

УДК 539.19 + 541.57

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ф. КОВАЛЕВ, А. Г. ЛАЗАРЕВ,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

УЧЕТ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ ПРИ РАСЧЕТЕ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕОРЕМЫ ГЕЛЬМАНА — ФЕЙНМАНА. МОЛЕКУЛА ND_3

В настоящей работе получены формулы для производных волновых функций, сил и силовых постоянных в координатах симметрии. В качестве примера рассчитаны силовые постоянные молекулы ND_3 .

В последнее время значительное внимание уделяется квантовомеханическому подходу к расчету силовых постоянных потенциальных полей молекул на волновых функциях Фока — Рутана с применением дифференциальных теорем Гельмана — Фейнмана и вириала. Так, в работах ⁽¹⁻⁵⁾ вычислены силы и силовые коэффициенты двухатомных гидридов, причем в ^(3, 4) получены ангармонические постоянные третьего и четвертого порядков. Такой квантовомеханический метод определения силовых постоянных требует знания формул для производных от одноэлектронных операторов потенциальной энергии V и от волновых функций по соответствующим параметрам в матричных элементах

$$\left\langle \chi' \left| \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right| \chi \right\rangle, \quad \mu = \left\langle \frac{\partial \chi'}{\partial \lambda}, \chi \right\rangle, \quad \chi - \text{a.o.}$$

Эти же матричные элементы вычисляются через производные от радиуса-вектора электрона относительно τ -го ядра. Соотношения для этих производных в случае систем, состоящих из N ядер, были получены Россихиным, Морозовым и Цауне ⁽⁴⁾ и применены к расчету коэффициентов потенциальной энергии молекулы воды ^(6, 7). При переходе к более сложным молекулам как функции Фока — Рутана, так и соответствующие формулы для производных существенно усложняются, и потому оказывается весьма удобным переход от естественных координат к координатам симметрии.

Рассмотрим возможность такого перехода.

Выражение для производной радиуса-вектора электрона относительно τ -го ядра в положении равновесия может быть записано ⁽⁴⁾

$$\left(\frac{\partial \mathbf{r}_\tau}{\partial \lambda_j} \right)_0 = \left(\frac{\partial \mathbf{r}_\tau}{\partial q_j} \right)_0 = M_\tau^{-1} \sum_k (T'_{jk} \mathbf{e}_\tau \mathbf{B}_\tau^k)_0, \quad (1)$$

где M_τ — масса τ -го ядра, T'_{jk} — коэффициенты инерции, $\mathbf{B}_\tau^k$ — вектор преобразования от линейных координат к декартовым, $\mathbf{e}_\tau$ — единичный вектор вдоль радиуса $\mathbf{r}_\tau$.

В дальнейшем будем рассматривать валентно-силовую систему координат изменения длин связей q и величин углов между связями γ . Тогда в формуле (1) индекс j принимает значения α и β , где α — род координаты, а β — номер линейной координаты данного рода. Формулу (1) в этих координатах запишем в матричном виде:

$$\left\| \frac{\partial \mathbf{r}_\tau}{\partial q} \right\| = M_\tau^{-1} T' \|\mathbf{e}_\tau \mathbf{B}_\tau\|. \quad (2)$$

Линейные координаты q связаны с координатами симметрии q^s при помощи матрицы нормированных коэффициентов симметрии C^s (^{8, 9})

$$\|q\| = C^s \|q^s\|. \quad (3)$$

Значит справедливо выражение

$$\left\| \frac{\partial r_\tau}{\partial q} \right\| = C^s \left\| \frac{\partial r_\tau}{\partial q^s} \right\|. \quad (4)$$

Переходя в формуле (2) к координатам симметрии, получаем

$$\left\| \frac{\partial r_\tau}{\partial q^s} \right\| = M_\tau^{-1} T^s \|e_\tau B_\tau^s\|, \quad (5)$$

или в развернутом виде

$$\left(\frac{\partial r_\tau}{\partial q_a^s} \right)_0 = M_\tau^{-1} \sum_{\mu} (T_{a\mu}^s e_\tau B_\tau^{s,\mu})_0, \quad (6)$$

где $B_\tau^{s,\mu} = \sum_{\beta} C_{\mu\beta}^s B_\tau^{\beta}$ и $T_{a\mu}^s$ — элементы приведенной матрицы коэффициентов инерции.

На основе формул (4), (5) производные от волновых функций будут равны

$$\left\| \frac{\partial \chi_p}{\partial q} \right\| = \frac{\partial \chi_p}{\partial r_\tau} C^s \left\| \frac{\partial r_\tau}{\partial q^s} \right\| = C^s \left\| \frac{\partial \chi_p}{\partial q^s} \right\|, \quad (7)$$

а соответствующие матричные элементы связаны равенствами

$$\|\mu_{pl}\| = C^s \|\mu_{pl}^s\|, \quad \mu_{pl}^s = \left\langle \frac{\partial \chi_p}{\partial q^s}, \chi_l \right\rangle. \quad (8)$$

Одноэлектронный оператор потенциальной энергии V является суммой операторов кулоновского взаимодействия электрона с ядрами $V_{эл}$ и ядер $V_{яд}$

$$V_{эл} + V_{яд} = V, \quad V_{эл} = - \sum_{\tau=1}^N \frac{Z_\tau e^2}{r_\tau}. \quad (9)$$

