

К ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО g -ФАКТОРА
ЛИНЕЙНОЙ ТРЕХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ.
ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ПРИБЛИЖЕННОГО РАСЧЕТА g -ФАКТОРА

П. А. Браун и Т. К. Ребане

Предлагается простая модель для расчета электронного вклада в колебательный магнитный момент и g -фактор линейной трехатомной молекулы. В основе модели лежит предположение об аддитивности электрических и магнитных свойств связей и о неизменности характеристик связей при малых изгибах молекулы. Рассчитаны электронные вклады в колебательные g -факторы молекул HCN, DCN, TCN, OSC и OCS. Согласие с имеющимися экспериментальными данными 35—50%. Найденные оценки позволяют определить знак g -фактора молекулы HCN и предсказать приближенные значения колебательных g -факторов молекул DCN и TCN. Теория может быть уточнена с учетом взаимодействия связей и зависимости их характеристик от деформации молекулы.

В предыдущей работе [1] были получены строгие выражения для электронного вклада в колебательный g -фактор линейной трехатомной молекулы в виде модифицированной суммы теории возмущений, а также через стационарное значение соответствующего функционала. Однако полностью теоретические (так называемые *ab initio*) расчеты по этим формулам являются весьма трудоемкими и связаны со значительными трудностями даже при условии использования современных ЭВМ. По-видимому, именно поэтому до настоящего времени отсутствуют даже приближенные численные оценки колебательных g -факторов. В настоящей работе предлагается приближенный метод для практических расчетов колебательных g -факторов линейных трехатомных молекул и приводятся результаты его применения к случаям, представляющим интерес с точки зрения возможности сопоставления теории с опытом. В основе предлагаемого метода лежит сочетание строгих формул теории с простыми модельными представлениями, что позволяет использовать для расчета колебательных g -факторов другие физические характеристики линейной молекулы, большинство из которых (а в случае симметричных молекул типа АВА — все) могут быть заимствованы из прямых спектроскопических данных.

Как и в предыдущей работе [1], мы примем для описания колебательного g -фактора модель слегка изогнутой трехатомной молекулы [2], в которой связи А—В и В—С отклонены на малые углы (соответственно α_1 и α_2) от первоначальной линейной конфигурации А—В—С, причем изогнутая молекула вращается с частотой дважды вырожденного деформационного колебания вокруг своей наименьшей главной оси инерции. Геометрия изогнутой молекулы определяется формулами, приведенными в [1]. Главным достоинством такой модели, предложенной в работе [2], является возможность сведения задачи расчета колебательного g -фактора линейной трехатомной молекулы к задаче расчета вращательного g -фактора слегка изогнутой молекулы.

Из общей теории молекулярного гиромagnetизма известно [3], что g -фактор жесткой молекулы с замкнутой электронной оболочкой при вращении молекулы вокруг оси z равен

$$g_{zz} = M_p (\tau_{\text{яд.}, zz} + \tau_{\text{эл.}, zz}) / I_{zz}, \quad (1)$$

где M_p — масса протона, I_{zz} — момент инерции молекулы относительно оси z , а величины $\tau_{\text{яд.}}$ и $\tau_{\text{эл.}}$ соответствуют ядерному и электронному вкладам. Они определяются формулами

$$\tau_{\text{яд.}, zz} = \sum_{j=1}^s Z_j e_j^2, \quad (2)$$

$$\tau_{\text{эл.}, zz} = \frac{2}{m} \sum_{N>0} \frac{|\langle 0 | L_z | N \rangle|^2}{E_0 - E_N}, \quad (3)$$

имеют размерность квадрата длины и являются диагональными элементами тензоров второго ранга $\tau_{\text{яд.}}$ и $\tau_{\text{эл.}}$. Введены следующие обозначения: Z_j и ρ_j — зарядовое число j -го ядра и расстояние этого ядра от оси вращения z ; m — масса электрона; L_z — проекция оператора орбитального момента электронов на ось z

$$L_z = -i\hbar \sum_{k=1}^n \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right), \quad (4)$$

n — число электронов, s — число ядер (в дальнейшем здесь $s=3$). При заданной геометрии ядерного остова ядерный вклад в τ -тензор вычисляется элементарно по формуле (2). Поэтому главной проблемой расчета g -фактора является расчет электронного вклада $\tau_{\text{эл.}}$, чему и посвящается наше дальнейшее рассмотрение.

