) - \tilde{\nu}_1(E)}{\tilde{\nu}_2(1A_1) + \tilde{\nu}_2(2A_1) - \tilde{\nu}_2(1E) - \tilde{\nu}_2(2E)}; \\(3) \text{XH}_4: & \frac{\tilde{\nu}_1(A_1) - \tilde{\nu}_1(F_2)}{\tilde{\nu}_2(1A_1) + \tilde{\nu}_2(2A_1) - \tilde{\nu}_2(1F_2) - \tilde{\nu}_2(2F_2)}.\end{aligned}$$

式中 $\tilde{\nu}_2(1E)$ 表示 X—H 振动量子数为 2, 具有 E 对称性的第一个泛频。其它频率标号有相似的含义。

2. 规则 2 (加和规则) 对于 XH_n ($n = 2, 3, 4$) 分子体系,同位素取代,下列形式的 X—H 伸缩振动频率求和满足 Decius-Sverdlov 加和规则^[2]。

$$\begin{aligned}(1) \text{XH}_2: & \sum_i [\tilde{\nu}_i(A) + \tilde{\nu}_i(B)]; \\(2) \text{XH}_3: & \Sigma [\tilde{\nu}_i(A_1) + \tilde{\nu}_i(A_2) + 2\tilde{\nu}_i(E)]; \\(3) \text{XH}_4: & \Sigma [\tilde{\nu}_i(A_1) + 2\tilde{\nu}_i(E) + 3\tilde{\nu}_i(F_1) + 3\tilde{\nu}_i(F_2)].\end{aligned}$$

式中 $\tilde{\nu}_i(F_1)$ 表示 X—H 振动量子数为 i 具有 F_1 对称性的泛频。Σ 求和是对所有具有相同 $V_{\text{XH}} = i$ 的 X—H 振动频率进行求和。

下面就 XH_2 分子体系,对上述同位素规则给出一个简单的理论说明。X—H 伸缩振动谱可由下列哈密顿加以解释^[3]:

本文 1991 年 5 月 28 日收到。

* 国家自然科学基金资助项目。

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^i \left[\frac{1}{2\mu} P_{\alpha}^2 + V(r_{\alpha}) \right] + H_{12}, \quad V(r_{\alpha}) = D(1 - e^{-ar_{\alpha}})^2,$$

$$H_{12} = \frac{\cos \bar{\alpha}}{m_x} P_1 P_2 + f_{rr'} r_1 r_2,$$

其中 r_{α} 是 X—H 键伸缩位移坐标, μ 是 XH 约化质量, m_x 是 X 原子的质量, $\bar{\alpha}$ 是 H—X—H 键角. $f_{rr'}$ 是 XH 键之间相互作用常数. Morse 势能参数 D , a 与 Morse 频率 ω 和非谐性 ωx 的关系如下:

$$\omega = 2ah \left(\frac{D}{2\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \omega x = a^2 \hbar^2 / 2\mu.$$

同位素取代, $f_{rr'}$, D , a 保持不变. 相应的有效哈密顿矩阵元是

$$\begin{aligned} \langle n'_1 n'_2 | \hat{H}_{eff} | n_1 n_2 \rangle = & [(n_1 + n_2) \omega' - (n_1^2 + n_2^2 + n_1 + n_2) \omega x] \\ & \cdot \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} + \lambda [(n_1 + 1) n_2]^{\frac{1}{2}} \delta_{n'_1, n_1+1} \delta_{n'_2, n_2-1}, \end{aligned}$$

式中 $\omega' = \omega \left[1 - \frac{1}{8} \left(\frac{m_H \cos \bar{\alpha}}{m_H + m_x} + \frac{f_{rr'}}{f_{rr}} \right)^2 \right]$. λ 是相互耦合强度参数, 与 ω 和质量 μ 有关.

