УДК 539.194.01

ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ПЕРВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КОМПОНЕНТ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И ТЕНЗОРА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ПО НОРМАЛЬНЫМ КООРДИНАТАМ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТРИЦ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ ПРИ КОЛЕБАНИЯХ

Л. М. Свердлов

В последнее время появилось ряд работ [1–3], в которых обращается внимание на целесообразность решения задачи о нормальных колебаниях в декартовых координатах. Автор работы [1] считает, например, что наиболее удобным для использования ЭВМ является метод анализа нормальных координат с применением массово-взвешенных декартовых координат. Еще ранее нами были получены формулы для расчета колебательно-вращательных постоянных [4] и среднеквадратичных амплитуд колебаний [5] на основе использования матриц смещений атомов при колебаниях (смещения атомов естественно выражаются в декартовых координатах).

Представляет интерес рассмотреть решение также и электрооптической задачи (расчет электрооптических параметров и интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения) с использованием матриц смещений атомов.

Формулы для расчета компонент производных дипольного момента по нормальным координатам $\partial p_u/\partial Q_l$ в первом приближении обобщенной валентно-оптической теории [6] и производных поляризуемости молекулы по нормальным координатам $\partial\alpha_{uv}/\partial Q_l$ в первом приближении валентно-оптической теории [7] имеют следующий вид (в обозначениях [8]):

$$\frac{\partial p_u}{\partial Q_l}=\Big[\{\mathbf{e}_u\mathbf{e}_{n1}\}\left|\frac{\partial\mu_{n1}}{\partial q}\right|+\{\mathbf{e}_u\mathbf{e}_{n2}\}\left|\frac{\partial\mu_{n2}}{\partial q}\right|+\{\mathbf{e}_u\mathbf{e}_{n3}\}\left|\frac{\partial\mu_{n3}}{\partial q}\right|+$$
$$+\{\mu_{n1}\}\,\sigma\,(\Delta\varepsilon\tilde{S}_uT-E_{1u}(\mathbf{E}_1\Delta\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}T))-$$
$$-\{\mu_{n2}\}\,\sigma E_{1u}(\mathbf{E}_2\Delta\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}T)-\{\mu_{n3}\}\,\sigma E_{1u}(\mathbf{E}_3\Delta\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}T)\Big]\|L\|_l, \tag{1}$$

$$\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial Q_l}=\Big[\delta_{uv}\left|\frac{\partial\alpha_{n2}}{\partial q}\right|+\{(\mathbf{e}_u\mathbf{e}_{n1})(\mathbf{e}_v\mathbf{e}_{n1})\}\left|\frac{\partial\alpha_{n1}}{\partial q}-\frac{\partial\alpha_{n2}}{\partial q}\right|+$$
$$+\{(\mathbf{e}_u\mathbf{e}_{n3})(\mathbf{e}_v\mathbf{e}_{n3})\}\left|\frac{\partial\alpha_{n3}}{\partial q}-\frac{\partial\alpha_{n2}}{\partial q}\right|+\{\alpha_{n1}-\alpha_{n2}\}\,\sigma\,(E_{1v}\Delta\varepsilon\tilde{S}_uT+E_{1u}\Delta\varepsilon\tilde{S}_vT-$$
$$-2E_{1u}E_{1v}(\mathbf{E}_1\Delta\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}T))+\{\alpha_{n3}-\alpha_{n2}\}\,\sigma\,(E_{1v}E_{3u}+E_{1u}E_{3v})(\mathbf{E}_3\Delta\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}T)\Big]\|L\|_l. \tag{2}$$

Преобразуем формулы (1) и (2), использовав матрицы смещений атомов. Воспользуемся выражением для матриц векторов смещений атомов [8, 9]

$$\mathbf{r}=\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}TLQ=\mathbf{r}^0Q,\qquad \mathbf{r}_l=\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}T\|L\|_lQ_l=\mathbf{r}_l^0Q_l, \tag{3}$$

$$\mathbf{r}^0=\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}TL,\qquad \mathbf{r}_l^0=\varepsilon\tilde{\mathbf{S}}T\|L\|_l, \tag{4}$$

$$(\mathbf{e}_u\mathbf{r}^0)=\varepsilon\tilde{S}_uTL,\qquad (\mathbf{e}_u\mathbf{r}_l^0)=\varepsilon\tilde{S}_uT\|L\|_l\quad (u=x,\ y,\ z), \tag{5}$$