Введем в рассмотрение «центр тяжести» электронного облака молекулы, радиус-вектор которого определяется формулой

$$\mathbf{r}_c = \langle 0 | \sum_{k=1}^n \mathbf{r}_k | 0 \rangle / n. \quad (5)$$

Декартовы составляющие вектора $\mathbf{r}_c$ обозначим через x_c , y_c и z_c . Пусть ось z_0 проходит через центр тяжести электронного облака молекулы параллельно оси z . Значение $\tau_{\text{эл.}, z_0 z_0}$, соответствующее вращению молекулы вокруг оси z_0 , получается из (3) заменой оператора L_z на оператор L_{z_0} . В результате несложных преобразований с использованием хорошо известных правил сумм найдем, что

$$\tau_{\text{эл.}, zz} = \tau_{\text{эл.}, z_0 z_0} - n \rho_c^2, \quad (6)$$

где $\rho_c^2 = x_c^2 + y_c^2$ есть квадрат расстояния между осями z и z_0 . Центр тяжести электронного облака нейтральной молекулы связан с электрическим дипольным моментом молекулы соотношением

$$\mathbf{d} = \left(\sum_{j=1}^s Z_j \mathbf{R}_j - n \mathbf{r}_c \right) |e|, \quad (7)$$

где $\mathbf{R}_j$ — радиус-векторы ядер. Поэтому задание геометрии ядерного остова и дипольного момента $\mathbf{d}$ однозначно определяет радиус-вектор центра тяжести электронного облака $\mathbf{r}_c$.

Рассмотрим теперь тензор $\tau_{\text{эл.}}$ для линейной молекулы с замкнутой электронной оболочкой. Оси молекулы соответствует главное значение тензора, равное нулю: $\tau_{\text{эл.}, \parallel} = 0$, а оси, проходящей через центр тяжести электронного облака перпендикулярно к оси молекулы, — главное значение $\tau_{\text{эл.}, \perp}^{(0)}$. Пусть ось ξ_0 проходит через центр тяжести электронного

облака и образует угол α с осью молекулы. Тогда $\tau_{эл., \xi_0 \xi_0} = \tau_{эл., \perp}^{(0)} \sin^2 \alpha$, и для любой оси ξ , параллельной ξ_0 , имеем

$$\tau_{эл., \xi \xi} = \tau_{эл., \perp}^{(0)} \sin^2 \alpha - n\rho^2, \quad (8)$$

где ρ — расстояние между осями ξ и ξ_0 . Формула (8) позволяет вычислить диагональную компоненту тензора $\tau_{эл.}$ для линейной молекулы относительно любой оси, если известна величина $\tau_{эл., \perp}^{(0)}$. Написанные выше формулы являются вполне строгими. Перейдем теперь к упрощающим предположениям, совокупность которых приведет к простому методу приближенного расчета электронного вклада $\tau_{эл.}$ в τ -тензор (3), а вместе с ним к простой оценке колебательного r -фактора линейной трехатомной молекулы АВС. Наиболее важными являются два упрощающих предположения.

Разделение электронов остова и валентных электронов. Будем считать, что тензор $\tau_{эл.}$ аддитивно складывается из вкладов электронов внутренних оболочек атомов («остова») и валентных электронов

$$\tau_{эл.} = \tau_{ост.} + \tau_{вал.} \quad (9)$$

При образовании молекулы внутренние полностью заполненные оболочки ($1s^2$, $2s^2 2p^6$, $3s^2 3p^6$ и т. д.) отдельных атомов практически не деформируются, почти сохраняя сферическую симметрию. Поэтому к электронам остова в молекуле можно применить полученный в работе [1] результат: если «молекула» представляет собой агрегат атомов с недеформированными замкнутыми сферически-симметричными оболочками, то электронный вклад в g -тензор будет таким же, как в случае локализации электронного заряда каждого атома на его ядре. Отсюда следует, что вклад электронов остова в τ -тензор равен

$$\tau_{ост., zz} = - \sum_{j=1}^8 n_{j, ост.} \rho_{j, ост.}^2 \quad (10)$$

где $n_{j, ост.}$ — число электронов остова в j -м атоме, а $\rho_{j, ост.}$ — расстояние j -го ядра от оси z .

