

О ПРИРОДЕ УГЛОВЫХ СИЛОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Ю. И. Пономарев

В статье показано, что потенциальная энергия, содержащая кулоновскую энергию, энергию Ленард—Джонса и энергию угловой деформации, позволяет предсказать диагональные и некоторые недиагональные угловые силовые коэффициенты водородосодержащих молекул в хорошем согласии с данными, полученными из обратной колебательной задачи.

В настоящее время природа сил упругости связей в молекулах известна достаточно хорошо. Однако природа угловых силовых коэффициентов еще не ясна. В последнее время к расчету диагональных угловых силовых коэффициентов высокосимметричных молекул Ковриковым и Фандинь Кьеном [1] была успешно применена простая электростатическая модель. Применение этой модели к молекулам низкой симметрии затруднено тем, что одни только электростатические силы не могут объяснить их равновесную конфигурацию. Однако если учесть силы угловой деформации связи, можно достаточно эффективно применить эту модель к расчету угловых силовых коэффициентов молекул произвольной формы.

Рассмотрим простейшую нелинейную молекулу типа  $\text{XH}_2$ . Кроме кулоновских сил для водородосодержащих молекул, существенным образом проявляются силы Ван-дер-Ваальса и силы отталкивания на близких расстояниях. Эти силы хорошо аппроксимируются потенциалом, зависимость которого от расстояния между атомами водорода  $d$  имеет вид

$$V = \frac{A_1}{d} + \frac{A_2}{d^6} + \frac{A_3}{d^{12}}. \quad (1)$$

Здесь  $A_1 = Z^2 e^2$  — постоянная кулоновского взаимодействия атомов водорода,  $A_2$  и  $A_3$  — постоянные энергии Ленард—Джонса.

Поскольку первая производная от потенциальной энергии по угловой колебательной координате  $\delta$  при равновесном валентном угле в нуль не обращается, следует предположить существование дополнительной энергии угловой деформации связи  $V_4$ , такой, чтобы выполнялось условие минимума для потенциальной энергии деформационного колебания

$$\left[ \frac{\partial}{\partial \delta} (V + V_4) \right]_0 = 0.$$

Сделаем некоторые предположения относительно вида этого потенциала. Будем исходить из того, что в отсутствии возмущения, которым являются центральные силы между атомами водорода, валентный угол равен  $\alpha_0$  и потенциальная энергия угловой деформации  $V_4$  равна нулю. Для нелинейных молекул типа  $\text{XH}_2$  и пирамидальных молекул типа  $\text{XH}_3$  следует ожидать, что угол  $\alpha_0 \sim \pi/2$ . Взаимодействие атомов водорода приводит к тому, что равновесное значение валентного угла  $\alpha_e$  оказывается отличным от  $\alpha_0$ . Потенциальную энергию угловой деформации в этом случае можно представить в виде ряда

$$V_4(\alpha) = V_4(\alpha_0) + \left( \frac{\partial V_4}{\partial \alpha} \right)_{\alpha_0} (\alpha - \alpha_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V_4}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha_0} (\alpha - \alpha_0)^2 + \dots \quad (2)$$



Мы учли здесь, что значение валентного угла  $\alpha$  может отличаться от равновесного  $\alpha_e$  на величину колебательного углового смещения  $\delta$ :  $\alpha = \alpha_e + \delta$ .

Численные оценки внутримолекулярного силового поля показывают, что в выражении (2) членами второго порядка малости можно пренебречь, т. е. считать, что вклад потенциала  $V_4$  в угловые силовые коэффициенты практически равен нулю.

