

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ  
И СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ РАСТЯЖЕНИЯ СВЯЗЕЙ МЕТАНА  
НА ОСНОВЕ ОДНОЦЕНТРОВОГО МИНИМАЛЬНОГО БАЗИСА  
С ВАРЬИРУЕМЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ ЦЕНТРА  
БАЗИСНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ

А. М. Прима, А. Б. Ковриков, Д. С. Умрейко и И. А. Прима

Для определения, в какой мере смещение центра базисных орбиталей волновой функции молекулы метана при колебаниях ядер влияет на параметры, определяющие спектроскопические свойства, по аналитическому квантовомеханическому методу Бишопа—Рандича вычислены силовые постоянные растяжения связей в координатах симметрии. Плавающая одноцентровая волновая функция Морозова обобщена на случай двуцентровой функции. Применены колебательные координаты симметрии в решении систем уравнений, определяющих вариационные параметры в базисных функциях. Результаты расчетов показывают, что учет изменения показателей экспонент базисных функций при полносимметричном колебании и смещения центров базисных функций в трижды вырожденном колебании приводят к значительному понижению силовых постоянных.

В настоящее время для расчетов силовых постоянных и других параметров, характеризующих спектроскопические свойства молекул, применяются полуэмпирические методы, требующие использования экспериментальных частот. При этом во многих случаях нет возможности исключить неоднозначность результатов, что вызывает необходимость применения и совершенствования квантовомеханических методов расчета, которые особенно необходимы для соединений, содержащих атомы тяжелых металлов с относительно высоким значением  $Z$  и числом связывающих электронов. Известно, что атомы этих металлов в различных соединениях способны иметь ряд валентных состояний, что усложняет расчеты. Учитывая, что современные эффективные методы расчета молекулярных структур требуют выполнения громоздкой аналитической и вычислительной работы, с самого начала развития квантовой механики молекул разрабатываются и совершенствуются менее сложные методы, в частности метод одноцентрового приближения [1]. Эти методы могут предоставить ценную информацию о распределении электронной плотности и позволяют исследовать по аналитическим формулам энергию основного состояния, силовые постоянные и другие параметры, характеризующие спектроскопические свойства молекул. Существенной чертой метода [1] является использование базисного ряда функций, центрированных в одной точке, что позволяет исключить многоцентровые интегралы. Важное преимущество метода заключается в полном отсутствии пренебрежений интегралами и в отсутствии ввода эмпирических величин.

Представляют интерес квантовомеханические расчеты силовых постоянных и энергии молекулы метана на основе одноцентрового минимального базиса. Молекула метана является одним из первых объектов полуэмпирического вычисления силовых коэффициентов [2-5]. Для валентных колебаний симметрии  $F$  необходимо применять двуцентровую однодетер-



минатную собственную функцию молекулы, аналогичную плавающей одноцентровой волновой функции Морозова [6]. Смещение центров базисных функций при колебаниях типа симметрии является фактором, понижающим значение энергии и силовой постоянной. На основе вариационного метода следует оценить величину сдвига силовой постоянной при валентном колебании симметрии  $F$ . Проблема изменения собственной функции молекулы при нормальных колебаниях поставлена в работах Ковнера и сотрудников [7, 8]. Учет поворота осей симметрии волновых функций создает новые вариационные параметры, которые уточняют значения вычисляемых величин. Авторы определили пять силовых постоянных метана как функции кулоновских и обменных интегралов и их производных. Формулы использованы для вычисления интегралов по экспериментальным значениям силовых постоянных. В работе [9] применен вариационный метод вычисления энергии и частот колебаний метана и других молекул. Однако экранировка центрального положительного заряда двумя  $K$  электронами неточно определяет единственный вариационный параметр, к которому очень чувствительны силовые постоянные. Авторами работы [10] применен метод одноцентрового приближения с тремя различными показателями экспонент базисных функций. Значения показателей перенесены из работы [11], где минимизация энергии произведена по многоцентровой модели молекулярных орбиталей. Поэтому необходимо произвести расчет вариационных параметров и силовых постоянных метана в одинаковом, а именно в одноцентровом базисе.

