



## رویه انرژی پتانسیل، ثابت‌های نیروی مرتبه چهارم و ترازهای ارتعاشی آنیون کلر دی اکسید

علیرضا شایسته، الهه فلاطونی و مریم سادات مطلبی‌پور

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران

پست الکترونیکی: ashayesteh@ut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۲/۰۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۰۵/۱۸)

### چکیده

رویه انرژی پتانسیل یون سه اتمی  $\text{ClO}_2^-$  در حالت پایه الکترونی با محاسبات آغازین به روش خوشه جفت شده  $\text{CCSD(T)}$  محاسبه شده است. محاسبات برای ۱۲۰۰ نقطه در رویه انرژی پتانسیل انجام شده و با برازش نقاط پتانسیل محاسبه شده در عبارت انرژی پتانسیل بر حسب مختصات درونی، ثابت‌های نیروی مرتبه دوم، سوم و چهارم تعیین شدند. با به کارگیری نظریه اختلال مرتبه دوم ارتعاشی چرخشی، بسامدهای ارتعاشی هماهنگ، ثابت‌های ناهماهنگی ارتعاشی و تعدادی دیگر از ثابت‌های طیف‌سنجی برای این آنیون محاسبه شده و بسامدهای ارتعاشی بنیادی با صحت بالا تعیین شدند. همچنین، انرژی‌های ۳۰ تراز ارتعاشی پایینی با در نظر گرفتن ثابتهای ناهماهنگی محاسبه شده‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** رویه انرژی پتانسیل، روش خوشه جفت شده، ثابت‌های نیروی مرتبه چهارم، ثابت ناهماهنگی ارتعاشی

### ۱. مقدمه

تجربی و نظری وسیعی بر روی آنها صورت گرفته است. طیف ریز موج مولکول  $\text{OCIO}$  نخستین بار در سال ۱۹۵۳ ثبت شد و ثابت‌های طیف‌سنجی این مولکول گزارش شد [۱۰]. مطالعات نظری گسترده‌ای نیز بر روی تعیین پارامترهای طیف‌سنجی  $\text{OCIO}$  [۱۰-۱۵]، حالت‌های الکترونی پایه و برانگیخته این مولکول و ساز و کار واکنش تجزیه نوری  $\text{OCIO}$  [۱۶]، و محاسبه رویه‌های انرژی پتانسیل دو ایزومر ساختاری  $\text{OCIO}$  و  $\text{ClOO}$  انجام گرفته است [۱۷ و ۱۸]. برخلاف مولکول خنثی، مطالعات اندکی روی یون‌های این

در دهه‌های اخیر ترکیبات کلر و سایر هالوژن‌ها به دلیل نقش مهمی که در شیمی اتمسفر دارند بسیار مورد توجه واقع شده‌اند [۱-۲]. رادیکال‌های هالوژن در واکنش چرخه‌ای تخریب اوزون که در استراتوسفر رخ می‌دهد نقش کاتالیزگر را ایفا می‌کنند [۳]. در لایه استراتوسفر هر اتم کلر می‌تواند  $۱۰^6$  مولکول اوزون را از طریق واکنش‌های چرخه‌ای که در آن گونه‌های  $\text{ClOO}$  و  $\text{OCIO}$  نقش کاتالیزگر دارند از بین ببرد [۴-۹]. به دلیل اهمیت  $\text{ClOO}$  و  $\text{OCIO}$  در تخریب اوزون، مطالعات

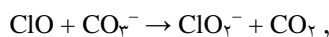
مربوط به کشش متقارن و خمش انجام گرفت. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۰۶ با روش CASPT2 و مجموعه پایه ANO-L انجام شد، هندسه تعادلی یون  $\text{ClO}_2^-$  محاسبه و گزارش شد [۲۷].

در پژوهش حاضر رویه انرژی پتانسیل آنیون  $\text{ClO}_2^-$  از طریق اسکن سه بعدی با تعداد نقاط و فواصل قابل قبول حول هندسه تعادلی مولکول محاسبه شده و با برازش نقاط حاصل در تابع انرژی پتانسیل بر حسب مختصات درونی تا مشتقات مرتبه چهارم، ثابت‌های نیرو تعیین شدند و بدین ترتیب ثابت‌های طیف سنجی و بسامدهای ارتعاشی اصلی محاسبه شدند. برای آنیون  $\text{ClO}_2^-$  تنها برای شیوه ارتعاشی کشش متقارن  $\nu_1$  مقدار تجربی با دقت  $\pm 25 \text{ cm}^{-1}$  گزارش شده است [۲۳]، از این رو نتایج محاسبات آغازین برای ثابت‌های طیف سنجی این یون از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