Производная от V будет равна

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_j} \right)_0 = \sum_{\tau=1}^N \frac{\partial V_{эл}}{\partial r_\tau} \left(\frac{\partial r_\tau}{\partial q_j} \right)_0 + \left(\frac{\partial V_{яд}}{\partial q_j} \right)_0, \quad (10)$$

или с учетом (4) и (5) в матричном виде

$$\left\| \frac{\partial V_{эл}}{\partial q} \right\| = C^s \|V_{эл}^{q^s}\| = C^s \left\| \frac{\partial r}{\partial q^s} \right\| \left\| \frac{\partial V_{эл}}{\partial r} \right\| = C^s T^s B^s e_s \left\| \frac{\partial V_{эл}}{\partial r} \right\|, \quad (11)$$

где $V_{эл}^{q^s} = \frac{\partial V_{эл}}{\partial q^s}$, $\left\| \frac{\partial V_{эл}}{\partial r} \right\|$ — матрица-столбец с числом элементов N , $\left\| \frac{\partial r}{\partial q^s} \right\|$ — прямоугольная матрица с числом столбцов, равным N , и числом строк, равным числу естественных координат различного рода, e — диагональная матрица обратных масс.

Дифференцирование оператора $V_{яд}$ по естественной координате может быть проведено с использованием соотношений (10)–(12) работы (¹⁰).

Формулы для силы и силовых постоянных, полученные в работе (⁶) при помощи теоремы Гельмана — Фейнмана

$$\|E^q\| = 2\text{Sp}\|\rho V^q\|, \quad |K| = |E^{qq'}| = 2|\text{Sp}(\rho A)|, \quad (12)$$

$$A = V^{qq'} - (aV^q + V^q a), \quad (13)$$

можно записать, используя равенства (8), (11), в координатах симметрии

$$\|E^q\| = 2\|\text{Sp } \rho C^s V^{qs}\|, \quad (14)$$

$$A = C^s (V^{qs, q} - 2a^s V^{qs}). \quad (15)$$

Здесь $|K|$ — квадратичная симметричная матрица силовых коэффициентов, $\rho = CC$ — матрица плотности, $a^s = \mu^s S^{-1}$, $\mu^s = \left\langle \frac{\partial \chi'}{\partial q^s}, \chi \right\rangle$, s — индекс симметрии колебаний q . Матричный оператор C^s действует и на a и на V в отдельности.

Таблица 1

Силы и силовые коэффициенты NH_3 и ND_3

Силы и силовые коэффициенты	ND_3	NH_3	Спектроскопические значения NH_3 (¹²)	Силы и силовые коэффициенты	ND_3	NH_3	Спектроскопические значения NH_3 (¹²)
F_q	-0,13	-0,17		K_γ	0,77	0,86	0,64
F_γ	-0,01	-0,02		l	-0,07	-0,05	-0,06
K_q	8,86	9,03	6,88	a	0,17	0,18	0,12
h	0,12	0,13	0,10	b	0,58	0,56	0,47

Примечание. Силы приведены в а. е., силовые постоянные — в 10^6 дин/см.

Отметим, что дифференцирование матрицы V^{qs} по координате q' можно провести при помощи соотношения (12) из (¹⁰).

В качестве конкретного применения формул (14), (15) к расчету сил и силовых постоянных рассмотрена молекула ND_3 .

Результаты расчета силовых коэффициентов дейтероаммиака приведены в табл. 1 в сравнении с данными, полученными аналогичным путем для молекулы NH_3 , и спектроскопическими значениями. Как показывают расчеты, некоторые различия в силовых постоянных молекул NH_3 и ND_3 обусловлены вырожденными колебаниями, которые для дейтероаммиака вносят несколько больший вклад во второе слагаемое формулы (15), ответственное за изменение электронной плотности при колебаниях ядер.

Саратовский педагогический институт
Институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
25 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Benston, B. Kirtman, J. Chem. Phys., 44, 119 (1966). ² R. Phillips, W. Ross, J. Chem. Phys., 44, 844 (1966). ³ В. В. Россихин, В. П. Морозов, А. И. Беззуб, Теоретич. и эксп. хим., 4, 37 (1968). ⁴ В. В. Россихин, В. П. Морозов, А. Я. Цауне, там же, 1, 42 (1968). ⁵ J. Gerratt, I. M. Mills, J. Chem. Phys., 49, 1730 (1968). ⁶ В. П. Морозов, В. В. Россихин, Теоретич. и эксп. хим., 1, 32 (1969). ⁷ В. В. Россихин, В. П. Морозов, Н. Т. Сторчай, Теоретич. и эксп. хим., 5, 585 (1969). ⁸ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1, М.—Л., 1949. ⁹ Л. А. Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд. АН СССР, 1963. ¹⁰ А. Г. Лазарев, И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроскопия, 4, 660 (1971). ¹¹ A. B. F. Duncan, J. Chem. Phys., 27, 432 (1957). ¹² В. Н. Хлебникова, И. Ф. Ковалев, В. П. Морозов, Оптика и спектроскопия, 20, 601 (1966).