

УДК 539.194.01

ВЫВОД ПРОИЗВОДНЫХ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛ U_2V_6
СИММЕТРИИ D_{3d} ПО НОРМАЛЬНЫМ КООРДИНАТАМ
НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНЫХ АТОМНЫХ ЗАРЯДОВ
И РАСЧЕТ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭТАНА

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

Получены аналитические выражения для производных дипольного момента молекул U_2V_6 симметрии D_{3d} по нормальным координатам на основе модели эффективных атомных зарядов, описан метод получения этих производных, найдена связь параметризации по валентно-оптической теории с параметризацией по модели эффективных атомных зарядов для молекул данного типа. При помощи автоматизированного итерационного метода расчета силовых постоянных уточнена система силовых постоянных и рассчитаны электрооптические параметры этана.

В в е д е н и е

В настоящее время выполнено большое количество работ, посвященных расчету электрооптических параметров и интенсивностей в инфракрасных спектрах соединений различных классов на основе валентно-оптической теории [1-5] и теории интенсивностей Маянца—Авербуха [6-7]. Результаты представлены в монографии по теории интенсивностей в колебательных спектрах и методам расчета [5]. Трудности выполнения полуэмпирических расчетов заключаются в неоднозначности выбора знаков производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам, большом числе параметров и недостаточной точности вычисления силовых постоянных. Все это вызывает необходимость разработки оптимальных методов исследования и схем расчета. В работе [8] получена общая формула для дипольного момента молекулы на основе схемы молекулярных орбит в рамках приближенного метода $NDDO$, из которой следует полуэмпирический способ расчета интенсивностей по модели эффективных атомных зарядов. Параметризация в этом случае содержит такие характеристики молекул, как электронные плотности, связанные с соответствующими ядрами, и величины, определяемые гибридизацией базисных орбиталей в валентных молекулярных орбиталях.

Представляет интерес получить выражения для производных дипольного момента молекул типа U_2V_6 симметрии D_{3d} по нормальным координатам на основе методики эффективных атомных зарядов. Такой структурой характеризуются молекулы этана, дисилана и дигермана и их дейтеропроизводные. Молекулы этих практически важных соединений могут иметь геометрию с валентными углами, отклоняющимися от тетраэдрических. Результаты следует сопоставить с производными дипольного момента этих молекул по нормальным координатам, полученными в [5, 9] на основе параметризации по валентно-оптической теории. Важно также получить формулы для основных параметров валентно-оптической теории μ_i и $\partial\mu_i/\partial q_i$ как функций параметров по модели эффективных атомных зарядов [8] ζ_i , δ_i и их производных по колебательным координатам. Применяя более совершенные и точные данные по интенсивностям ИК полос этана и дейтероэтана симметрии D_{3d} [10] и уточняя силовые постоянные по итерационному методу расчета силовых постоянных [11], представляет интерес вычислить линейные комбинации параметров, определяющих интенсив-

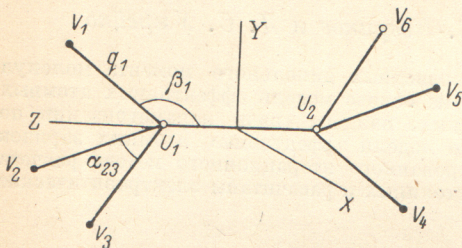
ности ИК полос этана по модели эффективных атомных зарядов [8]. Пренебрегая по мере необходимости малыми величинами в линейных комбинациях, необходимо вычислить значения самих коэффициентов.

Расчет производных дипольного момента молекул U_2V_6 симметрии D_{3d} по нормальным координатам

Согласно дополненному методу, основанному на модели эффективных атомных зарядов [8], производная дипольного момента μ по нормальной координате Q_r представляет собой сумму трех слагаемых

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_r}\right)^S = \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial Q_r}\right)^S + \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial Q_r}\right)^S + \left(\frac{\partial \mu^{(3)}}{\partial Q_r}\right)^S, \quad (4)$$

где S — обозначение типа симметрии колебания. Обозначим через $\zeta_v^{(0)}$ и $a_v^{(r)}$ эффективный заряд и смещение атома с индексом v при r -м нормальном колебании



Введенные естественные колебательные координаты молекул U_2V_6 симметрии D_{3d} .