Из потенциальной энергии в виде (1), учитывая соотношение  $d = 2r \sin \alpha_e / 2$ , следуют выражения для диагонального  $f_{\alpha\alpha}$  и недиагонального  $f_{r\alpha}$  силовых коэффициентов:

$$\left. \begin{aligned} f_{\alpha\alpha} &= \sum_{i=1}^3 \frac{n_i A_i}{d^{n_i+2}} \left( n_i \cos^2 \frac{\alpha_e}{2} + 1 \right), \\ f_{r\alpha} &= \frac{\sin \alpha_e}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{n_i^2 A_i}{d^{n_i+2}}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь  $n_1=1$ ,  $n_2=6$ ,  $n_3=12$ . Если выбрать постоянные потенциальной энергии равными  $A_1=2.304$  (мы положили  $Z=1$ ),  $A_2=-0.6$ ;  $A_3=4.37$ ,  $(\partial^2 V_4 / \partial \delta^2)_0 = 0$  и расстояние между атомами водорода брать в ангстремах, то силовые коэффициенты (3) получаются в единицах мдин/Å.

Вследствие аддитивности потенциальной энергии в виде (1) все рассуждения могут быть распространены на более сложные молекулы. Для тетраэдрических молекул типа  $XH_4$ , в частности, формулы (3) запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} f_{\alpha\alpha} &= \frac{0.706}{r^3} - \frac{0.215}{r^8} + \frac{0.086}{r^{14}}, \\ f_{r\alpha} &= \frac{0.250}{r^3} - \frac{0.202}{r^8} + \frac{0.097}{r^{14}}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Выбранные нами четыре постоянные позволили рассчитать силовые коэффициенты большого числа водородосодержащих молекул. Полученные данные приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в целом наблюдается хорошее совпадение наших расчетов с данными, полученными из обратной колебательной задачи. В отдельных случаях расхождения могут быть объяснены невы-

Таблица 1  
Угловые силовые коэффициенты молекул типа  $XH_2$ ,  $XH_3$  и  $XH_4$   
(в мдин/Å)

Молекула	$d$ , Å	$f_{\alpha\alpha}$		$f_{r\alpha}$	
		рассчитано по формуле (3)	из колебательной задачи	рассчитано по формуле (3)	из колебательной задачи
$OH_2$	1.514	0.76	0.76 [2]	0.23	0.23
$SH_2$	1.925	0.42	0.43 [3]	0.11	0.10
$SeH_2$	2.081	0.35	0.33 [4]	0.10	0.06
$TeH_2$	2.338	0.26	0.24 *	0.08	—
$NH_3$	1.628	0.59	0.62 [5], 0.59 *	0.15	0.17 **
$PH_3$	2.052	0.35	0.36 [5]	0.10	0.04 **
$AsH_3$	2.172	0.30	0.30 [5]	0.09	0.10 **
$SbH_3$	2.435	0.23	0.21 [5]	0.07	0.02 **, 0.05 *
$CH_4$	1.780	0.46	0.46 [5]	0.12	0.15
$SiH_4$	2.416	0.21	0.24 [5]	0.07	0.02
$GeH_4$	2.493	0.19	0.21 [5]	0.06	0.06
$SnH_4$	2.777	0.14	0.14 [5]	0.05	0.03
$NH_4^+$	1.659	0.55	0.53 *	0.13	0.11
$AlH_4^-$	2.563	0.17	0.17 *	0.06	—

\* Рассчитано нами.

\*\* Принято  $f_{r\alpha} = -F_{31}$ .



сокой точностью определения в первую очередь недиагональных силовых коэффициентов из колебательных спектров. Расчет показал также, что для пирамидальных молекул типа  $\text{XH}_3$  силовой коэффициент  $f_{ra}$  близок по величине к недиагональному силовому коэффициенту вырожденных колебаний  $-F_{34}$ , что еще раз подтверждает высказанное ранее утверждение о малости силового коэффициента  $f_r$ , [7, 8]. Поскольку точность определения недиагонального силового коэффициента  $F_{12}$  полносимметричных колебаний значительно ниже, чем коэффициента  $F_{34}$  вырожденных колебаний, для определения которого часто используется постоянная Кориолиса, то во всех расчетах целесообразно принимать  $F_{12} = -2F_{34}$ . Расчет диагонального углового силового коэффициента молекулы аммиака на основе этого утверждения дал  $f_{\alpha\alpha} = 0.59$  мдин/Å, что хорошо согласуется с результатами, полученными в рассматриваемой модели.