где $\mathbf{r}^0$ — прямоугольная матрица векторов амплитуд смещений атомов с числом строк, равным числу атомов в молекуле N, и числом столбцов, равным числу нормальных колебаний $3N-6$; $\mathbf{r}_l^0$ — столбцевая матрица векторов амплитуд смещений атомов l-го нормального колебания; ε — диагональная матрица порядка N с элементами $\varepsilon_i=1/m_i$ (m_i — масса i-го атома); $\tilde{\mathbf{S}}$ — матрица, связывающая естественные координаты со смещениями атомов; T — матрица, обратная к матрице кинетических коэффициентов; L — матрица нормированных форм колебаний; $\|L\|_l$ — столбец матрицы L; Q — нормальные координаты; $\mathbf{e}_u$ — орты по осям x, y, z.

Преобразуя (4) и (5), имеем

$$\tilde{\mathbf{S}}T\|L\|_l=m\mathbf{r}_l^0,\qquad \tilde{S}_uT\|L\|_l=m(\mathbf{e}_u\mathbf{r}_l^0), \tag{6}$$

где m — диагональная матрица порядка N с элементами m_i. Выражая естественные колебательные координаты q через смещения атомов и нормальные координаты [10]

$$q=LQ=\mathbf{S}\mathbf{r}=\mathbf{S}\mathbf{r}^0Q.$$

имеем

$$L = \mathbf{S}\mathbf{r}^0, \quad \| L \|_l = \mathbf{S}\mathbf{r}_l^0. \tag{7}$$

Подставляя (6) и (7) в (1), получаем

$$\frac{\partial p_u}{\partial Q_l} = \left[\{\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n1}\} \left| \frac{\partial \mu_{n1}}{\partial q} \right| + \{\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n2}\} \left| \frac{\partial \mu_{n2}}{\partial q} \right| + \{\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n3}\} \left| \frac{\partial \mu_{n3}}{\partial q} \right| \right] (\mathbf{S}\mathbf{r}_l^0) +$$
$$+ \{\mu_{n1}\} \sigma [\Delta\varepsilon m (\mathbf{e}_u \mathbf{r}_l^0) - E_{1u} (\mathbf{E}_1 \Delta\varepsilon m \mathbf{r}_l^0)] -$$
$$- \{\mu_{n2}\} \sigma E_{1u} (\mathbf{E}_2 \Delta\varepsilon m \mathbf{r}_l^0) - \{\mu_{n3}\} \sigma E_{1u} (\mathbf{E}_3 \Delta\varepsilon m \mathbf{r}_l^0). \tag{8}$$

Прямоугольная матрица $\Delta\varepsilon$ ($N-1$ — число строк, N — число столбцов) получается почленным вычитанием друг из друга соответствующих строк i и j матрицы ε (i и j — номера атомов n-й связи, причем $\mathbf{e}_{ji} = \mathbf{e}_{n1}$, где $\mathbf{e}_{n1}$ — единичный вектор, направленный вдоль связи). Учитывая характер матриц $\Delta\varepsilon$ и m, в результате их перемножения получим матрицу, которую обозначим через D ($\Delta\varepsilon m = D$)

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \ldots & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \ldots & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 1 & -1 \end{vmatrix}, \tag{9}$$

D — прямоугольная матрица с числом строк, равным числу связей $N-1$, и числом столбцов, равным N.[1] Каждая строка соответствует одной из связей ij: элемент строки, соответствующий i-му атому, равен $+1$; элемент, соответствующий j-му атому, равен -1, все остальные элементы строки равны нулю. Матрица $D\mathbf{r}_l^0$ дает изменения межатомных расстояний всех $N-1$-связей в молекуле.

Подставляя (9) в (8), получим

$$\frac{\partial p_u}{\partial Q_l} = \left[\left(\{\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n1}\} \left| \frac{\partial \mu_{n1}}{\partial q} \right| + \{\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n2}\} \left| \frac{\partial \mu_{n2}}{\partial q} \right| + \{\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n3}\} \frac{\partial \mu_{n3}}{\partial q} \right) \mathbf{S} + \right.$$
$$\left. + \{\mu_{n1}\} \sigma (D\mathbf{e}_u - E_{1u}\mathbf{E}_1 D) - \{\mu_{n2}\} \sigma E_{1u} \mathbf{E}_2 D - \{\mu_{n3}\} \sigma E_{1u} \mathbf{E}_3 D \right] \mathbf{r}_l^0. \tag{10}$$