## ۲. مباحث نظری و محاسبات

با اعمال تقریب بورن-اپنهایمر بر روی هامیلتونی مولکولی، به ازای هر آرایش لحظه‌ای برای هسته‌ها، توزیع تقریبی الکترون‌ها از ویژه حالت‌های هامیلتونی الکترونی به دست می‌آید. بنابراین هر ویژه مقدار انرژی روی سطح انرژی پتانسیل، تابعی از مختصات هسته‌ها است که انرژی پتانسیل برای حرکت هسته‌ها در آن حالت الکترونی را تشکیل می‌دهد. از آنجایی که تابع انرژی پتانسیل مولکول، نسبت به انتقال و چرخش کل مولکول بدون تغییر می‌ماند، برای یک مولکول  $N$  اتمی، تنها تابعی از  $3N-6$  متغیر است. هر چند استفاده از مختصات کارتزین توزین شده با جرم از دیدگاه ریاضیات روشی متداول تر است، و در برنامه‌های پیشرفته محاسبات ساختار الکترونی نیز از این مختصات برای محاسبه تغییرات انرژی بر حسب جابه‌جایی در موقعیت هسته‌ها استفاده می‌شود، اما برای دستیابی به چشم اندازی فیزیکی به مسئله، استفاده از مختصاتی که از جنبه ساختاری به سهولت قابل تشخیص باشد، یعنی طول و زوایای پیوندی، مطلوب‌تر است. بدین ترتیب، با تغییر دستگاه مختصات مولکولی به مختصات درونی یعنی فواصل بین اتم‌ها

مولکول صورت گرفته است. آنیون  $\text{ClO}_2^-$  در ناحیه D از لایه‌های بالایی اتمسفر از طریق برخی واکنش‌های رادیکالی تولید شده و با اتم‌های اکسیژن واکنش می‌دهد.



بیشترین مطالعات تجربی انجام شده بر روی آنیون  $\text{ClO}_2^-$  مربوط به اندازه‌گیری دقیق انرژی الکترون خواهی در فاز گاز بوده است [۱۹-۲۱]. طیف رزونانس اسپین الکترون (ESR) این آنیون در سال ۱۹۸۱ به ثبت رسید و از تحلیل آن، ثابت جفت شدگی چهارقطبی هسته‌ای به دست آمد [۲۲]. در ۱۹۹۲ طیف فوتوالکترون این آنیون و نیز مولکول خنثی حاصل از آن ثبت و مورد بررسی واقع شد که در نتیجه آن، انرژی الکترون خواهی مولکول خنثی و گرمای تشکیل آنیون به دست آمد. از تحلیل فرانک کاندون طیف فوتوالکترون به دست آمده، ساختار هندسی تعادلی و بسامد ارتعاشی مربوط به شیوه ارتعاشی کشش متقارن تعیین شد [۲۳]. با این وجود طیفی تجربی با تفکیک بالا، که با استفاده از آن رویه انرژی پتانسیل دقیق حالت الکترونی پایه  $\text{ClO}_2^-$  قابل دستیابی باشد، تا کنون به ثبت نرسیده است.

نخستین محاسبات هارتری-فاک بر روی آنیون  $\text{ClO}_2^-$  توسط واگنر در سال ۱۹۶۲ صورت گرفت [۲۴]. در سال ۱۹۸۷ پرشین و بولدیرف محاسبات آغازین با استفاده از روش‌های هارتری-فاک و MP2 با مجموعه‌های پایه کوچک برای دو یون  $\text{ClO}_2^-$  و  $\text{ClO}_2^+$  انجام دادند [۲۵]. در سال ۱۹۹۳ پترسون و ورنر رویه انرژی پتانسیل این دو یون را با اسکن دو بعدی در نزدیک هندسه تعادلی با روش آغازین برهم‌کنش آرایشی چند مرجعی (MRCI) و با به کارگیری مجموعه پایه نسبتاً بزرگ cc-pVQZ محاسبه کردند [۲۶]. این محاسبات محدود به محاسبه تنها ۱۳ نقطه از رویه انرژی پتانسیل گونه‌های سه اتمی و برازش آنها در تابع انرژی پتانسیل با مختصات درونی تقارنی است، بدین ترتیب که در محدوده طول پیوندهای  $r_1 - r_e \leq 0.11$  و  $-0.075 \leq r_2 - r_e \leq 0.075$  آنگستروم و اندازه زاویه  $\theta - \theta_e$  برابر با  $\pm 20^\circ$  درجه، اسکن مختصه تقارنی مربوط به کشش نامتقارن با ثابت در نظر گرفتن دو مختصه

نوسانگر ناهماهنگ است که نسبت به سه مختصه درونی مولکول تنها مشتقات مرتبه دوم، سوم و چهارم انرژی پتانسیل را دارد. تعداد این مشتقات به ترتیب ۶، ۱۰ و ۱۵ است که تعداد قابل توجهی از آنها به دلیل تقارن با هم برابرند.

