

О ВЛИЯНИИ ДЕФОРМАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ РАЗРЫВАЕМОЙ СВЯЗИ НА ВЕРОЯТНОСТЬ ПРЕДИССОЦИАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. Г. Плотников

Показано, что при учете деформационных колебаний разрываемой связи преддиссоциация многоатомной молекулы описывается как переход атома через трехмерный барьер. Получено выражение для вероятности прохождения через такой барьер. Величина вероятности преддиссоциации в случае подбарьерных переходов при учете деформационных колебаний больше, а в случае надбарьерных переходов меньше, чем при неучете их.

В работе [1] рассматривался механизм радикальной преддиссоциации многоатомных молекул. Основное содержание этой работы сводится к следующему. При электронном возбуждении многоатомной молекулы, содержащей большое число однотипных связей, вследствие делокализации возбуждения отдельные связи разрываются тем меньше, чем больше их число. Это позволяет построить два вида термов, описывающих зависимость энергии молекулы от длины разрываемой связи. Один терм, соответствующий состоянию, когда энергия возбуждения делокализована по всей молекуле, является связывающим и его вид как для синглетного, так и для триплетного возбужденных состояний мало отличается от вида терма основного состояния молекулы. Второй терм, относящийся к состоянию системы со спином, равным единице, является отталкивательным и соответствует локализации энергии возбуждения на разрываемой связи. Учет взаимодействия состояний, соответствующих этим двум термам, приводит к возможности перехода между ними, т. е. к распаду молекулы. В связи с тем что в [1] анализировалась зависимость энергии только от длины разрываемой связи, при вычислении величины вероятности преддиссоциации были учтены лишь валентные колебания. Другими словами, преддиссоциация молекулы в [1] рассматривалась как прохождение атома через одномерный барьер. Здесь мы более подробно проанализируем зависимость энергии молекулы в интересующих нас двух состояниях от относительного расположения атомов разрываемой связи. Для определенности будем рассматривать разрыв С—Н-связи. Перенесение результатов на другие случаи возможно только при выполнении условий, указанных ниже.

Как уже говорилось, один терм (i) имеет связывающий характер, а второй (f) — антисвязывающий. Для описания их поверхностей (U_i и U_f) проще всего исходить из выражения для энергии в форме Гайтлера и Лондона [2]. Тогда

$$U_i = Q(x) + J(x, y, z), \quad U_f = Q(x) - J(x, y, z). \quad (1)$$

Здесь Q — кулоновская, а J — обменная энергия связи С—Н. Координаты x, y, z характеризуют положение атома Н относительно атома С. Начало системы координат совпадает с равновесным (в состоянии i) положением атома Н, а направление осей указано на рис. 1. Зависимостью Q от y и z в (1) пренебрегается [2]. В этой работе, как и в [1],

мы будем считать, что в момент перехода положение атомов молекулы, за исключением отрываемого атома, не меняется. Это выполняется при условии, если атомы, соседние с разрываемой связью, достаточно тяжелые или равновесная конфигурация радикала (с учетом условий, в которых он появляется^[1]) не отличается от конфигурации молекулы. Зависимость U_i и U_f от x проанализирована в [1]. Для исследования зависимости U_i и U_f от y и z заметим, что обменный интеграл J приближенно пропорционален квадрату косинуса угла θ , образованного направлением линии, соединяющей атомы Н и С с направлением равновесного положения связи^[2]. Тогда при малых θ

$$J(\theta) \approx J_0(1 - \theta^2) \quad (2)$$

и

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial \theta}\right)_{\theta=0} = \left(\frac{\partial U_f}{\partial \theta}\right)_{\theta=0} = 0, \quad \frac{\partial^2 U_i}{\partial \theta^2} = -2J_0, \quad \frac{\partial^2 U_f}{\partial \theta^2} = 2J_0. \quad (3)$$

Так как $J_0 < 0$, из (3) можно видеть, что энергия U_i растет (связывающий характер терма), а энергия U_f убывает (отталкивательный характер терма) квадратично с ростом θ (y и z). В соответствии с (3) запишем

$$U_i = \frac{\mu\omega_1^2}{2}x^2 + \frac{\mu\omega_2^2}{2}(y^2 + z^2), \quad (4)$$

$$U_f = U_0 - Fx - \frac{k}{2}(y^2 + z^2). \quad (5)$$

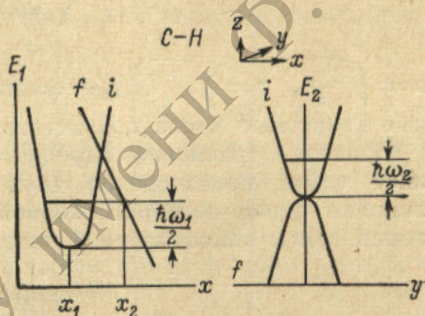


Рис. 1. Схематическое изображение сечений поверхностей термов i и f .