Нами рассчитаны также силовые коэффициенты деформационных колебаний молекулы  $\text{TeH}_2$ . Для сравнения по диагональному кинематическому коэффициенту с использованием спектроскопической массы для водорода и опытной частоте  $\nu_2$  [9] был найден силовой коэффициент  $f_{\alpha\alpha}$ , который также оказался близким к предсказанному. Аналогичные результаты были получены для молекул  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{AlH}_4^-$  по экспериментальным данным работы [4]. Длина связи в молекуле  $\text{AlH}_4^-$  взята равной сумме ковалентных радиусов атомов Al и H.

Интересно оценить вклад отдельных членов потенциальной энергии в силовое поле молекул. Такие данные для некоторых молекул приведены в табл. 2, из которой видно, что для расстояний  $d \geq 2$  Å силовые коэффициенты почти полностью определяются кулоновским членом. Вклады потенциалов  $V_2$  и  $V_3$  в силовые коэффициенты  $f_{\alpha\alpha}$  и  $f_{ra}$  примерно одинаковы. Последний результат следует из формул (3) для случая  $n \geq 6$  и  $\alpha_e \sim \pi/2$ . Это также непосредственно видно из формул (4), коэффициенты которых заданы в численном виде.

Таблица 2  
Вклады отдельных потенциалов в угловые силовые коэффициенты

Молекула		$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$
$\text{OH}_2$	$f_{\alpha\alpha}$	0.913	-0.424	0.272	0.761
	$f_{ra}$	0.321	-0.379	0.288	0.230
$\text{SH}_2$	$f_{\alpha\alpha}$	0.478	-0.074	0.016	0.420
	$f_{ra}$	0.162	-0.057	0.005	0.110
$\text{SeH}_2$	$f_{\alpha\alpha}$	0.384	-0.041	0.004	0.347
	$f_{ra}$	0.128	-0.030	0.003	0.101
$\text{NH}_3$	$f_{\alpha\alpha}$	0.726	-0.230	0.095	0.591
	$f_{ra}$	0.256	-0.210	0.103	0.149
$\text{CH}_4$	$f_{\alpha\alpha}$	0.545	-0.108	0.025	0.462
	$f_{ra}$	0.193	-0.101	0.029	0.121
$\text{SnH}_4$	$f_{\alpha\alpha}$	0.144	-0.003	0	0.141
	$f_{ra}$	0.051	-0.003	0	0.048

Результаты всех расчетов могут быть несколько улучшены вариацией начальных постоянных. Но хорошее совпадение большого числа силовых коэффициентов различных молекул позволяет сделать заключение, что в целом закон сил, ответственных за угловые силовые коэффициенты, отмечен правильно. Безусловно, равенство нулю постоянной  $(\partial^2 V_4 / \partial \delta^2)_0$  является приближенным. Но эта величина при углах, близких к равновесному, по-видимому, мало отличается от нуля. Можно ожидать, что для

молекул с несколькими валентными углами именно четвертый член потенциальной энергии ответствен за силовой коэффициент взаимодействия соседних угловых колебательных смещений.

#### Литература

- [1] А. В. Ковриков, Фан динь Кьен. Ж. прикл. спектр., 14, 902, 1971.
- [2] W. S. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyler. J. Chem. Phys., 24, 1139, 1956.
- [3] H. C. Allen, E. K. Plyler. J. Chem. Phys., 25, 1132, 1956.
- [4] T. Oka, Y. Morino. J. Molec. Spectr., 8, 300, 1962.
- [5] J. L. Duncan, I. M. Mills. Spectrochem. Acta, 20, 523, 1964.
- [6] В. Н. Шабур, В. П. Морозов. ТВТ, 7, 421, 1969.
- [7] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, В. И. Степанов. Колебания молекул. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [8] Ю. И. Пономарев, Г. В. Ховрин. Опт. и спектр., 30, 230, 1971.
- [9] R. A. Hill, T. H. Edwards. J. Molec. Spectr., 14, 221, 1964.
- [10] G. W. F. T. Pistorius. J. Chem. Phys., 27, 965, 1957.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1972 г.