对于 $V_{XH} = n_1 + n_2 = 1$ 的 XH 振动态, 其主对角元分别为

$$|10\rangle_A: \omega' - 2\omega x + \lambda, \quad |10\rangle_B: \omega' - 2\omega x - \lambda.$$

对于 $V_{XH} = 3$ 的 XH 振动态, 其主对角元是

$$|21\rangle_A: 3\omega' - 8\omega x + 2\lambda, \quad |21\rangle_B: 3\omega' - 8\omega x - 2\lambda,$$

$$|30\rangle_A: 3\omega' - 12\omega x, \quad |30\rangle_B: 3\omega' - 12\omega x.$$

因此 $\bar{\nu}_1(A) - \bar{\nu}_1(B) = 2\lambda$,

$$\bar{\nu}_1(A) + \bar{\nu}_1(B) = 2\omega' - 4\omega x,$$

$$\bar{\nu}_3(1A) + \bar{\nu}_3(2A) - \bar{\nu}_3(1B) - \bar{\nu}_3(2B) = 4\lambda,$$

$$\bar{\nu}_3(1A) + \bar{\nu}_3(2A) + \bar{\nu}_3(1B) + \bar{\nu}_3(2B) = 12\omega' - 40\omega x.$$

可见 $\frac{\bar{\nu}_1(A) - \bar{\nu}_1(B)}{\bar{\nu}_3(1A) + \bar{\nu}_3(2A) - \bar{\nu}_3(1B) - \bar{\nu}_3(2B)}$ 与同位素取代与否无关, 且 $\Sigma[\bar{\nu}_i(A) + \bar{\nu}_i(B)]$

与 λ 无关, 仅与 ω' , ωx 有关, 即近似地只与单个 XH 键参数有关. 对于 XH_3 和 XH_4 分子体系, 文献[3,4]进行过类似的证明.

二、应用与讨论

例 1 H_2O 分子的 O—H 振动基频同位素取代效应(表 1).

表 1 H_2O 分子的 O—H 振动基频同位素位移* (cm^{-1})

对 称 性	H_2O	D_2O	HDO
A	3632	2655	2706
B	3725	2765	3680

*N₂ 基体隔离振动光谱数据, 见文献[4].

$$\Sigma[\bar{\nu}_1(A) + \bar{\nu}_1(B)](\text{H}_2\text{O}) + \Sigma[\bar{\nu}_1(A) + \bar{\nu}_1(B)](\text{D}_2\text{O}) = 12777 \text{ cm}^{-1},$$

$$2\Sigma[\bar{\nu}_1(\text{OH}) + \bar{\nu}_1(\text{OD})](\text{HDO}) = 12772 \text{ cm}^{-1},$$

结果与规则 2 十分吻合. H_2O 分子的 O—H 振动激发态频率也较好地满足规则 2.

例2 H_2S 和 D_2S 分子的 S—H 或 S—D 振动频率见文献[5,6].

对于 H_2S 分子,

$$\frac{\bar{\nu}_1(A) - \bar{\nu}_1(B)}{\bar{\nu}_3(1A) + \bar{\nu}_3(2A) - \bar{\nu}_3(1B) - \bar{\nu}_3(2B)} = \frac{2614.6 - 2627.5}{7693 + 7632 - 7617 - 7736} = 0.43$$

对于 D_2S 分子, 上述因子等于 0.44. 可见, 两因子十分接近. 这些结果与因子规则符合得很好.

经过验证, 许多其它 XH_n 分子的 X—H 振动频率都能较好地满足上述两规则. 但有两点值得注意: (1) 由于含 X—H 键的分子在许多场合下容易形成分子间氢键, 所以应用上述规则时, 应尽量选取弱分子间力环境下测定的实验数据, 如基体隔离光谱数据. (2) 若 X—H 振动与 H—X—H 弯曲振动之间存在较强的 1:2 分子内 Fermi 共振, 实验结果就与上述规则有较大偏离, 如 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ 分子, 因此利用这些规则可以间接估计这种 Fermi 共振的强弱. 这也提供一种估计这种 Fermi 共振的新方法.

参 考 文 献

- [1] Califano, S., *Vibrational States*, Wiley-Interscience, N. Y., 1976.
- [2] Child, M. S., *Acc. Chem. Res.*, 18(1985), 45.
- [3] Ahmed, M. K. & Henry, B. R., *J. Chem. Phys.*, 87(1987), 3724; *Can. J. Chem.*, 66(1988), 628.
- [4] Glew, D. N. & Rath, N. S., *Can. J. Chem.*, 49(1971), 837.
- [5] Bron, J. & Wallace, R., *Can. J. Chem.*, 56(1978), 2167.
- [6] Barnes, A. J. & Howells, J. D. R., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 68(1972), 729.