برای رسیدن به یک تابع انرژی پتانسیل محاسبات آغازین برای دستیابی به رویه انرژی پتانسیل آنیون با استفاده از نسخه ۳.۰.۳ بسته نرم افزاری اورکا [۲۹] انجام گرفت. به منظور انتخاب محدوده و تعداد مناسب نقاط مورد نیاز، چندین مرحله محاسبات در سطح پایین تر با به کارگیری نظریه تابعی چگالی با تابعی TPSS و مجموعه پایه ma-def2-TZVP انجام گرفت و سپس با بررسی اختلاف انرژی نقاط حاصل با انرژی موقعیت تعادلی و نیز با بررسی پراکندگی داده‌های به دست آمده، بازه مورد نظر تعیین شد. محاسبات نهایی شامل اسکن ۱۲۱۰ نقطه در محدوده طول پیوند O-Cl برابر با  $1.9 \leq r \leq 1.4$  آنگستروم و زاویه Cl-O-Cl در محدوده  $140 \leq \theta \leq 95$  درجه است. این محاسبات با استفاده از روش پساهاتری-فاک خوشه جفت شده CCSD(T) و با به کارگیری مجموعه پایه گوسی aug-cc-pV(Q+d)Z برای اتم کلر و aug-cc-pVQZ برای اتم اکسیژن انجام شده است. با برازش نقاط رویه انرژی پتانسیل محاسبه شده در معادله (۲)، ثابت‌های نیرو تعیین شدند که مقادیر آنها در جدول ۱ ارائه شده است.

به منظور بررسی صحت برازش انجام شده، نمودار مقادیر مانده برازش بر حسب انرژی نقاط در شکل ۱ ترسیم شده است. همان طور که در این نمودار نشان داده شده، تا انرژی  $12000 \text{ cm}^{-1}$  بالاتر از ته چاه پتانسیل، اختلاف انرژی به دست آمده از محاسبات با مقادیر به دست آمده از برازش (معادله (۲)) در محدوده  $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$  قرار دارد. همچنین با استفاده از محاسبات بهینه سازی انرژی، مقادیر تعادلی طول پیوندها و زاویه پیوندی به ترتیب ۱/۵۶۵ آنگستروم و ۱۱۳/۲ درجه به دست آمد.

در مرحله بعدی، با استفاده از برنامه اسپکترو [۳۰]، با به کارگیری نظریه اختلال مرتبه دوم، مقادیر ثابت‌های نیروی به دست آمده و پارامترهای تعادلی آنیون  $\text{ClO}_2^-$  برای محاسبه

و زوایای بین پیوندی،  $6-3N$  مختصه درونی خواهیم داشت، که به طور متداول با مختصات جابه جایی درونی، متناظر با شیوه‌های ارتعاشی عادی مولکول تعریف می‌شوند. بر این اساس، برای مولکول سه اتمی غیرخطی سه مختصه جابه‌جایی درونی به صورت  $S_1 = \Delta r_1$ ،  $S_2 = \Delta r_2$  و  $S_3 = \Delta \theta$  می‌توان در نظر گرفت، که به ترتیب تغییرات طول پیوند بین اتم مرکزی با اتم‌های شماره ۱ و ۲، و تغییر زاویه پیوندی را در مقایسه با مقادیر تعادلی نشان می‌دهند.