Кривая в левой части рисунка сдвинута по сравнению с формулой (4) на величину x_1 .

Здесь μ — приведенная масса С—Н-связи; ω_1 — частота валентных, а ω_2 — деформационных колебаний ее; U_0 — константа, определяющая относительное положение термов U_i и U_f и зависящая от энергии возбуждения молекулы; $F = -\frac{\partial U_f}{\partial x}$ — сила на отталкивательном терме, действующая в направлении x ; k — некоторая константа. Из (3) следует, что $k = \mu\omega_2^2$. Ниже будет дана более точная оценка соотношения между k и $\mu\omega_2^2$.

Проанализируем допущения, которые мы сделали, записав уравнение поверхностей термов в виде (4) и (5). Здесь, как и в [1], пренебрегается дисперсией частот нормальных колебаний. Это позволяет свести задачу в данном случае к трехмерной. Из физических соображений ясно, что учет дисперсии должен привести к некоторому «размытию» величины колебательной энергии на терме i и в связи с этим к эффективному изменению высоты потенциального барьера. Поскольку высота барьера в случае разрыва С—Н-связи ≥ 0.5 эв^[1], а величина дисперсии колебаний С—Н-связи $\sim 10^{-2}$ эв^[3], влиянием ее на вероятность преддиссоциации можно пренебречь.¹ Второе допущение заключается в том, что в (4) и (5) пренебрегается взаимодействием движений по осям x и y и z . Это оправдано тем, что деформационные и валентные колебания С—Н-связи имеют сильно различающиеся энергии и поэтому слабо смешаны^[3]. Второе обстоятельство, оправдывающее сделанное допущение, заключается в том, что область перехода [область изменения переменной ω_2/F в формуле (31), дающая основной вклад в величину интеграла] при $k \sim \mu\omega_2^2$ равна ~ 0.1 ат. ед., в то время как характерным расстоянием

¹ Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в другом месте.

изменения $J(x)$, а следовательно k и ω_2 , является ~ 1 ат. ед. Рассматриваемая модель имеет ограниченную применимость при описании разрыва С—Н-связи в СН_2 -группе, так как трудно представить, что при отрыве одного атома Н второй атом Н не будет перемещаться. Таким образом, модель можно обосновать для случая отрыва Н от π -электронных молекул и радикалов и для разрыва третичной С—Н-связи в парафинах.

Перейдем к вычислению вероятности перехода между состояниями i и f . Решением уравнения Шредингера с потенциальной энергией (4) является произведение функций гармонического осциллятора

$$\Psi_i(x, y, z) = N \exp\left(-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{\beta^2 y^2}{2} - \frac{\beta^2 z^2}{2}\right) H_{v_1}(\alpha x) H_{v_2}(\beta y) H_{v_3}(\beta z), \quad (6)$$

где N — нормировочный множитель

$$N = \left(\frac{\mu\omega_1\omega_2}{\pi^3\hbar^3}\right)^{1/4} \frac{2^{-1/2(v_1+v_2+v_3)}}{\sqrt{v_1! v_2! v_3!}}, \quad (7)$$

$\alpha = \sqrt{\frac{\mu\omega_1}{\hbar}}$, $\beta = \sqrt{\frac{\mu\omega_2}{\hbar}}$ H_{v_i} — полиномы Эрмита порядка v_i , v_i — колебательные квантовые числа соответствующих осцилляторов.

Решение уравнения Шредингера с потенциалом (5) также представляет собой произведение трех функций, каждая из которых зависит лишь от одной пространственной переменной. Движение атома в направлении оси x описывается функцией Эйри [3]

$$\Psi_f(x) = \frac{(2\mu)^{1/3}}{\pi^{1/2} F^{1/2} \hbar^{2/3}} \int_0^\infty \cos\left(\frac{u^3}{3} + \zeta u\right) du, \quad (8)$$

где $\zeta = -\left(x + \frac{E_1}{F} - \frac{U_0}{F}\right) \left(\frac{2\mu F}{\hbar^2}\right)^{1/3}$ и E_1 — энергия движения в направлении оси x . $\Psi_f(x)$ — нормирована при этом на $\delta(E_1)$.