соответственно. Для данных молекул имеем

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial Q_r}\right)^S = \sum_{i=1}^6 \zeta_v^{(0)} a_{vi}^{(r)} + \sum_{i=1}^2 \zeta_u^{(0)} a_{ui}^{(r)}. \quad (2)$$

Выражение (2) определяется значениями эффективных зарядов $\zeta_v^{(0)}$ и $\zeta_u^{(0)}$ в равновесной конфигурации молекулы. Для нейтральной молекулы имеем

$$3\zeta_v^{(0)} + \zeta_u^{(0)} = 0. \quad (3)$$

Применяя обозначения $R_v^{(0)}$ и x_k соответственно для радиус-вектора v -го ядра и колебательной координаты, получаем

$$\left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial Q_r}\right)^S = \sum_k \left[\sum_{i=1}^6 R_{vi}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{vi}}{\partial x_k} + R_{u1}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{u1}}{\partial x_k} + R_{u2}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{u2}}{\partial x_k} \right] \frac{\partial x_k}{\partial Q_r}. \quad (4)$$

Формула (4) описывает изменение дипольного момента молекулы вследствие изменения эффективных зарядов при нормальном колебании. Третий член в сумме (1) обусловлен гибридизацией базисных орбиталей, участвующих в молекулярных орбиталях. В результате дипольный момент δ_{uv} может быть направлен приблизительно вдоль связи $u-v$. Он не изменяется по модулю при растяжении связи и вносит вклад в интенсивность только в результате поворота этой связи.

Поэтому третье слагаемое суммы (1) имеет вид

$$\left(\frac{\partial \mu^{(3)}}{\partial Q_r}\right)^S = \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} \sum_{i=1}^3 \left[a_{vi}^{(r)} - a_{u1}^{(r)} - e_{uvi} \frac{\partial q_i}{\partial Q_r} \right] + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} \sum_{i=4}^6 \left[a_{vi}^{(r)} - a_{u2}^{(r)} - e_{uvi} \frac{\partial q_i}{\partial Q_r} \right], \quad (5)$$

где e_{uvi} — единичные векторы связей $u-v$, $\sigma_{uv}^{(0)}$ — обратная величина длины связи. В качестве параметров геометрии равновесной конфигурации молекулы приняты длины связей $S_{uv}^{(0)}$ и острый угол ϑ_0 между осью молекулы и связью $u-v$. Введенные колебательные координаты представлены на рисунке. В инфракрасном спектре активны две и три частоты типов симметрии соответственно A_{2u}

и E_u . Методика расчета производных дипольного момента молекул по нормальным координатам включает применение координат симметрии как функций смещений ядер и условий Экарта. В дальнейшем производится переход во всех слагаемых суммы (1) к координатам симметрии как функциям колебательных координат. Применяем следующие координаты симметрии:

$$\left. \begin{aligned} q^{A_{2u}} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (q_1 + q_2 + q_3 - q_4 - q_5 - q_6), \\ \beta^{A_{2u}} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 - \beta_5 - \beta_6), \\ q^{E_u} &= \frac{1}{2} (q_2 - q_3 - q_5 + q_6), \\ \alpha^{E_u} &= \frac{1}{2} (\alpha_{13} - \alpha_{12} - \alpha_{46} + \alpha_{45}), \\ \beta^{E_u} &= \frac{1}{2} (\beta_2 - \beta_3 - \beta_5 + \beta_6). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Применяя координаты симметрии как функции смещений атомов в формулах (2)–(5), условия Экарта и (3), переходя затем к координатам симметрии (6), по формуле (1) получаем производные дипольного момента молекулы по нормальным координатам.