Кроме результатов расчета силовых постоянных, важное значение имеет совершенствование метода одноцентрового приближения.

В настоящей работе ограничимся расчетом силовых постоянных растяжения связей. Поэтому будем решать электронную задачу для смещений атомов при растяжениях связей, преобразующихся согласно типам симметрии  $A$  и  $F$ . Применяем одноцентровый базис для смещений типа  $A$  и двухцентровый для  $F$ ,<sup>1</sup> составленный из функций типа Фока—Петрашень

$$\left. \begin{aligned} \chi_{1s} &= 2Z_1^3 e^{-Z_1 r'} / \sqrt{4\pi}, \\ \chi_{2s} &= \frac{1}{M} \sqrt{\frac{3}{8}} Z_2^{5/2} \left[ 2 - \frac{2Z_1 + Z_2}{3} r' \right] e^{-\frac{1}{2} Z_2 r'} / \sqrt{4\pi}, \\ \chi_{2p_z} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} Z_3^{5/2} r' e^{-\frac{1}{2} Z_3 r'} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $r$  — расстояние в единицах  $a_B$ ,  $M = (4Z_1^2 - 2Z_1 Z_2 + Z_2^2)^{1/2}$ . Обозначим через  $\varphi_i$  спин-орбитали десятиэлектронной системы. Для конфигурации  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$  имеем

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \chi_{1s}, \\ \varphi_2 &= \frac{1}{2} (\chi_{2s} + \chi_{2p_x} + \chi_{2p_y} + \chi_{2p_z}), \\ \varphi_3 &= \frac{1}{2} (\chi_{2s} - \chi_{2p_x} - \chi_{2p_y} + \chi_{2p_z}), \\ \varphi_4 &= \frac{1}{2} (\chi_{2s} - \chi_{2p_x} + \chi_{2p_y} + \chi_{2p_z}), \\ \varphi_5 &= \frac{1}{2} (\chi_{2s} + \chi_{2p_x} - \chi_{2p_y} - \chi_{2p_z}). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Функции  $\chi_{2p_x}$ ,  $\chi_{2p_y}$  имеют показатели экспонент соответственно  $Z_4$ ,  $Z_5$ . В качестве центра базисных орбит (1) выбирается точка вблизи ядра

<sup>1</sup> Двухцентровость базиса и однодетерминантной волновой функции вызваны неодинаковым смещением центров орбиталей  $\chi_{1s}$ ,  $\chi_{2s}$ ,  $\chi_{2p_x}$  и  $\chi_{2p_y}$  при колебаниях типа симметрии  $F$ .



с наибольшим  $Z$  при однодетерминантной волновой функции Хартри—Фока—Рутана. Функции такого типа удовлетворительно описывают структуру молекул, электроны которых сконцентрированы преимущественно на одном из атомов, причем тем лучше, чем больше величина  $Z$  центрального ядра превышает  $Z$  остальных ядер. Функции  $\chi_{2s}$ ,  $\chi_{2p_x}$ ,  $\chi_{2p_y}$ ,  $\chi_{2p_z}$  являются базисными функциями группы симметрии молекулы. Эти функции остаются орбиталями симметрии и тогда, когда молекула принимает смещенную конфигурацию по типу симметрии  $A$  или  $F$ . Полная энергия молекулы  $E$  представляет собой сумму электронной  $E_e$  и электростатической энергии отталкивания ядер  $E_n$ .

Обозначая две колебательные координаты через  $X, Y$ , силовая постоянная  $K_{XY}$  представляется как сумма электронной и ядерной части

$$K_{XY} = \frac{d^2 E_e}{dX dY} + \frac{d^2 E_n}{dX dY}. \quad (3)$$

Электронная энергия в минимальном одноцентровом и двуцентровом базисе представляет собой сумму

$$E_e = \sum_n \sum_m \varepsilon(m, n), \quad (4)$$

где  $m, n = 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ . Обозначая заряды центрального и внешнего ядра соответственно  $Z_a, Z_b$ , расстояние между ними  $R_u$  и  $R'_u$  ( $u = 1, \dots, 4$ ) соответственно в единицах  $A$  и  $a_B$ , углы между связями  $\vartheta_{uv}$ , получим

$$E_n = \sum_{u=1}^4 \left\{ \frac{Z_a Z_b}{R'_u} + \sum_{v=u+1}^4 \frac{Z_b^2}{\sqrt{R_u'^2 + R_v'^2 - 2R_u' R_v' \cos \vartheta_{uv}}} \right\}. \quad (5)$$

Вследствие высокой симметрии  $Z_3 = Z_4 = Z_5$ . Наиболее важные значения для образования связи в (4) имеют члены

$$\varepsilon(2p_x, 2p_x) + \varepsilon(2p_y, 2p_y) + \varepsilon(2p_z, 2p_z) = 6 \left[ \frac{1}{2} \frac{Z_3^3}{4} - \frac{Z_3 Z_a}{4} \right] + 3(0.1957 Z_3) - \\ - 2Z_b \sum_{u=1}^4 \frac{1}{R'_u} \left\{ 3 - \left[ 3 + \frac{9}{4} R'_u Z_3 + \frac{3}{4} R_u'^2 Z_3^2 + \frac{1}{8} R_u'^3 Z_3^3 \right] e^{-R'_u Z_3} \right\}.$$

Параметры равновесной конфигурации  $Z_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и равновесная длина связи  $R'_0$  определяются уравнениями

$$\partial E / \partial Z_i = 0, \quad (6a)$$

$$\partial E / \partial R'_0 = 0. \quad (6b)$$

Метод решения систем уравнений (6) заключается в задании исходных приближенных значений параметров и дальнейших поочередных вычислениях параметров по соответствующим уравнениям до достижения необходимой точности и согласования. Значительное преимущество дает применение нормированных колебательных координат симметрии в сочетании с аналитическим методом авторов [12]. При смещениях ядер, преобразующихся по типу симметрии  $A$ , длины связей равны

$$R_u = R_0 + \frac{1}{2} q^A,$$

поэтому вследствие сохранения высокой симметрии центр базисных орбиталей не смещается при колебании. Основная часть силовой постоянной в координатах симметрии имеет вид

$$K_q^A = K_q + 3h = \frac{Z_b e^2}{R_0^3} \left\{ 2Z_a - 20 + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} Z_b + 4[2 + 2\rho_1 + 2\rho_1^2 + 2\rho_1^3] e^{-2\rho_1} + \right. \\ \left. + 2 \left[ 2 + 2\rho_2 + \rho_2^2 + \frac{1}{M} (8Z_1^2 - 4Z_1 Z_2 + 5Z_2^2) \rho_2^2 + \frac{1}{12M} (4Z_1^2 - 8Z_1 Z_2 - 5Z_2^2) \rho_2^3 + \right. \right.$$



$$+ \frac{1}{24M} (2Z_1 + Z_2)^2 \rho_2^3 \left] e^{-\rho_2} + 2 \left[ 6 + 6\rho_3 + 3\rho_3^2 + \rho_3^3 + \frac{1}{4} \rho_3^4 + \frac{1}{8} \rho_3^5 \right] e^{-\rho_3}, \quad (7)$$

где  $\rho_1 = Z_1 R'_0$ ,  $\rho_2 = Z_2 R'_0$ ,  $\rho_3 = Z_3 R'_0$ .

Смещения ядер при колебании молекулы увлекают в некоторой мере электроны и вызывают изменение электронной плотности, характеристикой которого служат производные показателей экспонент  $Z_i$  по координате симметрии  $q^A$ . Они определены посредством решения системы уравнений

$$\frac{d}{dq^A} \left( \frac{\partial E}{\partial Z_i} \right) = 0. \quad (8)$$

Смещение электронной плотности при колебании обуславливает поправки к силовой постоянной  $\Delta(K_q + 3h)$ , зависящие от  $dZ_i/dq^A$ , и в соответствии с формулой работы [12] получаем

$$\Delta(K_q + 3h) = \frac{1}{6} Z_3 \rho_3^3 e^{-\rho_3} \frac{dZ_3}{dq^A} \frac{e^2}{a_B} = -1.874 \text{ мдин/Å}.$$

Поправка, связанная с  $dZ_2/dq^A$ , на порядок меньше  $\Delta(K_q + 3h) = -0.181 \text{ мдин/Å}$ .