Для функции $\Psi_f(y)$ имеем уравнение

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} k y^2 + E_2\right) \Psi_f(y) = 0, \quad (9)$$

где E_2 — энергия движения атома в направлении y . Вводя безразмерные переменные

$$\xi = y \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4} \quad \text{и} \quad \varepsilon = \frac{E_2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{k}}, \quad (10)$$

последнее уравнение перепишем в виде

$$\Psi_f''(\xi) + \xi^2 \Psi_f(\xi) + 2\varepsilon \Psi_f(\xi) = 0. \quad (11)$$

Если искать решение уравнения (11) в виде $\xi^{-1/2} M(\eta)$ с $\eta = i\xi^2$, то для $M(\eta)$ получается уравнение, относящееся к типу уравнений Уиттекера

$$M''(\eta) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{3}{16} \eta^{-2} - \frac{i\varepsilon}{2} \eta^{-1}\right) M(\eta) = 0, \quad (12)$$

решения которого выражаются через вырожденную гипергеометрическую функцию $F(\alpha, \gamma, z)$ [5]. Тогда для $\Psi_f(\xi)$ получаем два решения

$$\Psi_f^-(\xi) = \xi \exp\left(-\frac{i\xi^2}{2}\right) F\left(\frac{3}{4} + \frac{i\varepsilon}{2}, \frac{3}{2}, i\xi^2\right), \quad (13)$$

$$\Psi_f^+(\xi) = \exp\left(-\frac{i\xi^2}{2}\right) F\left(\frac{1}{4} + \frac{i\varepsilon}{2}, \frac{1}{2}, i\xi^2\right). \quad (14)$$

Первое из этих решений нечетно, второе — четно. Мы в дальнейшем будем считать $v_2 = v_3 = 0$ и потому разрешенным будет переход только в состоянии с Ψ_f^+ .² Нормируем Ψ_f^+ на $\delta(E_2)$ так, чтобы сумма потоков вероятности справа и слева равнялась $(2\pi\hbar)^{-1}$. Используя асимптотику гипергеометрической функции, получим

$$\Psi_f^+(\xi) = \frac{\left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{i\varepsilon}{2}\right) \right|}{2\pi} \left(\frac{\mu^3}{\hbar^6}\right)^{1/6} \exp\left(\frac{\pi\varepsilon}{4} - \frac{i\varepsilon^2}{2}\right) F\left(\frac{1}{4} + \frac{i\varepsilon}{2}, \frac{1}{2}, i\varepsilon^2\right). \quad (15)$$

Здесь $\Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{i\varepsilon}{2}\right)$ — Γ -функция Эйлера от комплексного аргумента $\left(\frac{1}{4} + \frac{i\varepsilon}{2}\right)$. Аналогичный вид имеет функция, описывающая движение атома в состоянии f в направлении оси z .

В первом порядке теории возмущений вероятность перехода из состояния i с энергией E_i в состояние f с энергией в интервале E_f и $E_f + dE_f$ равна (все дальнейшие выражения записаны в атомных единицах)

$$dW = 2\pi |V_{if} S_{if}|^2 \delta(E_i - E_f) dE_f, \quad (16)$$

где V_{if} — электронный матричный элемент перехода, величина которого оценивалась в [1], S_{if} — фактор Франка—Кондона, равный интегралу перекрытия ядерных волновых функций в i - и f -состояниях, $E_f = E_1 + E_2 + E_3$. Для удобства сравнения результатов с одномерным случаем положим $E_i = \omega_2$, т. е. начальная энергия равна сумме нулевых энергий деформационных колебаний. Интеграл перекрытия S_{if} равен произведению трех интегралов

$$S_1(E_1) = \langle \Psi_i(x) | \Psi_f(x) \rangle, \quad S_2(E_2) = \langle \Psi_i(y) | \Psi_f(y) \rangle \quad \text{и} \quad S_3(E_3) = \langle \Psi_i(z) | \Psi_f(z) \rangle.$$

Интеграл S_1 вычислялся в работах [1, 6] и равен

$$S_1(E_1) = \left(\frac{2^{10}\mu}{F^2\pi^3\omega_1^3}\right)^{1/2} (2^{v_1}v_1!)^{-1/2} \left[\frac{\partial^{v_1}}{\partial t^{v_1}} S(t) \right]_{t=0}, \quad (17)$$

$$S(t) = \exp\left(t^2 - \frac{c^3}{a^3}t + \frac{a}{2}x'_0 + \frac{b}{2}\right) \Phi\left(x'_0c + d - \frac{2c}{a}t\right), \quad (18)$$