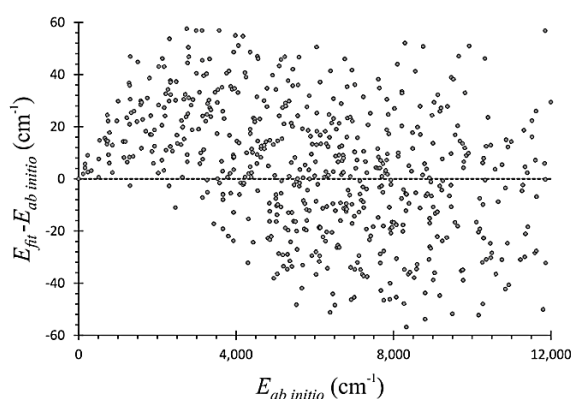
بر این اساس، بسط تابع انرژی پتانسیل بر حسب مختصات درونی با صرف نظر کردن از مشتقات بالاتر از مرتبه چهارم [۲۸] عبارت است از:

$$\begin{aligned}
 V(S_1, S_2, S_3) = & \\
 & + \frac{1}{2} [F_{11}(S_1^2 + S_2^2) + F_{33}(S_3)^2 \\
 & + 2F_{12}(S_1 S_2) + 2F_{13}(S_1 + S_2)(S_3)] \\
 & + \frac{1}{6} [F_{111}(S_1^3 + S_2^3) + F_{333}(S_3)^3 \\
 & + 3F_{112}(S_1^2 S_2 + S_2^2 S_1) + 3F_{113}(S_1^2 + S_2^2)(S_3) \\
 & + 3F_{133}(S_1 + S_2)(S_3)^2 + 6F_{123}(S_1 S_2 S_3)] \\
 & + \frac{1}{24} [F_{1111}(S_1^4 + S_2^4) + F_{3333}(S_3)^4 \\
 & + 4F_{1112}(S_1^3 S_2 + S_2^3 S_1) + 4F_{1113}(S_1^3 + S_2^3)(S_3) \\
 & + 4F_{1333}(S_1 + S_2)(S_3)^3 \\
 & + 6F_{1122}(S_1^2 S_2^2) + 6F_{1133}(S_1^2 + S_2^2)(S_3)^2 \\
 & + 12F_{1123}(S_1^2 S_2 + S_2^2 S_1)(S_3) \\
 & + 12F_{1233}(S_1 S_2 S_3^2)],
 \end{aligned} \quad (2)$$

که در آن، مشتقات مرتبه دوم و سوم و چهارم انرژی پتانسیل نسبت به هر سه مختصه درونی به طور کامل در نظر گرفته شده که همان ضرایب بسط هستند. به دلیل وجود تقارن در آنیون سه اتمی  $\text{ClO}_2^-$ ، ثابت‌های نیروی مربوط به  $S_1$  و  $S_2$  یکسان هستند، ولی جملاتی که در آنها حاصل ضرب  $S_1$  و  $S_2$  ظاهر می‌شود ثابت‌های مخصوص خود را دارند ( $F_{11} = F_{22} \neq F_{12}$ ). به همین ترتیب، ضرایب  $F_{13}$  و  $F_{23}$  نیز با هم برابر هستند که در معادله (۲) از تکرار آنها خودداری شده و به جای هر دو  $F_{13}$  نوشته شده است. برای رسیدن به یک تابع انرژی پتانسیل که توصیف نسبتاً دقیقی از مولکول واقعی به ما بدهد، وجود همه ضرایب معادله (۲) لازم است؛ زیرا این یک معادله استاندارد برای

جدول ۱. ثابت‌های نیروی حاصل از برازش نقاط رویه انرژی پتانسیل حالت پایه الکترونی آنیون  $\text{ClO}_2^-$ . اعداد داخل پرانتز میزان عدم قطعیت (یک انحراف معیار) نسبت به آخرین رقم با معنی گزارش شده را نشان می‌دهند.

