

ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДА «ПРОГРЕССИРУЮЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ» К РАСЧЕТУ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Фан динь Къен

Рассчитаны силовые поля анионных комплексов уранила $(\text{UO}_2\text{F}_6)^{3-}$, $(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$, $(\text{UO}_2\text{Br}_4)^{2-}$ с применением метода «прогрессирующей жесткости». На основании полученных силовых постоянных был проведен расчет частот и форм нормальных колебаний этих ионов. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с данными опыта. Дана оценка применимости метода «прогрессирующей жесткости» к общему случаю, когда вековые уравнения молекул содержат блоки симметрии порядка выше двух. Показано, что при наличии «прогрессирующей жесткости» в молекуле действительно имеются некоторые характеристичности частот и форм колебаний.

Оценке применимости метода «прогрессирующей жесткости» к молекулам, вековые уравнения которых содержат блоки симметрии не выше второго порядка, посвящен ряд работ [1–6]. Путем применения теории характеристичных колебаний показано, что метод «прогрессирующей жесткости» хорошо оправдывается для ряда молекул типа XU_n средней и высшей симметрии, причем были вычислены силовые постоянные многих молекул. Сравнительно недавно были получены [7, 8], применяя обобщенный метод Ларноди [9], формулы для расчета силовых постоянных по частотам и по формам (следовательно, по кинематическим коэффициентам) колебаний молекул, имеющих блоки симметрии третьей степени.

Однако до сих пор нет убедительных доказательств, подтвержденных конкретными расчетами, применимости метода «прогрессирующей жесткости» к случаям, когда вековые уравнения молекулы содержат блоки симметрии порядка больше двух. Нами для расчета по методу «прогрессирующей жесткости» были выбраны галогенидные комплексы уранила типа $\text{K}_3(\text{UO}_2\text{F}_6)$ и $\text{Cs}_2(\text{UO}_2\text{X}_4)$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Ранее (см. [10]) элементы матрицы силовых постоянных этих комплексов оценивались, исходя из формулы Горди [11] и выведенных формул для угловых констант [10]. В данном случае при условии применимости метода «прогрессирующей жесткости» с помощью вековых уравнений удалось определить шестнадцать различных силовых постоянных по одиннадцати частотам нормальных колебаний.

Результаты, полученные по методу «прогрессирующей жесткости», приведены в табл. 1, где также представлены силовые постоянные, использованные при расчете нормальных колебаний этих комплексов методом последовательного согласования экспериментальных и рассчитанных частот. Используя полученные наборы силовых постоянных, был проведен расчет частот и форм нормальных колебаний. Результаты расчета находятся в хорошем соответствии с данными опыта, как также показывает табл. 2.

Таким образом, метод «прогрессирующей жесткости» применим к рассматриваемым комплексам. Здесь, как и раньше (см. [12, 13]), решающую роль играет характеристичность колебаний. Действительно, как показали полученные нами данные, в связи с тем, что в центре комплекса находится тяжелый атом, колебания связей и углов приближенно разделяются.

Таблица 1
Силловые постоянные анионных галогенидных комплексов уранила
в 10^6 см^{-2} при $m_0 = 1.088$ и $s_0 = 1.09 \text{ \AA}$

Обозначение *	$(\text{UO}_2\text{F}_6)^{3-}$		$(\text{UO}_2\text{Cl}_4)^{2-}$		$(\text{UO}_2\text{Br}_4)^{2-}$	
	получено методом «прогрессирующей жесткости»	получено обычным вариационным методом	получено методом «прогрессирующей жесткости»	получено обычным вариационным методом	получено методом «прогрессирующей жесткости»	получено обычным вариационным методом
k_Q	9.46	9.53	10.46	10.58	10.57	10.64
k_q	2.44	2.49	1.65	1.67	1.53	1.63
k_α	1.35	1.52	0.93	0.96	0.85	0.86
k_β	1.12	1.11	0.98	0.98	0.88	0.88
H_{QQ}	-0.05	-0.11	-0.23	-0.35	-0.31	-0.36
H_{Qq}	0.10	0.12	0.08	0.08	0.07	0.07
h_{qq}	0.56	0.59	0.23	0.23	0.22	0.22
h'_{qq}	0.42	0.40	0.18	0.16	0.14	0.05
$A_{Q\beta}$	0.09	0.34	0.05	0.38	0.05	0.22
$A_{q\alpha}$	0.10	0.25	0.09	0.33	0.11	0.45
$A_{q\beta}$	0.12	0.13	0.15	0.14	0.13	0.15
$l_{\alpha\alpha}$	0.22	0.30	0.05	0.07	0.01	0.02
$m_{\alpha\beta}$	-0.05	0.03	-0.03	0.03	-0.02	0.04
$n_{\beta\beta}$	0.06	0.06	0.06	0.05	0.10	0.10
$n'_{\beta\beta}$	0.12	0.12	0.02	0.03	0.08	0.08
$n''_{\beta\beta}$	0.18	0.17	0.26	0.26	0.19	0.18

* Обозначение силковых постоянных см. [15].