где $\alpha = \sqrt{\mu\omega_1}$, $c = (2\mu F)^{1/2}$, $a = \frac{c^3}{a^2}$, $b = \frac{c^6}{6a^6}$, $d = \frac{c^4}{4a^4}$, $x'_0 = x_0 - \frac{E_1}{F}$,

$x_0 = \frac{U_0}{F} = x_2 - x_1$ (рис. 1), $\Phi(z)$ — функция Эйри. Вычисляя интеграл S_2 (по [4], стр. 695), получим

$$|S_2(E_2)| = \frac{1}{\sqrt{2}\pi^{1/4}\omega_2^{1/2}} \left(\frac{1}{n}\right)^{1/8} (1+n)^{-1/4} \left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{iE_2}{2\omega_2\sqrt{n}}\right) \right| \exp\left(\frac{\gamma E_2}{2\omega_2\sqrt{n}}\right), \quad (19)$$

где

$$n = \frac{\hbar}{\mu\omega_2^2}, \quad \gamma = \frac{\pi}{2} + \arg(1 - n - 2i\sqrt{n}). \quad (20)$$

При этом необходимо взять наименьший по модулю аргумент числа $1 - n - 2i\sqrt{n}$. Аналогичный вид имеет интеграл $S_3(E_3)$.

² Вероятность возбуждения деформационных колебаний (как при поглощении энергии, так и при безызлучательных переходах) мала вследствие слабой зависимости частоты и равновесных координат деформационных колебаний от электронного состояния молекулы. Малая вероятность возбуждения деформационных колебаний при безызлучательных переходах связана также с относительной малостью их частот.

Запишем выражение для вероятности перехода между состояниями i и f в виде

$$W_3 = 2\pi |V_{if}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| S_1\left(x_0 - \frac{E_1}{F}\right) S_2(E_2) S_3(E_3) \right|^2 \times \\ \times \delta(\omega_2 - E_1 - E_2 - E_3) dE_1 dE_2 dE_3. \quad (21)$$

Вероятность перехода в одномерном случае равна

$$W_1 = 2\pi |V_{if}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} S_1^2\left(x_0 - \frac{E_1}{F}\right) \delta(E_1) dE_1 = 2\pi |V_{if}|^2 S_1^2(x_0). \quad (22)$$

Интегрируя выражение (21) по E_1 , получим

$$W_3 = 2\pi |V_{if}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} S_1^2\left(x_0 - \frac{\omega_2}{F} + \frac{E_2 + E_3}{F}\right) |S_2(E_2) S_3(E_3)|^2 dE_2 dE_3. \quad (23)$$

Для дальнейших вычислений нам необходимо иметь аналитическое представление функции $\left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{iE_2}{2\omega_2 \sqrt{n}}\right) \right|^2$. Используя связь Γ -функции с B -функцией, получим

$$\left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{iE_2}{2\omega_2 \sqrt{n}}\right) \right|^2 = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) B\left(\frac{1}{4} + \frac{iE_2}{2\omega_2 \sqrt{n}}, \frac{1}{4} - \frac{iE_2}{2\omega_2 \sqrt{n}}\right). \quad (24)$$

Подставляя в (24) интегральное представление B -функции (см. [5] стр. 963), получим

$$\left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{iE_2}{2\omega_2 \sqrt{n}}\right) \right|^2 = \sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{E_2 t}{\omega_2 \sqrt{n}}}}{\text{ch}^{1/2} t} dt. \quad (25)$$

Для вычисления интеграла (23) с S_1 , S_2 и S_3 , определяемыми формулами (17)–(20), сделаем замену переменных

$$\frac{E_2 + E_3}{\omega_2 \sqrt{n}} = s, \quad \frac{E_2 - E_3}{\omega_2 \sqrt{n}} = p. \quad (26)$$

Тогда

$$W_3 = \frac{|V_{if}|^2 \sqrt{n}}{4\pi^2 (1+n)} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\gamma s} S_1^2\left(x_0 - \frac{\omega_2}{F} + \frac{s\omega_2 \sqrt{n}}{F}\right) \times \\ \times \left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{is}{4} + \frac{ip}{4}\right) \right|^2 \left| \Gamma\left(\frac{1}{4} + \frac{is}{4} - \frac{ip}{4}\right) \right|^2. \quad (27)$$