مقدار برازش شده	ثابت نیرو
$۴,۵۶۷۰(۲۲)$	$F_{11} = F_{22} \text{ (aJ } \text{Å}^{-2})$
$۱,۱۶۷۷(۱۷)$	$F_{33} \text{ (aJ rad}^{-2})$
$۰,۱۴۱۹(۲۱)$	$F_{12} \text{ (aJ } \text{Å}^{-2})$
$-۰,۰۹۵۹۰(۹۰)$	$F_{13} = F_{23} \text{ (aJ } \text{Å}^{-1} \text{ rad}^{-1})$
$-۳۱,۲۱۵(۴۲)$	$F_{111} = F_{222} \text{ (aJ } \text{Å}^{-3})$
$-۱,۶۷۸(۱۰)$	$F_{333} \text{ (aJ rad}^{-3})$
$-۱,۱۵۶(۱۷)$	$F_{112} = F_{221} \text{ (aJ } \text{Å}^{-3})$
$۰,۲۰۲۵(۸۵)$	$F_{113} = F_{223} \text{ (aJ } \text{Å}^{-2} \text{ rad}^{-1})$
$-۱,۴۸۸۳(۵۰)$	$F_{333} = F_{333} \text{ (aJ } \text{Å}^{-1} \text{ rad}^{-3})$
$-۰,۰۴۸۲(۵۵)$	$F_{133} \text{ (aJ } \text{Å}^{-2} \text{ rad}^{-1})$
$۱۲۱,۴۳(۵۵)$	$F_{1111} = F_{2222} \text{ (aJ } \text{Å}^{-4})$
$۲,۵۸(۱۴)$	$F_{3333} \text{ (aJ rad}^{-4})$
$-۱,۴۰(۱۴)$	$F_{1113} = F_{2223} \text{ (aJ } \text{Å}^{-4})$
$-۰,۹۸۸(۹۰)$	$F_{1113} = F_{2223} \text{ (aJ } \text{Å}^{-3} \text{ rad}^{-1})$
$۱,۷۹۲(۳۶)$	$F_{1333} = F_{2333} \text{ (aJ } \text{Å}^{-1} \text{ rad}^{-3})$
$۳,۶۵(۱۳)$	$F_{1133} \text{ (aJ } \text{Å}^{-4})$
$۰,۸۶۷(۳۵)$	$F_{1133} = F_{2233} \text{ (aJ } \text{Å}^{-2} \text{ rad}^{-2})$
$۰,۳۸۹(۲۷)$	$F_{1133} = F_{2233} \text{ (aJ } \text{Å}^{-3} \text{ rad}^{-1})$
$۱,۸۹۱(۲۴)$	$F_{1333} \text{ (aJ } \text{Å}^{-2} \text{ rad}^{-2})$



شکل ۱. نمودار مانده برازش نقاط انرژی پتانسیل حاصل از محاسبات برای آنیون  $\text{ClO}_2^-$ .

ماتریس‌های **G** و **F** به ترتیب برای انرژی جنبشی و ثابت‌های مرتبه دوم تابع انرژی پتانسیل ساخته شده و ماتریس **GF**

پارامترهای طیف سنجی این یون به کار گرفته شدند. مراحل محاسبه در برنامه اسپکترو به این صورت است: ابتدا

$$\begin{aligned} v_1 &= \omega_1 + 2x_{11} + \frac{1}{2}x_{12} + \frac{1}{2}x_{13}, \\ v_2 &= \omega_2 + 2x_{22} + \frac{1}{2}x_{12} + \frac{1}{2}x_{23}, \\ v_3 &= \omega_3 + 2x_{33} + \frac{1}{2}x_{13} + \frac{1}{2}x_{23}, \end{aligned} \quad (4)$$

با استفاده از نظریه اختلال مرتبه دوم، می‌توان مقادیر ثابت‌های چرخشی یک مولکول سه اتمی با گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$  را به صورت زیر نوشت [۲۸]:

$$\begin{aligned} A_v &= A_e - \sum_{i=1}^3 \alpha_i^A (v_i + 1/2), \\ B_v &= B_e - \sum_{i=1}^3 \alpha_i^B (v_i + 1/2), \\ C_v &= C_e - \sum_{i=1}^3 \alpha_i^C (v_i + 1/2), \end{aligned} \quad (5)$$

که در آن، مقادیر ثابت‌های چرخشی تعادلی  $A_e$ ،  $B_e$  و  $C_e$  به طور مستقیم از هندسه تعادلی مولکول (طول پیوند و زاویه تعادلی) محاسبه می‌شوند. ثابت‌های جفت‌شدگی چرخش-ارتعاش  $\alpha_i^A$ ،  $\alpha_i^B$  و  $\alpha_i^C$ ، تغییرات هر کدام از ثابت‌های چرخشی را در اثر هر یک از شیوه‌های ارتعاشی نشان می‌دهند. برای محاسبه این پارامترها، معادلاتی از نظریه اختلال مرتبه دوم به دست می‌آیند [۲۸] که نسبتاً شبیه به معادله مربوط به مولکول دو اتمی بوده و با داشتن ثابت‌های چرخشی تعادلی، بسامدهای ارتعاشی هماهنگ، و ثابت‌های نیروی مرتبه سوم در تابع انرژی پتانسیل، می‌توان مقادیر  $\alpha_i^A$ ،  $\alpha_i^B$  و  $\alpha_i^C$  را محاسبه کرد.

همه پارامترهای طیفی محاسبه شده در این پژوهش برای آنیون  $\text{ClO}_2^-$  به همراه مقادیر تجربی موجود و مقادیر محاسبه شده در سایر پژوهش‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقدار محاسبه شده برای بسامد ارتعاشی  $v_1$  و همچنین هندسه تعادلی به دست آمده از محاسبات در محدوده خطای تجربی قرار دارد.