В том случае, если $\mu_{n2} = \mu_{n3} = 0$, $\partial\mu_{n2}/\partial q = \partial\mu_{n3}/\partial q = 0$ (где μ_{n2}, μ_{n3} — компоненты дипольного момента n-й связи, перпендикулярные к направлению связи), получаем формулу для $\partial p_u / \partial Q_l$ в первом приближении валентно-оптической теории

$$\frac{\partial p_u}{\partial Q_l} = \left[\{\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n1}\} \left| \frac{\partial \mu_{n1}}{\partial q} \right| \mathbf{S} + \{\mu_{n1}\} \sigma (D\mathbf{e}_u - E_{1u}\mathbf{E}_1 D) \right] \mathbf{r}_l^0. \tag{11}$$

Произведя аналогичные преобразования с формулой (2), получим

$$\frac{\partial \alpha_{uv}}{\partial Q_l} = \left[\left(\delta_{uv} \left| \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q} \right| + \{(\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n1})(\mathbf{e}_v \mathbf{e}_{n1})\} \left| \frac{\partial \alpha_{n1}}{\partial q} - \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q} \right| + \right. \right.$$
$$\left. + \{(\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n3})(\mathbf{e}_v \mathbf{e}_{n3})\} \left| \frac{\partial \alpha_{n3}}{\partial q} - \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q} \right| \right) \mathbf{S} +$$
$$+ \{\alpha_{n1} - \alpha_{n2}\} \sigma (E_{1v} D\mathbf{e}_u + E_{1u} D\mathbf{e}_v - 2E_{1u}E_{1v}\mathbf{E}_1 D) +$$
$$\left. + \{\alpha_{n2} - \alpha_{n3}\} \sigma (E_{1v}E_{3u} + E_{1u}E_{3v}) \mathbf{E}_3 D \right] \mathbf{r}_l^0. \tag{12}$$

Формулу (12) можно также записать в следующей эквивалентной форме, более удобной для применения

$$\frac{\partial \alpha_{uv}}{\partial Q_l} = \left[\left(\delta_{uv} \left| \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q} \right| + (\{(\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n1})(\mathbf{e}_v \mathbf{e}_{n1})\} + \{(\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n3})(\mathbf{e}_v \mathbf{e}_{n3})\}) \left| \frac{\partial \alpha_{n1}}{\partial q} - \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q} \right| - \right. \right.$$
$$\left. - \{(\mathbf{e}_u \mathbf{e}_{n3})(\mathbf{e}_v \mathbf{e}_{n3})\} \left| \frac{\partial \alpha_{n1}}{\partial q} - \frac{\partial \alpha_{n3}}{\partial q} \right| \right) \mathbf{S} +$$
$$\left. + \{\alpha_{n1} - \alpha_{n2}\} \sigma (E_{1v}E_{2u} + E_{1u}E_{2v}) \mathbf{E}_2 D + \{\alpha_{n1} - \alpha_{n3}\} \sigma (E_{1v}E_{3u} + E_{1u}E_{3v}) \mathbf{E}_3 D \right] \mathbf{r}_l^0. \tag{13}$$

Здесь использованы следующие обозначения: $u, v = x, y, z$; $\mathbf{e}_u$, $\mathbf{e}_v$ — орты по этим осям; α_{nm} — компоненты тензора поляризуемости n-й связи, $m = 1, 2, 3$ соответствуют трем главным направлениям поляризуемости связи; $\mathbf{e}_{nm}$ — орты по этим направлениям; $\mathbf{E}_m$ — диагональная матрица порядка $N-1$ с элементами $\mathbf{e}_{nm}$; $E_{mu} = |\cos(nmu)|$

[1] Аналогичная матрица фигурирует в формулах для расчета среднеквадратичных амплитуд колебаний [5].

— диагональная матрица косинусов углов главных направлений поляризуемости связи с осью u; $\{(\mathbf{e}_u\mathbf{e}_{n1})(\mathbf{e}_v\mathbf{e}_{n1})\}$ и $\{\alpha_{n1}-\alpha_{n2}\}$ — строчные матрицы с N-1 элементами; σ — диагональная матрица порядка $N-1$ с элементами $\sigma_n=1/r_n$, где r_n — равновесная длина n-й связи, $|\partial\alpha_{n2}/\partial q|$ — прямоугольная матрица с $N-1$ строками и $3N-6$ столбцами. Обозначения остальных величин даны выше.