Тип симметрии A_{2u}

$$\left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_r} \right)^{A_{2u}} = \sqrt{6} \left\{ \cos \vartheta_0 X^{A_{2u}} \frac{\partial q^{A_{2u}}}{\partial Q_r} + S_{uv}^{(0)} \sin \vartheta_0 Y^{A_{2u}} \frac{\partial \beta^{A_{2u}}}{\partial Q_r} \right\},$$

где

$$\left. \begin{aligned} X^{A_{2u}} &= \zeta_v^{(0)} + S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial q_1} + 2S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial q_2}, \\ Y^{A_{2u}} &= \zeta_v^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} + \operatorname{ctg} \vartheta_0 \left[\frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \beta_1} + 2 \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \beta_2} - \frac{2\sqrt{3} \cos \vartheta_0}{\sqrt{1+3 \cos^2 \vartheta_0}} \left(\frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \alpha_{23}} + 2 \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \alpha_{12}} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Тип симметрии E_u

$$\left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_r} \right)^{E_u} = \sqrt{3} \left\{ \sin \vartheta_0 X^{E_u} \frac{\partial q^{E_u}}{\partial Q_r} - 2S_{uv}^{(0)} \cos \vartheta_0 Y^{E_u} \frac{\partial \beta^{E_u}}{\partial Q_r} + S_{uv}^{(0)} \sqrt{\frac{1+3 \cos^2 \vartheta_0}{3}} Z^{E_u} \frac{\partial \alpha^{E_u}}{\partial Q_r} \right\}, \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} X^{E_u} &= \zeta_v^{(0)} + S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial q_1} - S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial q_2}, \\ Y^{E_u} &= \zeta_v^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} - \frac{1}{2} \operatorname{tg} \vartheta_0 \left(\frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \beta_2} \right), \\ Z^{E_u} &= \zeta_v^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} - \sin \vartheta_0 \sqrt{\frac{3}{1+3 \cos^2 \vartheta_0}} \left(\frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \alpha_{13}} - \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \alpha_{23}} \right). \end{aligned}$$

Сопоставление линейных комбинаций параметров $X^{A_{2u}}$, $Y^{A_{2u}}$, X^{E_u} , Y^{E_u} , Z^{E_u} с соответствующими линейными комбинациями параметров, полученных в соответствии с валентно-оптической теорией [5, 9] при $\cos \vartheta_0 = 1/3$, приводит к следующим формулам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_{uv_1}}{\partial q_1} &= \zeta_v^{(0)} + S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial q_1}, & \frac{\partial \mu_{uv_1}}{\partial q_2} &= S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial q_2}, \\ \frac{1}{S_{uv}^{(0)}} \mu_{uv}^{(0)} &= \zeta_v^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)}, & \frac{1}{S_{uv}^{(0)}} \frac{\partial \mu_{uv_1}}{\partial \beta_i} &= \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \beta_i}, & \frac{1}{S_{uv}^{(0)}} \frac{\partial \mu_{uv_1}}{\partial \alpha_{i3}} &= \frac{\partial \zeta_{v_1}}{\partial \alpha_{i3}}, \end{aligned} \quad (9)$$

причем $i = 1, 2$.

Естественно предположить, что величина $\partial \zeta_{v_1} / \partial q_1$ мала в сравнении с $\zeta_v^{(0)}$. Поэтому различие в знаках основных электрооптических параметров валентно-оптической теории $\mu_{uv}^{(0)}$ и $\partial \mu_{uv} / \partial q_1$ определяется знаком и величиной параметра $\delta_{uv}^{(0)}$ по отношению к $\zeta_v^{(0)}$. Формулы (9) снимают противоречие между параметризациями по валентно-оптической теории и по модели эффективных атомных зарядов.

Расчет параметров, определяющих интенсивности ИК полос этана по модели эффективных атомных зарядов

Точность вычисления электрооптических параметров в значительной мере зависит от точности нахождения системы силовых постоянных и коэффициентов форм нормальных колебаний. Применяя автоматизированный итерационный метод расчета силовых постоянных [11], который дает возможность оценить производные частот по силовым постоянным, вычислили силовые постоянные этана и дейтерозтана симметрии D_{3d} по нулевым частотам, взятым из работы [12].