با استفاده از ثابت‌های طیف سنجی به دست آمده، انرژی ارتعاشی حالت پایه و تعدادی از ترازهای ارتعاشی برانگیخته از معادله (۳) محاسبه شده و نتایج حاصل در جدول ۳ ارائه شده است.

قطری می‌شود تا شیوه‌های نرمال ارتعاشی و بسامدهای مربوطه بر اساس تقریب نوسانگر هماهنگ به دست آیند [۳۱]. سپس ثابت‌های نیروی مرتبه‌های بالاتر (سوم و چهارم) از مختصات درونی به مختصات نرمال تبدیل شده [۳۲] و ثابت‌های مربوط به ناهماهنگی نوسانگر با استفاده از معادلاتی که از نظریه اختلال مرتبه دوم به دست آمده محاسبه می‌شوند. همه معادلات لازم برای محاسبه ثابت‌های ناهماهنگی ( $x_{ij}$ ) از ثابت‌های نیروی مرتبه سوم و چهارم بر اساس مختصات نرمال در مرجع [۲۸] آمده‌اند. برای آنیون  $\text{ClO}_2^-$  با گروه نقطه‌ای  $C_{2v}$ ، شیوه‌های ارتعاشی نرمال شامل کشش متقارن ( $a_1$ )، خمش ( $a_1$ ) و کشش پادمقارن ( $b_2$ ) هستند. بدین ترتیب، انرژی ارتعاشی مولکول تا تقریب مرتبه دوم اختلال [۲۸] عبارت است از:

$$\begin{aligned} E(v_1, v_2, v_3) &= \\ &\omega_1 (v_1 + 1/2) + \omega_2 (v_2 + 1/2) + \omega_3 (v_3 + 1/2) \\ &+ x_{11} (v_1 + 1/2)^2 + x_{22} (v_2 + 1/2)^2 + x_{33} (v_3 + 1/2)^2 \\ &+ x_{12} (v_1 + 1/2)(v_2 + 1/2) + x_{13} (v_1 + 1/2)(v_3 + 1/2) \\ &+ x_{23} (v_2 + 1/2)(v_3 + 1/2), \end{aligned} \quad (3)$$

که در آن  $v_1$ ،  $v_2$  و  $v_3$  اعداد کوانتومی ارتعاشی و  $\omega_1$ ،  $\omega_2$  و  $\omega_3$  به ترتیب، بسامدهای ارتعاشی هماهنگ متناظر با شیوه‌های ارتعاشی کشش متقارن، خمش و کشش پادمقارن هستند.  $x_{11}$ ،  $x_{22}$  و  $x_{33}$  ثابت‌های ناهماهنگی ارتعاشی مربوط به هر یک از شیوه‌های ارتعاشی بوده و  $x_{12}$ ،  $x_{13}$  و  $x_{23}$  ثابت‌های ناهماهنگی ارتعاشی مربوط به جفت شدن شیوه‌های ارتعاشی مختلف هستند. همان‌طور که گفته شد، برای تعیین مقادیر بسامد‌های ارتعاشی هماهنگ تنها ثابت‌های نیروی مرتبه دوم در جدول ۱ مورد استفاده قرار گرفته‌اند، در حالی که برای تعیین مقادیر ثابت‌های ناهماهنگی به ثابت‌های نیروی مرتبه سوم و چهارم نیاز است.

با به کارگیری مقادیر بسامدهای ارتعاشی هماهنگ و ثابت‌های ناهماهنگی به دست آمده، مقادیر بسامدهای ارتعاشی بنیادی  $v_1$ ،  $v_2$  و  $v_3$  برای آنیون  $\text{ClO}_2^-$  از روابط زیر که مستقیماً از معادله (۳) به دست می‌آیند قابل تعیین خواهد بود:

جدول ۲. ثابت‌های طیفی محاسبه شده برای حالت پایه الکترونی آنیون  $\text{ClO}_2^-$  به همراه نتایج سایر پژوهش‌ها.