Подстановка (25) в (27) дает

$$W_3 = \frac{|V_{if}|^2 \sqrt{n}}{2\pi (1+n)} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{\gamma s} S_1^2\left(x_0 - \frac{\omega_2}{F} + \frac{s\omega_2 \sqrt{n}}{F}\right) \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(\frac{its}{2} + \frac{itp}{2}\right)}{\text{ch}^{1/2} t} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(\frac{iqs}{2} - \frac{iqp}{2}\right)}{\text{ch}^{1/2} q} dq. \quad (28)$$

Интегрируя (28) сначала по p , потом по t , получим

$$W_3 = \frac{2|V_{if}|^2 \sqrt{n}}{1+n} \int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{\gamma s} S_1^2 \left(x_0 - \frac{\omega_2}{F} + \frac{s\omega_2 \sqrt{n}}{F} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(iqs)}{\operatorname{ch} q} dq. \quad (29)$$

Вычисляя интеграл по q , окончательно получаем

$$W_3 = \frac{2\pi|V_{if}|^2 \sqrt{n}}{1+n} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\gamma s} S_1^2 \left(x_0 - \frac{\omega_2}{F} + \frac{s\omega_2 \sqrt{n}}{F} \right) \operatorname{ch}^{-1} \left(\frac{s\pi}{2} \right) ds. \quad (30)$$

Подстановка выражения (17) при $v_1=0$ в (30) приводит к следующему выражению для вероятности преддиссоциации из основного колебательного состояния термина i :

$$W_3 = \frac{2\pi|V_{if}|^2 \sqrt{n}}{1+n} \left(\frac{210\mu}{F^2 2\pi^3 \omega_1^3} \right)^{1/6} \exp \left(b + ax_0 - \frac{a\omega_2}{F} \right) \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\gamma s + \frac{a\omega_2 \sqrt{n}}{F} s \right) \Phi^2 \left(cx_0 - \frac{c\omega_2}{F} + d + \frac{c\omega_2 \sqrt{n}}{F} s \right) \operatorname{ch}^{-1} \left(\frac{s\pi}{2} \right) ds. \quad (31)$$

Для сравнения приведем выражение для вероятности преддиссоциации из этого состояния в одномерном случае [1] (без учета деформационных колебаний)

$$W_1 = 2\pi|V_{if}|^2 \exp(b + ax_0) \Phi^2(cx_0 + d). \quad (32)$$

Вычисление интеграла (31) при различных соотношениях параметров приведено в Приложении I.

На рис. 2 изображена зависимость отношения W_3/W_1 от параметров x_0 и n в случае разрыва С—Н-связи при $v_1=0$. Видно, что при $x_0 > 0$ вероятность W_3 тем больше W_1 , чем больше x_0 . Это связано с тем, что в трехмерной модели колебательная энергия на терме i больше, чем в одномерной модели на величину нулевой энергии деформационных колебаний. Вторая причина возрастания W_3 по сравнению с W_1 связана с тем, что в трехмерной модели возможны переходы, при которых $E_1 > 0$. Из формулы (18) можно видеть, что величина интеграла S_1 возрастает с ростом E_1 тем быстрее, чем больше x_0 . Расчеты по формуле (П. I, 12) показывают, что вероятность надбарьерных переходов при $x_0 \ll 0$ в трехмерной модели несколько меньше (в полтора раза), чем в одномерной. В приложении II при ряде упрощающих предположений для n получено значение 1/3.

В заключение отметим еще один результат, который может иметь значение для понимания вторичных реакций оторвавшегося от молекулы атома.

Из рис. 2 видно, что в этом случае во всей области значений x_0 (когда вероятность преддиссоциации не мала) отношение $W_3/W_1 \leq 2$. Это обстоятельство можно было бы рассматривать как обоснование применимости одномерной модели для расчета вероятности радикального рас-

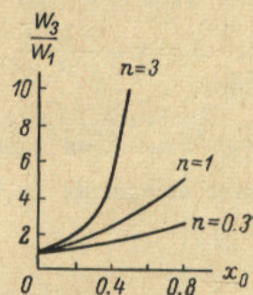


Рис. 2. Зависимость отношения W_3/W_1 от параметров x_0 и n для случая преддиссоциации третичной связи С—Н ($\omega_1=3000$ см⁻¹, $\omega_2=1100$ см⁻¹, $F=0.1$ ат. ед.) из состояния с $v_1=0$.

