

О РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДАХ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ

Б. С. Авербух и Л. С. Маянц

Рассмотрены различные методы расчета интенсивностей в колебательных спектрах молекул. Отмечены недостатки валентно-оптической схемы и метода, связанного с разложением производных от дипольного момента по смещениям атомов на «колебательную» и «вращательную» части.

1. Методы расчета интенсивностей в колебательных спектрах молекул, основанные на валентно-оптической схеме [1, 2], согласно которой дипольный момент μ и поляризуемость $\hat{\alpha}$ молекулы представляются в виде суммы соответствующих величин для отдельных химических связей, обладают тем весьма существенным недостатком, что число вводимых в расчет так называемых электрооптических параметров (дипольных моментов и компонент поляризуемостей отдельных связей, а также производных от них по внутренним координатам) в общем случае превышает число принципиально возможных уравнений, из которых они могут быть определены.

Далее, в валентно-оптической схеме пользуются внутренними координатами q при условии неизменности положения центра масс молекулы и ее ориентации в пространстве. Этим условиям соответствует выбор наряду с q некоторых координат, описывающих только перемещение центра масс и вращение молекулы как целого вокруг него. Но последние различны для разных изотопных разновидностей одной и той же молекулы, а потому даже при одинаковом выборе координат q производные от μ по q для различных изотопных разновидностей тоже, вообще говоря, различны, что является принципиальным недостатком такого выбора координат, не отвечающего специфике задачи.

2. Схему расчета интенсивностей в ИК спектрах, свободную от недостатков валентно-оптической теории, впервые предложил Морсильо с сотрудниками [4]. Несколько позднее общие методы расчета интенсивностей в ИК и КР спектрах были разработаны нами [5-8].

В [4] используются смещения атомов r_a относительно некоторого фиксированного начала отсчета и вводятся «полярные тензоры» $D_a = (\partial\mu/\partial r_a)_0$. Тензоры D_a связаны с производными от μ по нормальным координатам $Q_n = (Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}, R_x, R_y, R_z, T_x, T_y, T_z)$, где Q_k ($k=1, 2, \dots, 3N-6$; N — число атомов в молекуле) — нормальные координаты, соответствующие внутренним колебаниям; R_γ и T_γ ($\gamma=x, y, z$) — нормальные координаты несобственных колебаний (поворотов и соответственно трансляций молекулы как целого), соотношением ²

$$A_n = \| D_1 \dots D_N \| L_n \quad (1)$$

A_n — матрица производных от μ по координатам Q_n ; L_n — матрица форм колебаний в декартовых составляющих смещений атомов (в дальнейшем

¹ Мы ссылаемся здесь и в дальнейшем на работу [4], поскольку в ней наиболее отчетливо изложены основные положения рассматриваемого метода.
² Здесь и в дальнейшем обозначения частично заимствованы.

для сокращения будем называть их просто декартовыми смещениями атомов). Так как смещения атомов не связаны никакими зависимостями, матрица L_n — неособенная, и соотношение (1) определяет возможность, по крайней мере принципиальную, вычисления всех D_a . Однако авторы [4] не ограничиваются введением производных $(\partial \mu / \partial r_a)_0$ и каждый тензор D_a разбивают на так называемые колебательный (V_a) и вращательный (R_a) тензоры

$$D_a = V_a + R_a \quad (2)$$

Для вращательных тензоров ими получено выражение

$$R_a = m_a ((p_0)) J_0^{-1} ((p_a))^\dagger, \quad (3)$$

где символ вида $((p))$ обозначает соответствующую вектору p антисимметрическую матрицу

$$((p)) = \begin{vmatrix} 0 & p_x & -p_y \\ -p_x & 0 & p_x \\ p_y & -p_x & 0 \end{vmatrix};$$

J_0 — тензор инерции молекулы; μ_0 — вектор равновесного дипольного момента; p_a — равновесный радиус-вектор a -го атома, проведенный из центра масс молекулы; значок «†» означает транспонирование; m_a — масса a -го атома.

Колебательные же тензоры определяются ими из соотношения

$$\|V_1 \dots V_N\| = PB, \quad (4)$$

где B — известная в теории колебаний матрица перехода от записанных в виде столбца X декартовых смещений атомов к внутренним координатам q ; P — матрица производных от дипольного момента по внутренним координатам при условии, что положение центра масс молекулы и ее ориентация в пространстве не меняются.