Аддитивность электрических и магнитных свойств связей. Это предположение означает, что вклады валентных электронов как в τ -тензор, так и в электрический дипольный момент молекулы АВС аддитивно складываются из соответствующих характеристик валентных электронов связей

$$\tau_{вал.} = \tau_{вал., АВ} + \tau_{вал., ВС}, \quad (11)$$

$$d = d_{вал., АВ} + d_{вал., ВС}. \quad (12)$$

В левой части (12) стоит полный дипольный момент молекулы, а дипольные моменты валентных электронов связей АВ и ВС вводятся в предположении, что валентные электроны на связях АВ и ВС движутся, как электроны в некоторых модельных двухатомных молекулах с замкнутыми оболочками (находящихся в Σ -состояниях). Далее предполагается, что свойства этих «молекул» не зависят от взаимной ориентации связей АВ и ВС, оставаясь неизменными при переходе от линейной молекулы АВС к ее изогнутой конфигурации, соответствующей возбуждению циркулярно поляризованного деформационного колебания.

Формула (12) соответствует так называемому приближению валентно-оптической схемы [4]. Действительно, для линейной молекулы АВС можно разделить дипольные моменты связей АВ и ВС, если известен дипольный момент всей молекулы d и его производные по смещениям атомов А и С в направлении, перпендикулярном к оси молекулы. Эти производные могут быть найдены из анализа интенсивностей инфракрасных полос деформационного колебания. При этом экспериментальные данные для каждой изотопической модификации молекулы АВС представляют собой независи-

мые исходные данные для расчета дипольных моментов связей. Устойчивость рассчитанных значений дипольных моментов связей относительно изотопического замещения является критерием определенности самих дипольных моментов связей. Часто этот критерий выполняется весьма хорошо. Например, в работе [5] были найдены следующие значения дипольных моментов в молекуле HCN: $d(\text{H}^+\text{C}^-)=1.117 \text{ D}$, $d(\text{C}^+\text{N}^-)=1.830 \text{ D}$, и в изотопической модификации этой молекулы DCN: $d(\text{D}^+\text{C}^-)=1.163 \text{ D}$, $d(\text{C}^+\text{N}^-)=1.785 \text{ D}$. В данном случае дипольные моменты связей являются весьма хорошо определенными величинами.

Знание дипольных моментов связей позволяет легко найти центры тяжести облаков валентных электронов связей АВ и ВС. При этом следует помнить, что в нашей модели внутренние электроны просто гасят часть электрических зарядов ядер, а «остаточные» заряды ядер нейтрализуют полные заряды валентных электронов в обеих связях (АВ и ВС). Остаточный заряд центрального атома В при этом делится между обеими связями с учетом требования их электронейтральности.

Соотношение (11) представляет собой более серьезное допущение, к которому мы вынуждены прибегать, чтобы прийти к методу, пригодному для практических расчетов приближенных значений колебательных g -факторов. Однако в ряде случаев предположение об аддитивности τ -тензоров валентных электронов связей выполняется неплохо. Рассмотрим, например, линейные молекулы CO_2 , CS_2 и OCS , экспериментальные данные о вращательных g -факторах которых приведены в [3]. Применив к первым двум из них описанную выше процедуру отделения ядерного вклада и вклада электронов остова, получим из экспериментальных g -факторов с учетом предположения об аддитивности (11) следующие значения $\tau_{\perp}$ для валентных электронов связей CO и CS относительно оси, проходящей через атом С: $\tau_{\perp \text{ вал.}}(\text{CO}) = -9.29 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$; $\tau_{\perp \text{ вал.}}(\text{CS}) = -16.25 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Сумма этих вкладов составляет $-25.54 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, что только на 3% отличается от экспериментального значения вклада валентных электронов $\tau_{\perp \text{ вал.}} = -24.70 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ в τ -тензор молекулы OCS, полученного из экспериментального g -фактора [3] после вычета вклада электронов остова и пересчета к оси, проходящей через атом С.

Приняв сделанные упрощающие предположения, приходим к следующей простой схеме приближенного расчета электронного вклада в колебательный g -фактор линейной молекулы ABC.