пада многоатомных молекул. Однако вследствие приближенности расчета, нельзя, конечно, считать значение $n = 1/3$ точным. При значении $n = 3$, т. е. в десять раз отличающемся от теоретически вычисленного значения, W_3 может быть на порядок больше, чем W_1 . Во всяком случае, наши результаты позволяют утверждать, что одномерная модель дает нижнюю границу величины скорости распада при подбарьерных переходах и ошибка может достигать одного порядка. В случае распада молекулы из состояния с $v_1 > 0$ параметр x_0 заменяется на выражение $x_0 - \omega_1 v_1 / F$. Отсюда ясно, что отношение W_3 / W_1 в случае распада из состояний с $v_1 > 0$ в подбарьерной области меньше, чем в случае распада из нулевого колебательного состояния.

Заметим, что результаты настоящей работы дополнительно подтверждают вывод работы [1] о том, что молекулы углеводородов распадаются на радикалы преимущественно из триплетного состояния. Разница в скоростях распада из синглетного и триплетного состояний в трехмерной модели получается еще большей, чем в одномерной. Это связано с тем, что при распаде из синглетного состояния, энергия которого больше, чем энергия триплетного состояния, параметр x_0 меньше, чем параметр x_0 для триплетного состояния. Вероятность распада из T -состояния при переходе к трехмерной модели возрастает, следовательно, больше, чем вероятность распада из S -состояния.

В соответствии с тем, что возможны переходы, когда E_2 и E_3 в формуле (23) не равны нулю, отрывающийся атом может вылетать из молекулы по направлению, не совпадающему с направлением разрываемой связи.

Автор благодарен И. Г. Капрану и Е. Е. Никитину за обсуждение работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Вычислим интеграл

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{Ax} \Phi^2(B + Dx) \operatorname{ch}^{-1}\left(\frac{\pi x}{2}\right) dx, \quad (\text{П. I, 1})$$

где $A = \gamma + \frac{a\omega_2 \sqrt{n}}{F}$, $B = c\left(x_0 - \frac{\omega_2}{F}\right) + d$, $D = \frac{c\omega_2 \sqrt{n}}{F}$, $\Phi(z)$ — функция Эйри.

Наиболее просто вычисляется интеграл, когда интервал существенного изменения первых двух сомножителей значительно больше интервала изменения $\operatorname{ch}^{-1}\left(\frac{\pi}{2} x\right)$, т. е. больше $\sim \frac{2}{\pi}$. Тогда

$$I \approx \Phi^2(B) \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{ch}^{-1}\left(\frac{\pi x}{2}\right) dx = \Phi^2(B). \quad (\text{П. I, 2})$$

Этот случай реализуется, когда $A \ll 1$, $D \ll 1$ и $B \sim 1$, т. е. когда $n \ll 1$ и $x_0 \sim 0$ (с остальными параметрами, характерными для С—Н-связи).

В случае, когда $B \gg 1$ ($x_0 > 0$), а A и D невелики (более точный критерий будет получен ниже), можно воспользоваться асимптотической формулой для функции Эйри [4]. Тогда

$$I \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{Ax - \frac{4}{3}(B+Dx)^{3/2}} \frac{dx}{4(B+Dx)^{1/2} \operatorname{ch}\left(\frac{\pi x}{2}\right)}. \quad (\text{П. I, 3})$$

Вынося медленно изменяющийся множитель $(B + Dx)^{-1/2}$ из-под знака интеграла и разлагая $(B + Dx)^{3/2}$ в ряд, получим

$$I \approx \frac{e^{-\frac{4}{3}B^{3/2}}}{4B^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[(A - 2B^{1/2}D)x] \operatorname{ch}^{-1}\left(\frac{\pi x}{2}\right) dx. \quad (\text{П. I, 4})$$

Последний интеграл табличный [5]

$$I \approx \frac{e^{-\frac{4}{3}B^{3/2}}}{4B^{1/2}} \frac{1}{\pi} \left[\psi\left(\frac{C}{2\pi} + \frac{3}{4}\right) - \psi\left(\frac{C}{2\pi} + \frac{1}{4}\right) + \psi\left(\frac{3}{4} - \frac{C}{2\pi}\right) - \psi\left(\frac{1}{4} - \frac{C}{2\pi}\right) \right], \quad (\text{П. I, 5})$$