ثابت طیفی	مقدار	تجربی [۲۳]	[۲۶]
$r_e$ (Å)	۱,۵۶۵	$1,563 \pm 0,002$	۱,۵۸۳
$\theta_e$ (deg)	۱۱۳,۲	$112 \pm 2$	۱۱۳,۷
$\omega_1$ (cm <sup>-1</sup> )	۸۱۹,۰		۷۷۸
$\omega_2$ (cm <sup>-1</sup> )	۳۷۸,۵		۳۶۷
$\omega_3$ (cm <sup>-1</sup> )	۸۷۵,۹		
$x_{11}$ (cm <sup>-1</sup> )	-۴,۲۷		
$x_{22}$ (cm <sup>-1</sup> )	-۰,۸۱		
$x_{33}$ (cm <sup>-1</sup> )	-۵,۳۸		
$x_{12}$ (cm <sup>-1</sup> )	-۳,۵۹		
$x_{13}$ (cm <sup>-1</sup> )	-۱۸,۴۱		
$x_{23}$ (cm <sup>-1</sup> )	-۴,۹۸		
$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	۷۹۹,۵	$774 \pm 25$	
$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	۳۷۲,۶		
$\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> )	۸۵۴,۵		
$A_e$ (MHz)	۴۰۶۰۲		
$B_e$ (MHz)	۹۲۱۵		
$C_e$ (MHz)	۷۵۱۰		
$\alpha_1^A$ (MHz)	۳۲,۷۷		
$\alpha_2^A$ (MHz)	-۶۸۲,۱		
$\alpha_3^A$ (MHz)	۳۱۶,۳		
$\alpha_1^B$ (MHz)	۵۸,۳۶		
$\alpha_2^B$ (MHz)	۱۳,۵۷		
$\alpha_3^B$ (MHz)	۵۴,۴۵		
$\alpha_1^C$ (MHz)	۶۳,۵۳		
$\alpha_2^C$ (MHz)	۲۶,۵۳		
$\alpha_3^C$ (MHz)	۲۴,۴۴		

### ۳. بحث و نتیجه‌گیری

استفاده از روش خوشه جفت شده CCSD(T) و مجموعه‌های پایه بزرگ محاسبه شده و از برازش این نقاط در عبارت تابع انرژی پتانسیل بر حسب مختصات درونی تا حد مشتقات مرتبه

رویه انرژی پتانسیل حالت پایه الکترونی آنیون  $\text{ClO}_2^-$  از طریق اسکن سه بعدی در ۱۲۱۰ نقطه حول هندسه تعادلی مولکول با

جدول ۳. ترازهای ارتعاشی پیش‌بینی شده حاصل از محاسبات برای حالت پایه الکترونی آنیون  $\text{ClO}_2^-$ .

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$E(\nu_1, \nu_2, \nu_3) (\text{cm}^{-1})$
۰	۰	۰	۰,۰
۰	۱	۰	۳۷۲,۶
۰	۲	۰	۷۴۳,۶
۱	۰	۰	۷۹۹,۵
۰	۰	۱	۸۵۴,۵
۰	۳	۰	۱۱۱۲,۹
۱	۱	۰	۱۱۶۸,۵
۰	۱	۱	۱۲۲۲,۱
۰	۴	۰	۱۴۸۰,۷
۱	۲	۰	۱۵۳۵,۹
۰	۲	۱	۱۵۸۸,۱
۲	۰	۰	۱۵۹۰,۵
۱	۰	۱	۱۶۳۵,۶
۰	۰	۲	۱۶۹۸,۱
۰	۵	۰	۱۸۴۶,۸
۱	۳	۰	۱۹۰۱,۷
۰	۳	۱	۱۹۵۲,۴
۲	۱	۰	۱۹۵۵,۹
۱	۱	۱	۱۹۹۹,۶
۰	۱	۲	۲۰۶۰,۸
۰	۶	۰	۲۲۱۱,۴
۱	۴	۰	۲۲۶۵,۹
۰	۴	۱	۲۳۱۵,۲
۲	۲	۰	۲۳۱۹,۷
۱	۲	۱	۲۳۶۲,۰
۳	۰	۰	۲۳۷۰,۰
۲	۰	۱	۲۴۰۸,۲
۰	۲	۲	۲۴۲۱,۸
۱	۰	۲	۲۴۶۰,۹
۰	۰	۳	۲۵۳۱,۱
۰	۷	۰	۲۵۷۴,۳

چهارم، ثابت‌های نیروی مرتبه دوم، سوم و چهارم به دست آمدند. با استفاده از ثابت‌های نیروی به دست آمده، بسامدهای

ارتعاشی هماهنگ، ثابت‌های ناهماهنگی ارتعاشی و برخی ثابت‌های طیفی دیگر به دست آمده و بسامدهای ارتعاشی

فوتوالکترون به دست آمده، نشان می دهد که مقادیر محاسبه شده در محدوده خطای تجربی قرار داشته و از این رو سایر نتایج به دست آمده در این پژوهش می تواند با دقت قابل قبولی برای توصیف طیف ارتعاشی - چرخشی این آنیون به کار رود.

بنیادی  $\nu_1$ ،  $\nu_2$  و  $\nu_3$  برای آنیون  $\text{ClO}_2^-$  تعیین شدند. مقایسه پارامترهای هندسی تعادلی و بسامد ارتعاشی مربوط به شیوه کشش متقارن به دست آمده از این محاسبات با داده های طیف سنجی تجربی موجود که از تحلیل فرانک کاندون طیف

## مراجع

1. M J Molina, F S Rowland, *Nature* **249** (1974) 810.
2. W H Brune, J G Anderson, and K R Chan, *Journal of Geophysical Research* **94** (1989) 16649.
3. F.S. Rowland, *Annual Review of Physical Chemistry* **42** (1991) 731.
4. R.P. Wayne, "Chemistry of Atmospheres", Clarendon, Oxford (1991).
5. L T Molina and M J Molina, *Journal of Physical Chemistry* **91** (1987) 433.
6. S P Sander, R R Friedl, and Y L Yung, *Science* **245** (1989) 1095.
7. M B McElroy, R J Salawitch, S C Wofsy, and J A Logan, *Nature* **321** (1986) 759.
8. J L Gole, *Journal of Physical Chemistry* **84** (1980) 1333.
9. V Vaida, S Solomon, E C Richard, E Ruhl, and A Jefferson, *Nature* **342** (1989) 405.
10. R F Curl Jr, J L Kinsey, J G Baker, J C Baird, G R Bird, R F Heiderberg, T M Sugden, D R Jenkins, and C N Kenney, *Physical Review* **121** (1961) 1119.
11. R F Curl Jr, R F Heiderberg, and J L Kinsey, *Physical Review* **125** (1962) 1993.
12. W M Tolles, J L Kinsey, R F Curl Jr, and R F Heiderberg, *Journal of Chemical Physics* **37** (1962) 927.
13. M G Krishna Pillai, and R F Curl Jr, *Journal of Chemical Physics* **37** (1962) 2921.
14. R P Mariella, and R F Curl Jr, *Journal of Chemical Physics* **52** (1970) 757.
15. K Miyasaki, M Tanoura, K Tanaka, and T Tanaka, *Journal of Molecular Spectroscopy* **116** (1986) 435.
16. K A Peterson, and H J Werner, *Journal of Chemical Physics* **96** (1992) 8948.
17. K A Peterson, H J Werner, *Journal of Chemical Physics* **105** (1996) 9823.
18. O B Teixeira, V C Mota, J M Garcia de la Vega, A J Varandas, *Journal of Physical Chemistry A* **118** (2014) 4851.
19. D Wecker, A A Christodoulides, and R N Schindler, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **38** (1981) 391.
20. V I Alekseev, L I Fedorova, and A V Baluev, *Akad Nauk SSSR Bulletin of Chemical Science* **32** (1983) 980.
21. L M Babcock, T Pentecost, and W H Koppenol, *Journal of Physical Chemistry* **93** (1989) 8126.
22. J R Byberg, *Chemical Physics Letters* **81** (1981) 156.
23. M K Gilles, M L Polak, and W C Lineberger, *Journal of Chemical Physics* **96** (1992) 8012.
24. E L Wagner, *Journal of Chemical Physics* **37** (1962) 751.
25. V L Pershin and A I Boldyrev, *Akad Nauk SSSR Bulletin of Chemical Science* **36** (1987) 722.
26. K A Peterson and H J Werner, *Journal of Chemical Physics* **99** (1993) 302.
27. Z Z Wei, B T Li, H X Zhang, C C Sun, and K L Han, *Journal of Computational Chemistry* **28** (2006) 467.
28. D Papousek and M R Aliev, "Molecular vibrational-rotational spectra: theory and applications of high resolution infrared, microwave and Raman spectroscopy of polyatomic molecules", Elsevier (1982).
29. F Neese, *Computational Molecular Science* **2** (2012) 73.
30. A Willetts, J F Gaw, W H Green Jr., and N C Handy, "SPECTRO-a program for the derivation of spectroscopic constants from provided quartic force fields and cubic dipole fields, version 1.2", Department of Chemistry, University of Cambridge, 2006.
31. P F Bernath, "Spectra of atoms and molecules", 3rd ed., Oxford (2016).
32. A R Hoy, I M Mills, and G Strey, *Molecular Physics* **24** (1972) 1265.