1. Из экспериментальных длин связей АВ и ВС и из значений масс ядер А, В, С с учетом условий Экарта определяется форма изогнутой молекулы ABC, соответствующая возбуждению циркулярно поляризованного состояния дважды вырожденного деформационного колебания. Соответствующие формулы даны в [1], где обсуждено также их обобщение на случай конечных амплитуд деформации.

2. Вклад электронов остова в τ_{zz} (где z — главная ось инерции с минимальным моментом инерции для изогнутой деформационным колебанием молекулы ABC) вычисляется по формуле (10).

3. Из экспериментальных значений дипольного момента линейной молекулы ABC и его производных по смещениям ядер А и С при деформационных колебаниях определяются центры тяжести валентных электронов связей АВ и ВС.

4. Из вращательного g -фактора линейной молекулы ABC определяется суммарное значение $\tau_{\perp}$ относительно центра инерции молекулы. После вычитания вклада электронов остова находится значение $\tau_{\perp}$ для валентных электронов, которое делится между связями АВ и ВС с учетом формулы (11). Для симметричных молекул типа АВА молекулярная величина $\tau_{\perp}$ делится поровну между связями. Для несимметричных молекул ABC с $A \neq C$ необходима дополнительная информация о величине $\tau_{\perp}$ для валентных электронов одной из связей.

5. Найденные величины $\tau_{\perp}$ для связей АВ и ВС пересчитываются к центрам тяжести электронных облаков связей с помощью формулы (6). В результате для каждой связи будут найдены значения $\tau_{\perp}^{(0)}$.

6. Вычисляется суммарный вклад электронов в τ_{zz} изогнутой молекулы, как сумма вкладов электронов остова (см. и. 2) и валентных электронов. В приближении аддитивности (11) с учетом формулы (8) вклад валентных электронов равен

$$\tau_{\text{вал., } zz} = - \sum_{f=1}^2 n_f \rho_f^2 + \sum_{f=1}^2 \tau_{\perp, \text{вал., } f}^{(0)} \sin^2 \alpha_f. \quad (13)$$

Здесь α_f — угол, образуемый f -й связью с осью z (главной осью инерции изогнутой молекулы ABC), ρ_f — расстояние центра тяжести валентных электронов f -й связи от оси z , n_f — число валентных электронов на f -й связи. Значения индекса $f=1$ и 2 в формуле (13) соответствуют связям АВ и ВС. Первая сумма в (13) учитывает «геометрический» фактор — отклонение оси вращения z изогнутой молекулы от линии, проходящей через центры тяжести валентных облаков связей АВ и ВС, а вторая сумма — величину, которую мы условно назовем собственным парамагнетизмом связей (это название оправдывается тем, что $\tau_{\perp, \text{вал.}}^{(0)}$ с точностью до постоянного множителя есть поляризационный парамагнетизм валентных электронов связи относительно центра тяжести их облака).

Умножением на коэффициент M_p/I_{zz} можно перевести все вклады в величину $\tau_{\text{эл., } zz}$ в соответствующие им электронные вклады в колебательный g -фактор линейной молекулы. Наконец, ядерный вклад в колебательный g -фактор легко вычисляется по формулам (2) и (4).

Мы применили описанную процедуру для расчета электронного вклада в колебательный g -фактор молекул HCN, DCN, TCN, OCO и OCS. Результаты приведены в таблице.

Результаты расчетов электронного вклада в колебательный g -фактор некоторых линейных трехатомных молекул

Молекула ABC	Числа валентных электронов n_A, n_B, n_C	Теоретическая оценка отдельных составляющих электронного вклада в колебательный g -фактор			
		электроны остова	геометрический вклад	собственный парамагнетизм	
				связь АВ	связь ВС
$^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	1, 4, 5	—0.044	—0.127	—0.028	—0.123
$^2\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	1, 4, 5	—0.069	—0.023	—0.014	—0.198
$^3\text{T}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	1, 4, 5	—0.085	—0.004	—0.010	—0.245
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	6, 4, 6	—0.155	—0.005	—0.229	—0.229
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	6, 4, 6	—0.166	—0.013	—0.260	—0.175