где $\psi(z)$ — логарифмическая производная Γ -функции, а $C = A - 2B^{1/2}D$. Используя свойство ψ -функции [5]

$$\psi\left(\frac{1}{2} + z\right) - \psi\left(\frac{1}{2} - z\right) = \pi \operatorname{tg} \pi z, \quad (\text{П. I, 6})$$

получим

$$I \approx \frac{e^{-\frac{4}{3}B^{3/2}}}{4B^{1/2}} \left[\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{C}{2}\right) + \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{C}{2}\right) \right]. \quad (\text{П. I, 7})$$

Для сходимости интеграла (П. I, 4) необходимо $|A - 2B^{1/2}D| < \frac{\pi}{2}$. Это соотношение вместе с требованием $B \gg 1$ и определяет допустимые значения A , B и D .

В случае, когда $B \gg 1$, а A и D не малы, подынтегральная функция имеет максимум в области $x \ll -1$. Заменяя в этой области $\operatorname{ch}^{-1}\left(\frac{\pi}{2}x\right) \simeq 2e^{\frac{\pi}{2}x}$ и используя асимптотику функции Эйри, получим

$$I \approx 2^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\left(A + \frac{\pi}{2}\right)x - \frac{4}{3}(B + Dx)^{3/2}\right] (B + Dx)^{-1/2} dx. \quad (\text{П. I, 8})$$

Этот интеграл можно оценить методом перевала

$$I \approx \left[\frac{\pi}{2Z(B + Dx_M)} \right]^{1/2} \exp\left[\left(A + \frac{\pi}{2}\right)x_M - \frac{4}{3}(B + Dx_M)^{3/2}\right], \quad (\text{П. I, 9})$$

где

$$x_M = \frac{\left(A + \frac{\pi}{2}\right)^2}{4D^3} - \frac{B}{D} \quad \text{и} \quad Z = \frac{2D^3}{A + \frac{\pi}{2}}. \quad (\text{П. I, 10})$$

Условие применимости метода перевала служит то обстоятельство, что $x_M \ll -1$. Отсюда следует, что $B \gg \frac{\left(A + \frac{\pi}{2}\right)^2}{4D^2} + D$.

Для вычисления I в случае, когда $B \ll -1$ (высокие надбарьерные переходы), нужно воспользоваться асимптотическим выражением

$$\left. \begin{array}{l} \Phi(B + Dx) \quad \text{при} \quad (B + Dx) \ll -1; \\ \Phi(B + Dx) \approx \frac{1}{|B + Dx|^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3}|B + Dx|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right). \end{array} \right\} \quad (\text{П. I, 11})$$

Заменяя сильно осциллирующий множитель его средним значением, медленно меняющийся множитель $|B + Dx|^{-1/2}$ вынося из-под знака интеграла, получим

$$I \approx \frac{1}{2B^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{Ax} \operatorname{ch}^{-1}\left(\frac{\pi x}{2}\right) dx = \frac{1}{2B^{1/2}} \left[\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{A}{2}\right) + \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{A}{2}\right) \right]. \quad (\text{П. I, 12})$$

Вычисление интеграла (28) с $v_1 > 0$ сводится к вычислению интеграла (П. I, 1), поскольку вид наиболее быстро меняющегося множителя в формуле (18) не зависит от значения v_1 . При значениях параметров A , B и D , не удовлетворяющих требованиям рассмотренных выше случаев, интеграл вычислялся численно. Численный расчет показал также, что приведенные аналитические оценки имеют хорошую точность.³

II. Оценим величину n в формуле (20) для С—Н-связи алифатических углеводородов. Для энергии состояния i в методе валентных связей [2, 7] имеем

$$U_i = Q + \frac{1}{4}(3J_{\sigma\sigma} + J_{ss} + 2\sqrt{3}J_{s\sigma}) - \frac{3}{8}\left(\frac{1}{3}J_{\sigma\sigma} + \frac{8}{3}J_{\pi\pi} + J_{ss} - \frac{2}{\sqrt{3}}J_{s\sigma}\right). \quad (\text{П. II, 1})$$

Первый член здесь — кулоновская энергия взаимодействия атома Н с атомом С, второй член — обменная энергия связи С—Н, третий член — энергия обменного отталкивания атома Н от электронов атома С, не участвующих в С—Н-связи,

$$\left. \begin{aligned} J_{\sigma\sigma} &= \langle 2p\sigma(1) 1s(2) | \hat{V} | 1s(1) 2p\sigma(2) \rangle, \\ J_{ss} &= \langle 2s(1) 1s(2) | \hat{V} | 1s(1) 2s(2) \rangle, \\ J_{s\sigma} &= \langle 2s(1) 1s(2) | \hat{V} | 1s(1) 2p\sigma(2) \rangle, \\ J_{\pi\pi} &= \langle 2p\pi(1) 1s(2) | \hat{V} | 1s(1) 2p\pi(2) \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (\text{П. II, 2})$$

\hat{V} — оператор возмущения.

