

РОЛЬ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ И ДИНАМИЧЕСКОЙ АНГАРМОНИЧНОСТИ ПРИ ОЦЕНКЕ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ

Г. В. Ховрин, А. И. Павлючко и Ю. И. Пономарев

Рассматривается вопрос о влиянии ангармоничности колебаний молекул на значения равновесных длин связей и углов, определяемых из эксперимента. Приводится формула для расчета поправок за счет динамической и кинематической ангармоничности. В качестве примера приводятся расчеты для молекул H_2O и NO_2 . Дается приближенная формула для определения равновесной длины связи по известным средним структурам изотопозамещенных молекул, хорошее ее согласие с экспериментом показано для молекул H_2O , H_2S , CH_4 .

Современные спектроскопические и дифракционные методы дают следовательно большие возможности в определении структуры молекул. Однако из-за сложной природы объекта возникают немалые трудности при интерпретации экспериментальных данных. Действительно, например, о геометрических параметрах молекулы есть смысл говорить в ее равновесном состоянии, тогда как результаты эксперимента получены для колеблющейся и вращающейся молекулы, что приводит к ряду усложнений в интерпретации этих результатов (ангармоничность, центробежное растяжение, кориолисово взаимодействие и др.). Сложность задачи определения геометрических параметров усугубляется тем, что эти параметры стоят в ряду других взаимосвязанных с ними характеристик молекулы: силового поля, частот переходов и др. Именно этими причинами объясняется тот факт, что в настоящее время мы располагаем точными сведениями о равновесной структуре не более чем двух десятков молекул.

Для облегчения задачи определения структуры молекул используют различные приближения, определяя так называемые средние структуры, описываемые следующими параметрами межатомных расстояний: r_z — расстояние между усредненными положениями атомов в основном колебательном состоянии (находится из анализа вращательных спектров), r_α — расстояние между средними положениями атомов в состоянии теплового равновесия (находится по электронографическим данным) и r_g — среднее по температуре значение межатомного расстояния, соответствующее центру тяжести функции распределения рассеяния электронов. Между этими параметрами имеются следующие соотношения [1]:

$$r_g = r_e + \delta_r + \langle \Delta z \rangle + \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e} + \dots \quad (1)$$

$$r_\alpha = r_g - \delta_r - \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e}, \quad (2)$$

$$r_z = \lim_{T \rightarrow 0} r_\alpha, \quad (3)$$

где r_e — равновесное межатомное расстояние, δ_r — центробежное растяжение (обычно невелико, порядка 10^{-4} Å), $\langle \Delta z \rangle$ — отклонение в расстоянии между

средними положениями атомов под влиянием ангармоничности. Слагаемые $\langle(\Delta x)^2\rangle$ и $\langle(\Delta y)^2\rangle$ — средние квадраты перпендикулярных смещений. Отбросив в выражении (1) слагаемое, ответственное за центробежное растяжение ввиду его малости и применив обозначения, принятые в теории колебаний, можем записать

$$r_g = r_e + \langle q \rangle, \quad (4)$$

где $\langle q \rangle$ — среднее удлинение связи за счет ангармоничности в точных естественных колебательных координатах. Таким образом, имея в результате эксперимента значение какого-либо из параметров (1)–(3) и произведя оценку вклада слагаемого $\langle q \rangle$, ответственного за ангармоничность, можно определить равновесную длину связи r_e . В последнее время появилось большое число работ, посвященных ангармоничности колебаний молекул, различному учету кинематической ангармоничности и т. п. [2–8].

Цель нашей работы состоит в анализе влияния кинематической и динамической ангармоничности на величину межатомной связи и валентного угла при решении ангармонической задачи. Задача решалась с ангармоническим потенциалом, включая члены разложения не выше третьего порядка. Для ангармонических волновых функций основного состояния молекулы применялась теория возмущения первого порядка.