Вместо того чтобы сразу воспользоваться соотношением (1), в [4] рекомендуется вычислить R_a и V_a по формулам (3) и (4), а затем D_a с помощью (2), что приводит к значительному усложнению вычислительной схемы. Как видно из (3) и (4), тензоры R_a и V_a изменяются при изотопозамещении. Тензоры же D_a , будучи связанными лишь с электронной структурой молекулы (это следует из того, что дипольный момент молекулы зависит только от расположения ее атомов в пространстве), не изменяются при изотопозамещении (в той мере, в какой при этом не изменяется электронная структура молекулы).³

3. Основные положения наших методов расчета интенсивностей в колебательных спектрах молекул близки (для ИК спектров) к таковым в [4]. В [5-8] используются изменения $\mathbf{r}^{(i)} (N-1)$ независимых векторов связей $\mathbf{R}^{(i)}$ и вводятся тензоры $D^{(i)} = (\partial \mu / \partial \mathbf{R}^{(i)})_0$ и $F^{(i)} = (\partial \hat{\alpha} / \partial \mathbf{R}^{(i)})_0$.⁴ Не трудно установить связь между D_a из [4] и $D^{(i)}$. Векторы $\mathbf{r}^{(i)}$ описывают колебательное и вращательное движение молекулы. Дополним их для описания также и поступательного движения молекулы смещением \mathbf{r}_1 первого атома относительно фиксированного начала отсчета (выбор первого атома, очевидно, не ограничивает общности рассмотрения). Изменение $\mathbf{r}^{(i)}$ каждого вектора связи в свою очередь можно выразить через смещения соответствующих атомов относительно первого. С учетом

³ См. также Приложение.

⁴ Во избежание путаницы следует помнить, что индексы «a» в [4] относятся к атомам, а индексы «i» у нас к векторам связей (в отличие от [5-8] здесь индексы «i» верхние, а не нижние).

всего этого связь между координатами $X'_\delta = (x_1, y_1, z_1, x^{(1)}, y^{(1)}, \dots, x^{(N-1)}, y^{(N-1)}, z^{(N-1)})$ и $X(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ имеет вид

$$X'_\delta = \begin{vmatrix} E_3 & 0 \\ \dots & \dots \\ 0 & C \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_3 & 0 \\ \dots & \dots \\ f & E_{3N-3} \end{vmatrix} X, \quad (5)$$

где $f = \begin{vmatrix} -E_3 & \dots & -E_3 \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$; E_m — единичная матрица m -го порядка; C — неособенная матрица $3N-3$ порядка, элементами которой являются единицы и нули. Тогда

$$\|(\partial\mu/\partial r_1)_0; D^{(1)}; \dots; D^{(N-1)}\| = \|D_1; \dots; D_N\| \begin{vmatrix} E_3 & 0 \\ \dots & \dots \\ -f & C^{-1} \end{vmatrix}. \quad (6)$$

С учетом того, что $\sum_{a=1}^N D_a = 0$, и вида матрицы f получим $(\partial\mu/\partial r_1)_0 = 0$ (как и следовало ожидать) и

$$\|D^{(1)}; \dots; D^{(N-1)}\| = \|D_2; \dots; D_N\| C^{-1}. \quad (7)$$

Кроме некоторого различия в выборе координат, основные положения нашего метода для ИК спектров и метода, описанного в [4], различаются еще тем, что мы не разбиваем на части тензоры $D^{(i)}$, а с помощью матрицы форм в координатах $X'_\delta = [x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, \dots, x^{(N-1)}, y^{(N-1)}, z^{(N-1)}]$ связываем их непосредственно с производными от μ по нормальным координатам. В [8] показана принципиальная возможность вычисления всех элементов матриц $D^{(i)}$.

Напомним, кстати, что $D^{(i)}$, так же как и D_a , не изменяются при изотопозамещении. Это очевидное из общих соображений утверждение подтверждается соотношением (7), так как матрица C от масс не зависит.

В заключение этого пункта подчеркнем, что неизменяемость матриц D_a и $D^{(i)}$ при изотопозамещении обусловлена тем, что координаты X и X'_δ не зависят от масс атомов и эти координаты можно выбрать одинаковыми для всех изотопозамещенных одной молекулы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В [3] утверждается, что $(\partial\mu/\partial r_n)_0$ (в наших обозначениях D_a) «... хотя бы и незначительно должны зависеть от масс атомов...» (стр. 56). При этом используется обычное приближение, в котором электронные волновые функции изотопных молекул считаются одинаковыми. Покажем, что это утверждение неверно.