Формулы (10)—(13) легко записать также в координатах симметрии. Например, формула (11) в координатах симметрии имеет вид

$$\frac{\partial p_u}{\partial Q_l^{\varkappa}}=\left[\{\mathbf{e}_u\mathbf{e}_{n1}\}\left|\frac{\partial\mu_{n1}}{\partial q}\right|C^{\varkappa}\mathbf{S}^{\varkappa}+\{\mu_{n2}\}\,\sigma\,(De_u-E_{1u}\mathbf{E}_2D)\right]r_l^{0\varkappa}, \tag{11a}$$

где $C^{\varkappa}$ — матрица, связывающая естественные координаты с координатами симметрии типа $\varkappa$, так что $||q||_l=C^{\varkappa}||q^{\varkappa}||_l$. Аналогично можно записать в координатах симметрии и остальные формулы (10), (12), (13).

Следует отметить, что выражения, стоящие в квадратных скобках в формулах (10), (11) и (12), (13), представляют собой соответственно частные производные от компонент дипольного момента и тензора поляризуемости молекулы по векторам смещений атомов $\partial p_n/\partial\mathbf{r}_l$ и $\partial\alpha_{nv}/\partial\mathbf{r}_l$. Непосредственное вычисление указанных производных подтверждает это.

Формулы (10), (11) и (12), (13) можно записать в следующей форме:

$$\frac{\partial p_u}{\partial Q_l}=\left(\frac{\partial p_u}{\partial r_l}\right)_x x_l^0+\left(\frac{\partial p_u}{\partial r_l}\right)_y y_l^0+\left(\frac{\partial p_u}{\partial r_l}\right)_z z_l^0, \tag{14}$$

$$\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial Q_l}=\left(\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial r_l}\right)_x x_l^0+\left(\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial r_l}\right)_y y_l^0+\left(\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial r_l}\right)_z z_l^0, \tag{15}$$

где x_l^0, y_l^0, z_l^0 — проекции векторов смещений атомов на оси выбранной декартовой системы координат

$$\left(\frac{\partial p_u}{\partial\mathbf{r}_l}\right)_x=\left(\mathbf{e}_x\frac{\partial p_u}{\partial\mathbf{r}_l}\right),\quad\left(\frac{\partial p_u}{\partial\mathbf{r}_l}\right)_y=\left(\mathbf{e}_y\frac{\partial p_u}{\partial\mathbf{r}_l}\right),\quad\left(\frac{\partial p_u}{\partial\mathbf{r}_l}\right)_z=\left(\mathbf{e}_z\frac{\partial p_u}{\partial\mathbf{r}_l}\right); \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial\mathbf{r}_l}\right)_x=\left(\mathbf{e}_x\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial\mathbf{r}_l}\right),\quad\left(\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial\mathbf{r}_l}\right)_y=\left(\mathbf{e}_y\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial\mathbf{r}_l}\right),\quad\left(\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial\mathbf{r}_l}\right)_z=\left(\mathbf{e}_z\frac{\partial\alpha_{uv}}{\partial\mathbf{r}_l}\right). \tag{17}$$

Таким образом, если задача о нормальных колебаниях решена в декартовых координатах или если при решении механической задачи определены матрицы векторов смещений атомов, то формулы (10)—(15) могут быть использованы для расчета интенсивностей полос в ИК спектре и СКР и для определения электрооптических параметров. Формулы (10)—(15) обладают определенными преимуществами перед формулами (1), (2), так как части $\partial p_u/\partial Q_l$ и $\partial\alpha_{uv}/\partial Q_l$, пропорциональные соответственно компонентам дипольных моментов связей μ_{nm} и разностям поляризуемостей связей $\alpha_{n1}-\alpha_{n2}$ и $\alpha_{n1}-\alpha_{n3}$, в формулах (10)—(15) вычисляются значительно проще, чем в формулах (1), (2). Формулы (10)—(15) очень удобны для использования ЭВМ.

Литература

[1] W. D. Gwinn. J. Chem. Phys., *55*, 477, 1971.
[2] M. Gussoni, G. Dellepianne. Chem. Phys. Lett., *10*, 559, 1971.
[3] Z. Grunsky. Acta. Phys. Polon., *A43*, 237, 1967.
[4] В. С. Кукина, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., *22*, 321, 1967; Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., *26*, 1053, 1969.
[5] Л. М. Свердлов, В. С. Кукина. Опт. и спектр., *23*, 172, 1967.
[6] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., *15*, 136, 1963.
[7] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., *14*, 731, 1963.
[8] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. «Наука», М., 1970.
[9] B. Z. Crawford, W. A. Fletcher. J. Chem. Phys., *19*, 141, 1951.

Поступило в Редакцию 1 апреля 1974 г.