Продолжение

Молекула ABC	Суммарный вклад электронов		Ядерный вклад	Полный колебательный g -фактор	
	теория	эксперимент		теория	эксперимент
$^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	—0.324	—0.486 ± 0.06 [2]	0.8654	0.54	± 0.38 ± 0.06 [2]
$^2\text{D}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	—0.304	—	0.5017	0.198	—
$^3\text{T}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$	—0.345	—	0.4227	0.078	—
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	—0.619	—	0.5038	—0.115	—
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	—0.615	—0.4406 ± 0.002 [2]	0.5016	—0.113	0.061 ± 0.002 [2]

Примечание. В работе [2] была допущена неточность при расчете ядерного вклада в колебательный g -фактор HCN; приводимое в таблице экспериментальное значение суммарного вклада электронов соответствует исправленному значению ядерного вклада (0.8654 вместо 0.8513).

При рассмотрении молекулы HCN использовались данные о дипольных моментах связей CH и CN из работы [5], вращательный g -фактор, измеренный в работе [6], и собственный парамагнетизм валентных электронов связи CH, $\tau_{\perp, \text{вал.}}^{(0)}$, рассчитанный в [7] методом варьирования векторного потенциала. Электронные характеристики изотопических модификаций DCN и TCN принимались равными аналогичным характеристикам молекулы HCN. В случае молекулы OCO дипольные моменты связей брались из работы [8], а вращательный g -фактор — из работы [3]. Наконец, для OCS дипольные моменты связей были взяты из работы [9], вращательный g -фактор — из [2], а собственный парамагнетизм валентных электронов связи CO полагался таким же, как и в молекуле OCO.

Экспериментальные данные о колебательных g -факторах имеются для молекул HCN и OCS [2]. Из таблицы видно, что наша приближенная оценка электронного вклада в колебательный g -фактор для HCN занижена на 35%, а для OCS завышена на 50%. В качестве первых численных оценок электронного вклада в колебательные гиромагнитные явления эти оценки представляют несомненный интерес. В частности, наш результат для HCN позволяет надежно определить знак полного колебательного g -фактора этой молекулы: он должен быть выбран положительным. Действительно, если принять противоположное по знаку (но не исключенное экспериментальными условиями [2]) значение $g_{\text{кол.}} = -0.38$, то «экспериментальное» значение электронного вклада составит -1.25 , что вчетверо расходится с нашей теоретической оценкой этого вклада. Далее, если предположить, что погрешности нашей оценки электронного вклада в колебательный g -фактор одинаковы для молекул HCN, DCN и TCN, то для двух последних из них следует ожидать значений полных колебательных g -факторов $g_{\text{кол.}}(\text{DCN}) \approx +0.05$ и $g_{\text{кол.}}(\text{TCN}) \approx -0.10$, которые соответствуют электронным вкладам $g_{\text{эл.}}(\text{DCN}) \approx -0.45$ и $g_{\text{эл.}}(\text{TCN}) \approx -0.50$.

Полученные здесь результаты показывают, что уже простейшая модель аддитивности свойств связей АВ и ВС в сочетании с предположением о неизменности этих свойств при деформации линейной молекулы ABC дает возможность оценить электронный вклад в колебательный g -фактор с точностью в 35–50%. Поэтому представляется перспективным дальнейшее уточнение модели с учетом взаимодействия связей и изменения электронной структуры молекулы ABC при ее изгибе, который сопровождается изменением гибридизации центрального атома В и нарушениями цилиндрической симметрии электронных облаков связей.

Литература

- [1] П. А. Браун, Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 51, № 1, 1981.
- [2] W. Hüttner, K. Morgenstern. *Zs. Naturforsch.*, 25a, 547, 1970.
- [3] W. H. Flygare, R. C. Benson. *Mol. Phys.*, 20, 225, 1971.
- [4] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. Е. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*. «Наука», М., 1972.
- [5] R. E. Bruns, N. B. Varros. *J. Chem. Phys.*, 68, 847, 1978.
- [6] S. Gustafson, W. Gordy. *J. Chem. Phys.*, 58, 5181, 1973.
- [7] Р. И. Шарбджанов, Т. К. Ребане. *Ж. структ. химии*, 16, 961, 1975.
- [8] Т. Д. Коломийцова, Д. Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, 47, 297, 1979.
- [9] Т. Д. Коломийцова, Д. Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, 38, 51, 1975.

Поступило в Редакцию 6 апреля 1980 г.