Пусть молекула содержит блоки симметрии выше второго порядка, при этом по методу «прогрессирующей жесткости» полная матрица взаимодействия получается в виде [1]

$$\begin{bmatrix} D_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ D_{21} & D_{22} & 0 & \dots & 0 \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & D_{n3} & \dots & D_{nn} \end{bmatrix},$$

причем компоненты нижнего треугольника не равны нулю.

По определению [14] характеристичные колебания получают при квазидиагональной (в данном случае — диагональной) матрице полного взаимодействия. При этом частоты соответственно выражаются

$$\lambda'_1 = D_{11}, \lambda'_2 = D_{22}, \lambda'_3 = D_{33}, \dots, \lambda'_n = D_{nn}.$$

Формы колебаний находятся из системы амплитудных уравнений [14]

При условии применимости метода «прогрессирующей жесткости» частоты колебаний получатся из уравнения

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \lambda & 0 & 0 & \dots & 0 \\ D_{21} & D_{22} - \lambda & 0 & \dots & 0 \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} - \lambda & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & D_{n3} & \dots & D_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

и, очевидно, будут равны соответственно

$$\lambda_1 = D_{11}, \lambda_2 = D_{22}, \lambda_3 = D_{33}, \dots, \lambda_n = D_{nn}.$$

Таблица 2

(UO ₂ F ₆) ³⁻ , D _{5h} [23]					(UO ₂ Br ₄) ²⁻ , D _{4h} [25]			
обозначение	расчет	эксперимент			обозначение	расчет	эксперимент	
		ИК [16]	ИК и КР [17]	люминесценция [18]			ИК и КР [17]	[19]
ν ₁ (A ₁ ')	800.5	799 **	804 ** 809	} 796	ν ₁ (A _{1g})	835.0	835	—
ν ₂ (A ₁ ')	500.0	—	—		501 440	ν ₂ (A _{1g})	172.0	172
ν ₃ (A ₂ '')	860.6	861	862	855	ν ₃ (A _{2u})	920.7	923	—
ν ₄ (A ₂ '')	220.6	218	220	225	ν ₄ (A _{2u})	96.3 {	95 78	} —
ν ₅ (E'I)	378.9	375 {	395 365	} 355	ν ₅ (B _{1g})	131.4	131	
ν ₆ (E'I)	179.5	193	195		178	ν ₆ (B _{2g})	83.2	109
ν ₇ (E'I)	288.1	283	286	290	ν ₇ (B _{2u})	49.4	—	—
ν ₈ (E'II)	320.4	—	—	320	ν ₈ (E _u)	175.6 {	179 175	} 170
ν ₉ (E'II)	220.8	—	221	—	ν ₉ (E _u)	70.2	60	
ν ₁₀ (E''I)	268.2	—	268	—	ν ₁₀ (E _u)	249.9	250	248
ν ₁₁ (E''II)	158.0	—	—	158	ν ₁₁ (E _g)	194.0	195	192

(UO ₂ Cl ₂) ²⁻ , D ₄ h [24]						
обозначение	расчет	эксперимент				
		[17]	[19]	[20]	[21]	[22]
$\nu_1 (A_{1g})$	834.0	836	—	—	832	—
$\nu_2 (A_{1g})$	266.6	268	267	—	289	267
$\nu_3 (A_{2u})$	912.4	918	—	915	913	—
$\nu_4 (A_{2u})$	118.6 {	121 114	} —	116	114	118
$\nu_5^E (B_{1g})$	206.0	208	206	—	204	—
$\nu_6^E (B_{2g})$	132.5	164	131	—	—	134
$\nu_7 (B_{2u})$	80.2	—	—	—	80	79
$\nu_8^E (E_u)$	240.5	240	236	243	243	245
$\nu_9^E (E_u)$	110.1	68	110	69	—	109
$\nu_{10} (E_u)$	260.0	260	254	270	261	256
$\nu_{11} (E_g)$	208.0	208	—	—	—	—

* При расчетах по методу «прогрессирующей жесткости» для тех частот, где имеется несколько экспериментальных значений, мы выбрали среднее значение.

** Рассчитанное значение.

Отсюда видно (на основании сравнения соотношений (2) и (4)), что метод «прогрессирующей жесткости» действительно приведет к характеристичности частот и в общем случае.

Принимая во внимание вид уравнения (3) ($D_{ij} = 0, i < j$), формы колебаний (R) можно найти, решив в каждом из n случаев систему $(n-1)$ амплитудных уравнений (так как ранг системы линейных однородных уравнений равен $(n-1)$). В итоге получим

при $\lambda = \lambda_1$: $R_1 \neq 0, R_2 \neq 0, R_3 \neq 0, \dots, R_n \neq 0$;
 при $\lambda = \lambda_2$: $R_1 = 0, R_2 \neq 0, R_3 \neq 0, \dots, R_n \neq 0$;
 при $\lambda = \lambda_3$: $R_1 = R_2 = 0, R_3 \neq 0, \dots, R_n \neq 0$;
 $\dots$;
 при $\lambda = \lambda_n$: $R_1 = R_2 = R_3 = \dots = R_{n-1} = 0, R_n \neq 0$.