Таблица 1

Матрица силовых постоянных в координатах симметрии типа A_{2u}

qA_{2u}^*	βA_{2u}
5.398	-0.577
—	1.288

Таблица 2

Матрица силовых постоянных в координатах симметрии типа E_u

qE_u^*	βE_u	αE_u
5.419	0.166	-0.370
—	0.544	-0.030
—	—	0.666

Примечание. * Первые элементы табл. 1 и 2 даны в мдин/Å.

Результаты приведены в табл. 1 и 2. Для расчетов представляет интерес рассмотреть интенсивности типа

$$B_r = \frac{1}{nl} \int_{\text{полоса}} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) d\nu,$$

приведенные в работе [10]. В связи с тем что некоторые данные по интенсивности представляют собой сумму интенсивностей двух полос, отдельные значения последних получены посредством перенесения отношения интенсивностей, взятых из работы [13]. Поскольку матрица коэффициентов форм нормальных колебаний очень близка к диагональной матрице, можно придавать знаки производным дипольного момента молекулы по Q_r так, чтобы получить заданный знак для каждой линейной комбинации электрооптических параметров. На основе квантовохимических представлений параметры X^s приняты положительными. Учитывая, что параметры Y^s , Z^s имеют аналогичное выражение, естественно принять и исследовать две возможности, когда Y^s и Z^s имеют: I) одинаковый знак с X^s , II) противоположный знак по отношению к X^s .

Результаты расчета линейных комбинаций параметров, определяющих интенсивности ИК полос по модели эффективных зарядов, представлены в табл. 3. Вариант расчета II дает более близкие значения всех линейных комбинаций параметров молекул C_2H_6 и C_2D_6 , поэтому окончательный усредненный результат дан по варианту II. В результате получаем в D/Å

$$X^{A_{2u}} = 1.292, \quad Y^{A_{2u}} = -0.175,$$

$$X^{E_u} = 0.803, \quad Y^{E_u} = -0.235, \quad Z^{E_u} = -0.295.$$

Преимущество этой системы линейных комбинаций параметров, определяющих интенсивности ИК полос, проявляется при рассмотрении интенсивностей всех полос (табл. 4). Все же дальнейшие вычисления целесообразно выполнить для

Таблица 3
 Линейные комбинации электрооптических параметров (в D/A)
 при двух вариантах набора знаков для производных
 дипольного момента молекулы по Q_r^*

Линейные комбинации параметров	C ₂ H ₆		C ₂ D ₆	
	I	II	I	II
$X^{A_{2u}}$	1.326	1.292	1.266	1.292
$Y^{A_{2u}}$	0.074	-0.173	0.093	-0.177
X^{E_u}	0.678	0.777	0.578	0.830
Y^{E_u}	0.185	-0.236	0.190	-0.234
Z^{E_u}	0.227	-0.299	0.285	-0.291

Примечание. * Вариант I соответствует одинаковому знаку параметров X^S , Y^S , Z^S ; вариант II представляет случай, когда Y^S и Z^S противоположны по знаку относительно X^S .

двух вариантов, причем верхние значения соответствуют варианту I, нижние — II. Решая систему уравнений с $X^{A_{2u}}$ и X^{E_u} , получаем

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{CH}}^{(0)} + S_{\text{CH}}^{(0)} \frac{\zeta_{\text{H}_1}}{\partial q_1} &= \begin{cases} 0.851 (0.177), \\ 0.966 (0.201), \end{cases} \\ S_{\text{CH}}^{(0)} \frac{\zeta_{\text{H}_1}}{\partial q_2} &= \begin{cases} 0.223 (0.046), \\ 0.163 (0.034). \end{cases} \end{aligned}$$

Таблица 4
 Интенсивности инфракрасных полос B_r (л·моль⁻¹ см⁻²)
 и нулевые частоты ω (см⁻¹) этана и дейтерозтана

Молекула	Тип симметрии	Номер колебания	ω	B_r		
				эксперимент [10]	расчет	
					I	II
C ₂ H ₆	E_u	10	3140	17800	11260	13620
	A_{2u}	5	3060		4750	4980
	E_u	11	1526	1830	1750	1310
	A_{2u}	6	1438		470	430
	E_u	12	822	630	660	610
	E_u	10	2316	6440	7120	6130
C ₂ D ₆	A_{2u}	5	2169	2410	2520	2410
	E_u	11	1111	1200	710	940
	A_{2u}	6	1112		260	280
	E_u	12	594	330	315	335

В скобках приводятся значения параметров в единицах электронного заряда. Решение системы уравнений с $X^{A_{2u}}$, Y^{E_u} , Z^{E_u} невозможно без пренебрежения более далекими влияниями $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \beta_2$ и $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \alpha_{23}$. Принимая значения параметров равновесной конфигурации этана $\vartheta_0 = 70^\circ 23'$ и $S_{\text{CH}}^{(0)} = 1.102 \text{ \AA} [12]$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta_{\text{H}_1}}{\partial \beta_1} &= \begin{cases} -0.133 (-0.028), \\ 0.086 (0.018), \end{cases} \\ \frac{\partial \zeta_{\text{H}_1}}{\partial \alpha_{12}} &= \begin{cases} -0.181 (-0.038), \\ 0.128 (0.027). \end{cases} \end{aligned}$$

и дипольный момент связи

$$\frac{1}{S_{\text{CH}}^{(0)}} \mu_{\text{CH}}^{(0)} = \begin{cases} 0.002 (0.001), \\ -0.114 (-0.024). \end{cases}$$

Аналогично молекуле этилена по предварительным расчетам знаки параметров $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \beta_1$ и $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \alpha_{12}$ положительны во втором варианте расчета. Параметр $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \alpha_{12}$ значительно превышает по величине $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \beta_1$. Это можно объяснить следующим образом. Расстояния между ядрами Н...Н, определяющими в значительной мере валентный угол НСН, меньше расстояния между несвязанными ядрами Н...С валентного угла НСС. Поэтому двуцентровые интегралы с центрами на несвязанных атомах Н, Н вносят больший вклад в эффективные заряды по сравнению с двуцентровыми интегралами с центрами на несвязанных атомах Н, С. Эффективные атомные заряды, обусловленные этими интегралами, изменяются с изменением межатомного расстояния. Таким образом, параметр $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \alpha_{12}$ должен превышать по величине параметр $\partial \zeta_{\text{H}_1} / \partial \beta_1$.

Отрицательный знак дипольного момента связи $\mu_{\text{СН}}^{(0)}$, согласно формулам (9), объясняется тем, что дипольный момент $\delta_{\text{СН}}^{(0)}$ противоположно направлен по отношению к дипольному моменту этой связи, обусловленному эффективными зарядами $S_{\text{СН}}^{(0)} \zeta_{\text{Н}}^{(0)}$, и значительно превышает его по величине. Большая величина $\delta_{\text{СН}}^{(0)}$ в сравнении с эффективным зарядом $\zeta_{\text{Н}}^{(0)}$ для молекулы метана подтверждается квантовомеханическим расчетом на основе модели электронной плотности молекулы по одноцентровому минимальному базису с центром на ядре углерода.

Литература

- [1] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 2. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [2] М. В. Волькенштейн. ДАН СССР, 32, 185, 1941.
- [3] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. Наука, М., 1972.
- [4] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 10, 76, 1961; 10, 371, 1961.
- [5] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Наука, М., 1972.
- [6] Л. С. Маянц, Б. С. Авербух. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул. Наука, М., 1971.
- [7] L. S. Mayants, B. Averbukh. J. Mol. Spectr., 22, 197, 1967.
- [8] А. М. Прима, В. М. Прима, А. Б. Ковриков, Д. С. Умрейко. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № 1, 89, 1981.
- [9] Л. М. Свердлов, Н. И. Прокофьева. Опт. и спектр., 15, 424, 1963.
- [10] S. Kondo, S. Saeki. Spectrochim. Acta, 29A, 735, 1973.
- [11] А. М. Прима, Д. С. Умрейко. Тез. докл. V Всес. конф. «Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях», 94. Новосибирск, 1980.
- [12] G. E. Hansen, D. Dennison. J. Chem. Phys., 20, 313, 1952.
- [13] I. M. Nyquist, W. B. Person, B. Crawford. J. Chem. Phys., 26, 552, 1957.

Поступило в Редакцию 17 июля 1981 г.