В (П. II, 1) пренебрегается энергией обменного отталкивания атома Н от других атомов молекулы, так как ее величина относительно мала и слабо меняется при малых изменениях положения атома Н относительно атома С.

Энергия терма f получается из (П. II, 1) заменой знака перед вторым членом

$$U_f = Q - \frac{1}{4}(3J_{\sigma\sigma} + J_{ss} + 2\sqrt{3}J_{s\sigma}) - \frac{3}{8}\left(\frac{1}{3}J_{\sigma\sigma} + \frac{8}{3}J_{\pi\pi} + J_{ss} - \frac{2}{\sqrt{3}}J_{s\sigma}\right). \quad (\text{П. II, 3})$$

Зависимость интегралов $J_{\sigma\sigma}$, J_{ss} и $J_{\pi\pi}$ от угла θ , образованного линией, соединяющей атом Н с атомом С и направлением равновесного расположения связи, при малых θ определяется формулами [2]

$$\left. \begin{aligned} J_{\sigma\sigma}(\theta) &= J_{\sigma\sigma}^0(1 - \theta^2) + J_{\pi\pi}^0\theta^2, \\ J_{ss}(\theta) &= J_{ss}^0\left(1 - \frac{\theta^2}{2}\right), \\ J_{\pi\pi}(\theta) &= J_{\pi\pi}^0(1 - \theta^2) + J_{\sigma\sigma}^0\theta^2, \end{aligned} \right\} \quad (\text{П. II, 4})$$

где $J_{\sigma\sigma}^0$, J_{ss}^0 , $J_{\pi\pi}^0$ — равновесные значения интегралов.

³ Автор благодарен Л. М. Хаджибековой и В. М. Орловой за вычисления.

Величина Q в нашем приближении не зависит от θ . Подстановка (П. II, 4) в (П. II, 1) и (П. II, 3) и двукратное дифференцирование по θ дает

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial \theta^2} = -\frac{9}{4} J_{\sigma\sigma}^0 - \frac{3\sqrt{3}}{4} J_{s\sigma}^0 + \frac{9}{4} J_{\pi\pi}^0, \quad (\text{П. II, 5})$$

$$\frac{\partial^2 U_f}{\partial \theta^2} = \frac{3}{4} J_{\sigma\sigma}^0 + \frac{\sqrt{3}}{4} J_{s\sigma}^0 - \frac{3}{4} J_{\pi\pi}^0. \quad (\text{П. II, 6})$$

При дифференцировании необходимо учесть, что при малых отклонениях атома Н от равновесного положения меняется энергия обменного взаимодействия только с одним $2p\pi$ -электроном атома С. Для величины n из (П. II, 5) и (П. II, 6) получаем

$$n = \frac{k}{\mu\omega_2^2} = \left| \left(\frac{\partial^2 U_f}{\partial \theta^2} \right) / \left(\frac{\partial^2 U_i}{\partial \theta^2} \right) \right| = 1/3. \quad (\text{П. II, 7})$$

Следует заметить, что величина $n = 1/3$ получена в приближении, когда пренебрегаются интегралами перекрывания. Выражение (П. II, 1), однако, было использовано Пенни [7] для определения величины обменных интегралов из экспериментальных данных по колебательным спектрам молекулы CH_4 , что позволило довольно точно получить энергетические характеристики алифатических углеводородов. Это позволяет надеяться, что величина $n = 1/3$ не очень далека от истинного значения.

Литература

- [1] В. Г. Плотников. Опт. и спектр., 27, 593, 1969.
- [2] Ч. Коулсон. Валентность. Изд. «Мир», М., 1965.
- [3] М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Физматгиз, М., 1962.
- [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Физматгиз, М., 1963.
- [5] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. Физматгиз, М., 1963.
- [6] Л. И. Поддубный. ЖЭТФ, 47, 558, 1964.
- [7] W. G. Penney. Trans. Farad. Soc., 31, 734, 1935.

Поступило в Редакцию 18 ноября 1969 г.