Это вполне очевидный результат, если учесть, что метод «прогрессирующей жесткости» в его первоначальной формулировке [1] как раз предполагает треугольную форму матрицы форм колебаний.

Таким образом, все n колебаний блока симметрии n -го порядка в условиях применимости метода «прогрессирующей жесткости» приближенно характеристичны по частоте. Первое колебание (вспомним, что в методе «прогрессирующей жесткости» частоты располагаются в порядке уменьшения $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots > \lambda_n$) не обладает характеристичностью формы. Второе колебание характеристично по форме в «широком» смысле при выделении второго и остальных типов эквивалентных координат. Третье колебание характеристично по форме в «широком» смысле при выделении третьего и остальных типов эквивалентных координат и т. д.; наконец, n -ое колебание характеристично по форме в «широком» смысле при выделении n -го типа эквивалентных координат.

Можно сделать некоторые выводы и о достаточности вышеприведенных условий. Достаточными условиями выполнения метода «прогрессирующей жесткости», как легко убедиться, являются характеристичность формы n -го колебания при выделении n -го типа координат плюс характеристичность формы $(n-1)$ -го колебания при выделении $(n-1)$ -го и n -го типов координат плюс и т. д. Кончается этот ряд условий характеристичностью второго колебания при выделении всех, кроме первого, типов координат.

Следовательно, в рассмотренном случае комплексов уранила характеристичность второго и третьего колебаний по форме в «широком» смысле при выделении соответственно второго и третьего в первом случае и третьего — во втором — типов координат дает достаточное условие применимости метода «прогрессирующей жесткости» к вековому уравнению третьего порядка.

Характеристичность частот не является достаточной, так как приводит к различным типам детерминантов, в общем случае отличных от получаемого по методу «прогрессирующей жесткости».

В заключение автор выражает искреннюю благодарность М. А. Ельяшевичу за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов, Л. А. Грибову за обсуждение результатов и ценные советы.

Литература

- [1] И. В. Орлова, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., 6, 447, 1959.
- [2] В. Н. Виноградова, И. Н. Годнев. Изв. вузов, физика, № 1, 57, 1965.
- [3] В. Н. Виноградова, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., сб. 1, 76, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
- [4] А. М. Александровская, В. Н. Виноградова, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., сб. 3, 64. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [5] И. В. Орлова. Автореф. канд. дисс., Минск, 1960.
- [6] А. М. Александровская. Автореф. канд. дисс., Иваново, 1965.
- [7] Ю. А. Алешонкова, И. Н. Годнев. Ж. прикл. спектр., 11, 864, 1969.
- [8] Ю. А. Алешонкова, И. Н. Годнев. Тез. докл. XVII Всес. съезда по спектр. (молекулярная спектроскопия), 11. Минск, 1971.
- [9] M. Lagnaudie. J. Phys. Rad., 15, 365, 1954.
- [10] М. А. Ельяшевич, А. Б. Ковриков, Фан динь Кьен. Тез. докл. XVII Всес. съезда по спектр. (молекулярная спектроскопия), 90. Минск, 1971.
- [11] W. Gordy. J. Chem. Phys., 14, 305, 1946.
- [12] А. Б. Ковриков, Фан динь Кьен. Ж. прикл. спектр., 14, 1088, 1971.
- [13] Фан динь Кьен, А. Б. Ковриков. Ж. прикл. спектр., 15, 81, 1971.
- [14] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. Изд. АН СССР, М., 1960.
- [15] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 1. М.—Л., ГИТТЛ, 1949.
- [16] Ю. Я. Харитонов, Н. А. Князева. Сб. «Колебательные спектры в неорганической химии», 249. Изд. «Наука», 1971.
- [17] С. С. Букалов, В. М. Вдовенко, И. Н. Ладыгин, Д. Н. Суглобов. Ж. прикл. спектр., 12, 341, 1970.
- [18] А. И. Комяк, В. Е. Караев. Ж. прикл. спектр., 12, 323, 1970.
- [19] J. I. Bullock, F. W. Parrett. Canad. J. Chem., 48, 3095, 1970.
- [20] O. M. Stafsudd, A. F. Leung, E. Y. Wong. Phys. Rev., 180, 339, 1969.
- [21] А. И. Комяк, А. Н. Севченко, М. М. Сидоренко. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 576, 1970.
- [22] G. H. Dieke, A. B. F. Duncan. Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, N.—Y. 1949.
- [23] W. H. Zachariasen. Acta Crystallogr., 7, 783, 1954.
- [24] D. Hall, A. D. Ras, T. N. Waters. Acta Crystallogr., 20, 160, 1966.
- [25] Ю. Н. Михайлов, В. Г. Кузнецов, Е. С. Ковалева. Ж. структурной химии, 6, 787, 1965.

Поступило в Редакцию 15 декабря 1971 г.