Малое значение производной  $dZ_1/q^A$  не учитывается. Результаты расчета для равновесной конфигурации молекулы и колебания типа симметрии  $A$  приведены в табл. 1. Характерно значительное отличие  $Z_3$  от  $Z_2$ . Если в одноцентровом базисе параметр  $Z_2$  значительно превышает  $Z_3$ , то и в многоцентровом базисе следует ожидать аналогичного соотношения.

Таблица 1

	Расчет	Эксперимент
$Z_1$	5.704	
$Z_2$	3.515	
$Z_3$	2.596	
$dZ_2/dq^A$	-0.038	
$dZ_3/dq^A$	-0.344	
$E$	-36.3	-40.5
$R_0$	1.040	1.091 [13]
$K_q^A$ {		
a) ab initio		
$R_0 = 1.040$	12.41	
б) $R_{\text{экс.}} = 1.091$	10.49	5.44 [3]
в) $R_{\text{эфф.}} = 1.27$	5.90	5.867 [5]

Примечание.  $Z_1, Z_2, Z_3$  — показатели экспонент,  $q^A$  — колебательная координата симметрии,  $R_0$  (Å) — длины связи (расчетные и экспериментальные значения),  $E$  (ат. ед.) — энергия молекулы и  $K_q^A = K_q + 3h$  (мин/Å) — значение силовой постоянной в координатах симметрии. Расчет  $K_q^A$  произведен в трех случаях: а) ab initio при расчетной длине связи  $R_0$ , б) при экспериментальной длине связи  $R_{\text{экс.}}$ , в) при  $R_{\text{эфф.}}$ .

ношения. Согласно работе [11],  $Z_1 = 5.68$ ,  $Z_2 = Z_3 = 3.52$  (в переводе к нашим экспонентам), равенство  $Z_2$  и  $Z_3$  указывает на трудность в методе минимизации  $E$ . Поскольку примененный метод описания электронной плотности является, как обычно, приближенным, следует оценить по полученному завышенному значению (расчет ab initio) действительное значение силовой постоянной. Аналитическое выражение для силовой постоянной, согласно (7), имеет вид

$$K_q = \frac{1}{R_0^3} f(Z_1, Z_2, Z_3, \rho_1, \rho_2, \rho_3), \quad (9)$$



где  $f$  не зависит от длины связи и равно 16.289 мдин. Å<sup>2</sup>/для типа симметрии  $A$ . Поэтому можно применять как ab initio метод с расчетным значением  $R_0$ , так и способ подстановки в (9) а) экспериментальной длины связи  $R_{\text{экс.}}$ , б) ее эффективного значения  $R_{\text{эфф.}}$ , которое оценено следующим образом. Для десятиэлектронной молекулы FH по формуле, аналогичной (9), из экспериментального значения силовой постоянной вычисляется параметр  $R_{\text{эфф.}}$ . Затем находится отношение  $R_{\text{эфф.}}/R_0=1.223$ . Умножая расчетное  $R_0$  метана на число 1.223, получаем  $R_{\text{эфф.}}=1.27$ . Применение экспериментальной длины связи и  $R_{\text{эфф.}}$  дает производные, которые значительно ближе к экспериментальному значению силовой постоянной. Отрицательный знак производных  $dZ_i/dq^A$  создает уменьшение  $Z_i$  при растяжении связей по типу симметрии  $A$ , что характеризует

Таблица 2

	Расчет	Эксперимент
$dZ_2/dq^F$	0	
$dZ_3/dq^F$	0	
$K_q^F$ {		
а) ab initio	11.26	
$R_0=1.040$		
б) $R_{\text{экс.}}=1.091$	9.67	5.31 [3]
в) $R_{\text{эфф.}}=1.27$	6.11	5.37 [5]

Примечание.  $q^F$  — колебательная координата симметрии,  $K_q^F = K_q - h$  (мдин/Å) — значение силовой постоянной в координатах симметрии.

смещение электронов в направлении смещения протонов согласно одноцентровому базису. При колебаниях типа симметрии  $F$  показатели экспонент базисных функций не изменяются. Рассматриваем одно из трех смещений ядер по типу симметрии  $F$  с осью симметрии колебания, направленной вдоль  $OZ$ . В равновесной конфигурации молекулы центр базисных орбиталей совпадает с тяжелым ядром, в смещенной конфигурации, как уже отмечалось, центр орбиталей смещается на величину  $g$  вдоль оси  $OZ$  для  $\chi_{1s}$ ,  $\chi_{2s}$ ,  $\chi_{2p_x}$  и на величину  $h$  для  $\chi_{2p_x}$ ,  $\chi_{2p_y}$ . Применяем двухцентровую однодетерминантную собственную функцию молекулы, аналогичную плавающей одноцентральной функции Морозова [6]. Энергия молекулы представляет собой функцию вариационных параметров  $g$  и  $h$ . По уравнениям

$$\frac{d}{dq^F} \left( \frac{\partial E}{\partial g'} \right) = 0, \quad (10a)$$

$$\frac{d}{dq^F} \left( \frac{\partial E}{\partial h'} \right) = 0, \quad (10б)$$

находим производные  $dg'/dq^F=0.0002$ ,  $dh'/dq^F=0.0249$ . Изменения силовой постоянной, обусловленные смещением центра базисных орбиталей, имеют следующие значения:

$$\Delta K_q(g') = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q^F \partial g'} \right) \frac{dg'}{dq^F} \frac{e^2}{a_B^3} = -0.003 \text{ мдин/Å},$$

$$\Delta K_q(h') = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q^F \partial h'} \right) \frac{dh'}{dq^F} \frac{e^2}{a_B^3} = -0.066 \text{ мдин/Å}.$$



Таким образом, смещение центров орбиталей  $\chi_{2p_x}$ ,  $\chi_{2p_y}$  при колебании является фактором, приводящим к заметному уменьшению силовой постоянной. Значение силовой постоянной приведено в табл. 2.

Таким образом, развитие методов одноцентрового приближения и переход по мере необходимости к многоцентровому базису создает основу для более точного расчета параметров, характеризующих спектроскопические свойства. Полученные результаты могут быть использованы и при исследовании комплексных соединений (например, металлов платиновой группы), для которых отношение  $Z_a/Z_b$  велико, что характеризует высокую точность по одноцентровому приближению.

#### Литература

- [1] R. Gáspár, Tamássy-Lentei, Y. Kruglyak. *J. Chem. Phys.*, **36**, 740, 1962.
- [2] Б. И. Степанов. *Ж. физ. химии*, **15**, 865, 1941.
- [3] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, т. 1. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [4] L. H. Jones, R. S. MacDowell. *J. Mol. Spectr.*, **3**, 632, 1959.
- [5] J. L. Dunkan, I. H. Mills. *Spectrochim. Acta*, **20**, 523, 1964.
- [6] Л. В. Белявская, В. П. Морозов. *Опт. и спектр.*, **34**, 457, 1973.
- [7] М. А. Ковнер, Ш. Е. Цимринг. *ДАН СССР*, **79**, 949, 1951.
- [8] М. А. Ковнер, Ш. Е. Цимринг. *Ж. физ. химии*, **25**, 438, 1951.
- [9] H. Hartmann, G. Gliemann. *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, **15**, 108, 1958.
- [10] А. Г. Лазарев, И. Ф. Ковалев, Л. В. Белявская, В. П. Морозов. *Теор. эксперим. химия*, **8**, 546, 1972.
- [11] R. M. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **46**, 4874, 1967.
- [12] D. M. Bishop, M. Randić. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2480, 1966.
- [13] D. Stevenson, J. A. Ibers. *J. Chem. Phys.*, **33**, 762, 1960.

Поступило в Редакцию 30 марта 1980 г.  
В окончательной редакции 19 февраля 1981 г.