Выберем наряду с внутренними координатами q остальные координаты так, чтобы они не зависели от масс атомов. В частности, в качестве таких координат можно выбрать смещение r_1 первого атома относительно фиксированного начала отсчета и поворот φ молекулы вокруг этого атома. Пусть

$$\begin{vmatrix} q \\ \dots \\ \varphi \\ \dots \\ r_1 \end{vmatrix} = GX = \begin{vmatrix} B \\ \dots \\ G_R \\ \dots \\ G_T \end{vmatrix} X,$$

где

$$\varphi = \begin{vmatrix} \varphi_x \\ \varphi_y \\ \varphi_z \end{vmatrix}; \quad r_1 = \begin{vmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{vmatrix}.$$

Матрицу G^{-1} запишем соответственно в виде

$$G^{-1} = \begin{vmatrix} G' \\ \dots \\ G'_R \\ \dots \\ G'_T \end{vmatrix}.$$

Вычисленная с помощью выбранных координат матрица P производных от μ по внутренним координатам при условии неизменности положения центра масс и ориентации молекулы в пространстве имеет вид⁵

$$P = \left\{ \{e\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] + \{\mu\} S^{-1} (\Delta G' - (E \dot{=} 0)) - \right. \\ \left. - ((\mu_0)) J_0^{-1} \{((\rho))^\dagger\} M (E - m_0^{-1} [1] M) G' \right\}. \quad (8)$$

Поскольку

$$\sum_a m_a \rho_a = 0, \quad (9)$$

то, как легко видеть,

$$\{((\rho))^\dagger\} M [1] = 0$$

и (8) принимает вид

$$P = \left\{ \{e\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] + \{\mu\} S^{-1} (\Delta G' - (E \dot{=} 0)) - ((\mu_0)) J_0^{-1} \{((\rho))^\dagger\} M G' \right\}. \quad (10)$$

Согласно (4),

$$\|V_1 \dot{\vdots} \dots \dot{\vdots} V_N\| = \left\{ \{e\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] + \{\mu\} S^{-1} (\Delta G' - (E \dot{=} 0)) \right\} B - ((\mu_0)) J_0^{-1} \{((\rho))^\dagger\} M G' B. \quad (11)$$

Так как $G'B = E - G'_R G_R - G'_T G_T$, то из (11) следует

$$\|V_1 \dot{\vdots} \dots \dot{\vdots} V_N\| = \left\{ \{e\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] + \{\mu\} S^{-1} (\Delta G' - (E \dot{=} 0)) \right\} B - \\ - ((\mu_0)) J_0^{-1} \{((\rho))^\dagger\} M (E - G'_R G_R - G'_T G_T). \quad (12)$$

В соответствии с выбором координат r_1 и φ матрицы G'_T и G'_R имеют вид

$$G'_T = \begin{vmatrix} E_3 \\ \dots \\ E_3 \\ \dots \\ E_3 \end{vmatrix}; \quad G'_R = \begin{vmatrix} ((\rho_1)) - ((\rho_1)) \\ \dots \\ ((\rho_a)) - ((\rho_1)) \\ \dots \\ ((\rho_N)) - ((\rho_1)) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} ((\rho_1)) \\ \dots \\ ((\rho_a)) \\ \dots \\ ((\rho_N)) \end{vmatrix} - G'_T ((\rho_1)). \quad (13)$$

Подставляя эти выражения в (12) и учитывая (3), (9), а также то, что $J_0 = \sum_a m_a ((\rho_a)) ((\rho_a))^\dagger$, найдем окончательно

$$\|V_1 \dot{\vdots} \dots \dot{\vdots} V_N\| = \left\{ \{e\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] + \{\mu\} S^{-1} (\Delta G' - (E \dot{=} 0)) \right\} B + \\ + ((\mu_0)) G_R - \|R_1 \dot{\vdots} \dots \dot{\vdots} R_N\|. \quad (14)$$

Поэтому, согласно (2),

$$\|D_1 \dot{\vdots} \dots \dot{\vdots} D_N\| = \left\{ \{e\} \left[\frac{\partial \mu}{\partial q} \right] + \{\mu\} S^{-1} (\Delta G' - (E \dot{=} 0)) \right\} B + ((\mu_0)) G_R, \quad (15)$$

т. е. D_a не зависят от масс и, следовательно, при изотопозамещении не изменяются, так как в правой части равенства (15) все матрицы не зависят от масс.

⁵ Именно до этой формулы доведены выкладки в [3]. Здесь и ниже мы пользуемся обозначениями работы [3]. Лишь для удобства B'' из [3] обозначена через G' и в соответствии с принятыми выше обозначениями единичная матрица обозначена через E .

Литература

- [1] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. II. ГИТТЛ, М., 1949.
- [2] Л. А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Изд. АН СССР, М., 1963.
- [3] Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 25, 53, 1968.
- [4] J. F. Biarge, J. Herranz, J. Morcillo. Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), ser. A., 57, 81, 1961.
- [5] Л. С. Маянц, Б. С. Авербух. ДАН СССР, 165, 1119, 1965.
- [6] Л. С. Маянц, Б. С. Авербух. Опт. и спектр., сб. № 3, 84, 1967.
- [7] Б. С. Авербух. Опт. и спектр., 23, 54, 1967.
- [8] L. S. Mayants, B. S. Averbukh. J. Molec. Spectr., 22, 197, 1967.

Поступило в Редакцию 23 декабря 1968 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны