

Л. С. МАЯНЦ, Г. Б. ШАЛТУНЕР

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛНОМУ РАСЧЕТУ КОЛЕБАНИЙ ЛЮБЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 25 II 1972)

Расчет колебаний молекул производится, как правило, во внутренних координатах (q). Это представляется вполне оправданным, так как число (n') независимых координат q равно числу собственных нормальных колебаний молекулы. Теоретически особенно выгоден выбор в качестве координат q «валентно-силовых координат», т. е. изменений длин связей, изменений валентных углов и так называемых неплоских координат, характеризующих изменения взаимного расположения различных частей молекулы. Такой выбор координат, хотя и весьма удобный, не может быть, однако, универсальным, так как, во-первых, далеко не всегда удается ввести достаточное число неплоских координат (во многих случаях остается вообще неясным, как такие координаты вводить) и, во-вторых, существуют «неклассические» молекулы, т. е. молекулы, электронная структура которых не может быть даже приближенно представлена при помощи набора химических связей между парами атомов. Это обстоятельство приводит в общем случае к невозможности полного расчета колебаний молекулы в валентно-силовых координатах.

В качестве координат, пригодных для любых молекул, можно было бы предложить, например, изменения расстояний между парами атомов. Однако практическое использование этих координат также встречается с трудностями. В частности, не всегда легко даже определить, какие именно совокушности таких координат достаточны для полного расчета колебаний.

Далее, расчет нормальных колебаний является лишь частью расчета колебательных спектров молекул, в который входит и вычисление интенсивностей, по крайней мере основных тонов этих колебаний. Интенсивности же k -го основного тона непосредственно выражаются через форму (X_s^k) k -го нормального колебания, записанную в координатах $(^1) X_s$, являющихся компонентами изменений векторов связей молекулы в выбранной декартовой системе координат. Если расчет колебаний производится в координатах q , то требуются дополнительные вычисления для перехода от $q^{(k)}$ (форму k -го нормального колебания в координатах q) к $X_s^{(k)}$. Кроме того, невозможность полного расчета колебаний влечет за собой невозможность полного расчета интенсивностей.

Приведенные соображения показывают, что желательно производить расчет колебаний и интенсивностей в одних и тех же координатах, причем таких, которые могут быть легко введены в нужном числе и пригодны как для классических, так и для неклассических молекул. Искомые координаты, кроме того, должны, во-первых, быть независимыми от масс атомов и, во-вторых, быть пригодными для учета симметрии молекулы. Всем этим требованиям, как нетрудно убедиться, полностью удовлетворяют координаты X_s^0 , являющиеся компонентами изменений векторов «связей» в «своих» (для каждой «связи») декартовых систем координат $(^1)$, если только связь понимать не в химическом, а в геометрическом смысле, т. е. в смысле отрезка прямой, соединяющего два атома молекулы. В этом

геометрическом смысле связь можно провести, очевидно, между любыми двумя атомами молекулы. Число независимых векторов связей для N -атомной молекулы равно $N - 1$, а потому число независимых координат X_s^0 для нее равно $(1) 3N - 3$.

Совокупность этих $3N - 3$ координат, однако, определяет не только деформацию молекулы, но и изменение ее ориентации, как целого, в пространстве. Поэтому расчет колебаний в этих координатах дает кроме частот и форм собственных нормальных колебаний еще три (две для линейных молекул) нулевых частоты и соответствующие им формы несобственных колебаний — малых поворотов молекулы как целого. Так как формы малых поворотов в координатах X_s^0 легко найти заранее, то в случае необходимости порядок матрицы колебаний (W_s^0) в этих координатах можно предварительно понизить нужным образом. Желательно, однако, не делать этого, так как, во-первых, формы малых поворотов, получаемые при расчете, могут служить для контроля правильности вычислений и, во-вторых, для расчета интенсивностей могут быть непосредственно использованы в общем случае именно формы колебаний ($X_s^{0(k)}$) в координатах X_s^0 .

Переходя теперь к изложению теоретических основ расчета колебаний молекул в координатах X_s^0 , ограничимся для простоты случаем, когда эти координаты независимы. Матрица колебаний в координатах X_s^0 имеет вид

$$W_s^0 = (T^{-1})_s^0 U_s^0, \quad (1)$$

где $(T^{-1})_s^0$ — матрица кинематических коэффициентов, U_s^0 — матрица потенциальной энергии, не зависящая от масс атомов. Следовательно, для расчета колебаний молекул в этих координатах необходимо знать матрицы $(T^{-1})_s^0$ и U_s^0 .

Связь между координатами X_s^0 , X_s и X (X — декартовы смещения атомов — компоненты изменений радиусов-векторов, характеризующих положения атомов в пространстве, в выбранной декартовой системе координат) определяется соотношениями (1)

$$X_s = AX_s^0; \quad X_s^0 = \tilde{A}X_s = \tilde{A}E_s X, \quad (2)$$

где A в блочной записи имеет вид

$$A = \|A_i \delta_{ij}\| \quad (3)$$

($i, j = 1, 2, \dots, n$; n — число векторов «связей»); A_i — ортогональная матрица третьего порядка, осуществляющая преобразование компонент любого трехмерного вектора от «своей» декартовой системы координат для i -й связи к выбранной (общей для всей молекулы) декартовой системе координат; E_s — прямоугольная матрица из $3n$ строк и $3N$ столбцов, имеющая в блочной записи вид

$$E_s = \|E_{ij}\|, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

($E_{ij} = E_s$, единичной матрице третьего порядка, если j -й атом — конечный атом i -й связи; $E_{ij} = -E_s$, если j -й атом — начальный атом i -й связи; $E_{ij} = 0$ во всех остальных случаях). Так как матрицей кинематических коэффициентов в координатах X является матрица ϵ обратных масс атомов, то с учетом (2)

$$(T^{-1})_s^0 = \tilde{A} (T^{-1})_s A = \tilde{A} E_s \epsilon E_s A. \quad (5)$$

Используя (3) , (4) и структуру матрицы ϵ , получим из (5) (в блочной записи)

$$(T^{-1})_s^0 = \|\tau_{ij} A_{ij}\|, \quad i, j = 1, 2, \dots, n. \quad (6)$$

В (6) $\tau_{ii} = \epsilon_{a(i)} + \epsilon_{b(i)}$ ($a(i)$ и $b(i)$ — начальный и, соответственно, конечный атомы i -й связи); $\tau_{ij} = \pm \epsilon_{c(i, j)}$ ($c(i, j)$ — общий атом i -й и j -й связей; плюс ставится, если этот атом является начальным (или конечным) для обеих связей, минус — если он является начальным для одной и конечным

для другой связи); $\tau_{ij} = 0$, если i -я и j -я связи не имеют общих атомов; $A_{ij} = \tilde{A}_i A_j$ — ортогональная матрица, осуществляющая преобразование компонент любого трехмерного вектора от j -й к i -й «своей» декартовой системе координат, вследствие чего $A_{ii} = E_3$ и $A_{ij} A_{ji} = A_{ii}$ при любых значениях индексов.

Если геометрия молекулы известна и связи вместе со «своими» декартовыми системами координат выбраны, то построение матриц A_{ij} не представляет особого труда. Следовательно, не представляет особого труда и построение матрицы $(T^{-1})_8^0$.

Из (5) следует, что в независимых координатах X_8^0 матрица $(T^{-1})_8^0$ является неособенной. Но матрица W_8^0 в этих координатах имеет три (или два) нулевых собственных числа. Поэтому матрица U_8^0 , как следует из (1), должна быть в этих координатах особенной — она должна удовлетворять условиям

$$U_8^0 X_8^{0(x)} = 0, \quad (7)$$

где $X_8^{0(x)}$ — произвольные линейные комбинации форм малых поворотов в координатах X_8^0 . Используя известные соображения (1), выберем сначала соответствующие линейные комбинации форм малых поворотов $(X_8^{0(x)})$ в координатах X_8^0 в виде

$$\begin{aligned} X_8^{(x)} &= (0, R_{0z}^{(1)}, -R_{0y}^{(1)}, \dots, 0, R_{0z}^{(i)}, -R_{0y}^{(i)}, \dots, 0, R_{0z}^{(n)}, -R_{0y}^{(n)}); \\ X_8^{(y)} &= (-R_{0z}^{(1)}, 0, R_{0x}^{(1)}, \dots, -R_{0z}^{(i)}, 0, R_{0x}^{(i)}, \dots, -R_{0z}^{(n)}, 0, R_{0x}^{(n)}); \end{aligned} \quad (8)$$

$$X_8^{(z)} = (R_{0y}^{(1)}, -R_{0x}^{(1)}, 0, \dots, R_{0y}^{(i)}, -R_{0x}^{(i)}, 0, \dots, R_{0y}^{(n)}, -R_{0x}^{(n)}, 0),$$

где $R_{0x}^{(i)}, R_{0y}^{(i)}$ и $R_{0z}^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, n$, — соответствующие компоненты i -го вектора связи исходной равновесной конфигурации молекулы в выбранной (единой для всей молекулы) декартовой системе координат. Чтобы перейти от $X_8^{0(x)}$ к $X_8^{0(x)}$, выберем какую-то, скажем 1-ю «свою» декартову систему координат в качестве единой для всей молекулы. Тогда, направив ось Oz всех «своих» декартовых систем координат вдоль соответствующих векторов связей (что, разумеется, не ограничивает общности рассмотрения) и заменив x, y и z на 1, 2 и 3 соответственно, получим из (8) после несложных преобразований (с учетом (2) и ортогональности матриц A_{ij})

$$\begin{aligned} X_8^{0(1)} &= (0, s_1, 0, \dots, -a_{12}^{(i)} s_i, a_{11}^{(i)} s_i, 0, \dots, -a_{12}^{(n)} s_n, a_{11}^{(n)} s_n, 0), \\ X_8^{0(2)} &= (-s_1, 0, 0, \dots, -a_{22}^{(i)} s_i, a_{21}^{(i)} s_i, 0, \dots, -a_{22}^{(n)} s_n, a_{21}^{(n)} s_n, 0), \\ X_8^{0(3)} &= (0, 0, 0, \dots, -a_{32}^{(i)} s_i, a_{31}^{(i)} s_i, 0, \dots, -a_{31}^{(n)} s_n, a_{32}^{(n)} s_n, 0), \end{aligned} \quad (9)$$

где s_i — равновесная длина i -й «связи»; $a_{kl}^{(i)}$ ($k, l = 1, 2, 3$) — элементы матрицы A_{ij} , $i = 1, 2, \dots, n$.

Из (9) особенно отчетливо видно, что для линейных молекул существуют лишь две линейно независимых формы малых поворотов. Действительно, для таких молекул при сделанном выборе осей OZ «своих» систем координат $a_{31}^{(i)} = a_{32}^{(i)} = 0$ при всех значениях i , а потому $X_8^{0(3)} = 0$. Явный вид условий, которым должна удовлетворять матрица U_8^0 , получится, если в (7) подставить (9). Выполнение этих условий является одним из критериев правильности записи матрицы U_8^0 , которая в проблеме расчета колебаний молекул должна считаться известной. Если известна матрица (U_q) потенциальной энергии молекулы в координатах q , то матрицу U_8^0 можно получить из нее, исходя из следующих соображений.

Координаты q связаны с координатами X_8^0 соотношением

$$q = B_8^0 X_8^0, \quad (10)$$

в котором B_s^0 — легко определяемая матрица с элементами, зависящими только от геометрии молекулы и от выбора «своих» систем координат, но не от масс атомов. Поэтому

$$U_s^0 = \tilde{B}_s^0 U_q B_s^0. \quad (11)$$

Из сопоставления (7) и (11) следует, что матрица B_s^0 должна удовлетворять условиям

$$B_s^0 X_s^{0(\kappa)} = 0, \quad (12)$$

где $X_s^{0(\kappa)}$ ($\kappa = 1, 2, 3$) имеют вид (9). Выполнение этих условий может служить контролем правильности построения матрицы B_s^0 .

Зная матрицу U_q , можно при помощи (11) получить матрицу U_s^0 . Наоборот, если известна матрица U_s^0 , то матрицу U_q можно получить из нее (первоначально в независимых координатах q) по формуле

$$U_q = \tilde{Y} U_s^0 Y, \quad (13)$$

где матрица Y связана с B_s^0 соотношением $B_s^0 Y = E_n$, и имеет вид $Y = \tilde{B}_s^0 \tilde{P} P$ (P — легко вычисляемая квадратная матрица n' -го порядка, на которую нужно умножить слева матрицу B_s^0 , соответствующую независимым координатам q , для того чтобы ортонормировать строки последней).

Произведя расчет колебаний в координатах X_s^0 , можно непосредственно в этих же координатах вычислить входящие в выражения для интенсивностей основных тонов нормальных колебаний производные от дипольного момента и поляризуемости молекулы по нормальным координатам. Для этого достаточно в формулах (II.2.14) и (II.2.45) из (1) выбрать в качестве единой для всей молекулы декартовой системы координат какую-либо «свою» декартову систему координат.

Расчет и исследование характеристических колебаний (2), а также решение любых других задач, разрешимых в координатах q , в равной мере возможны и в координатах X_s^0 . Учет симметрии молекулы в координатах X_s^0 и возможных зависимостей между этими координатами (если вообще имеет смысл вводить зависимые координаты) производятся обычными способами (2, 1).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Маянц, Б. С. Авербух, Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул. «Наука», 1971. ² Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд. АН СССР, 1960.