Вычислим среднее значение поправок $\langle q \rangle$ в точных координатах для основного состояния

$$\langle q_i \rangle = L_{is} \langle Q_T^s \rangle. \quad (5)$$

Переходя к приближенным координатам [9]

$$Q_T^s = Q^s + \frac{1}{2} \gamma_{s's''}^s Q^{s'} Q^{s''},$$

где

$$\gamma_{s's''}^s = \frac{1}{2} (\chi_{ss''}^{ss'} + \chi_{ss'}^{ss''} - \chi_{ss'}^{s's''}),$$

а

$$\chi_{ss'}^{ss''} = \frac{\partial G^{ik}}{\partial q_j} L_{is}^{-1} L_{ss''}^{-1} L_{js'},$$

получаем

$$\langle q_i \rangle = L_{is} \langle Q^s \rangle + \frac{1}{2} L_{is} \gamma_{s's''}^s \langle (Q^s)^2 \rangle. \quad (6)$$

После применения теории возмущения имеем

$$\langle q_i \rangle = -\frac{1}{8\pi c \hbar} L_{is} \frac{\Phi_{ss's''}}{\gamma_{ss'} \gamma_{ss''} \omega_{ss'}} + \frac{1}{4} L_{is} \frac{\gamma_{s's''}^s}{\gamma_{ss'}}, \quad (7)$$

где

$$\Phi_{ss's''} = L_{js} L_{is} L_{ks'} f_{jkl} + \lambda_s \gamma_{ss'}^s + 2\lambda_{s'} \gamma_{ss''}^{s'}.$$

После разделения вкладов кинематической Δ_x и Δ_f динамической ангармоничности получим

$$\langle q \rangle = \Delta_x + \Delta_f, \quad (8)$$

где

$$\Delta_x = -\frac{1}{4} L_{is} \frac{\omega_{ss'} \gamma_{ss'}^{s'}}{\omega_{ss'} \gamma_{ss'}}; \quad \Delta_f = -\frac{1}{8\pi c \hbar} \frac{L_{is} L_{js} L_{ks'} L_{ls'}}{\gamma_{ss'} \gamma_{ss''} \omega_{ss'}} f_{jkl}.$$

Выражение для среднеквадратичных перпендикулярных смещений Δ'_x , входящих в Δ_x , имеет вид [7]

$$\Delta'_x = \frac{\langle(\Delta x)^2\rangle + \langle(\Delta y)^2\rangle}{2r_e} = \frac{1}{4} L_{is} \frac{\gamma_{s's''}^s}{\gamma_{ss'}}.$$

В качестве примера проделаны расчеты для молекул H_2O и NO_2 . Результаты сведены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что преобладающий

Таблица 1

Ангармонические поправки к средним значениям длин связей и валентных углов для молекул H_2O и NO_2 (в Å)

Молекула	f_{rrr}	$f_{rrr'}$	f_{rra}	$f_{rr'a}$	f_{raa}	f_{aaa}	Δf	$\Delta \alpha$	$\langle q \rangle$
H_2O	0.0165	0	0.0001	0	0.0003	-0.0004	0.0165	0.0014	0.0176
NO_2	0.0051	0	0	0	0.0005	-0.0002	0.0056	0.0003	0.0059
H_2O	-0.0104	0	-0.0027	0	-0.0006	0.0153	0.0016	-0.0012	0.0004 (1')
NO_2	-0.0039	0	-0.0001	-0.0003	-0.0018	0.0047	-0.0015	-0.0005	0.0020 (7')

{
Для связи{
Для угла

вклад в среднюю длину связи дают члены, связанные с диагональными ангармоническими силовыми коэффициентами, ее, тогда как для угла наряду со значительным вкладом членов с f_{rrr} и f_{aaa} весомый вклад дают и некоторые недиагональные. Кинематическая ангармоничность для молекул H_2O и NO_2 проявляется неоднозначно, будучи на порядок меньше динамической в случае молекулы воды для связи, в значение же угла вклад как кинематической, так и динамической оказывается одного порядка, однако противоположных знаков. Анализ результатов для молекул NO_2 , которая состоит из тяжелых атомов, указывает на общее уменьшение вклада ангармоничности, но в случае деформационных колебаний вклад ангармоничности в среднее значение угла почти на порядок выше, чем у воды, что вызвано одинаковостью знаков при членах, отвечающих за вклад кинематической и динамической ангармоничности.

Задачу учета ангармонического вклада в геометрию молекулы можно решать в комплексе с задачей определения ангармонического силового поля и волновых функций предложенным ранее вариационным методом. Оценочные расчеты, выполненные по результатам его применения для молекулы воды, дают такие значения: $\langle q \rangle = 0.0169$ и $\langle \alpha \rangle = 10'$.

Поскольку в среднюю длину связи основной вклад дает член с ангармоническим коэффициентом f_{rrr} , то в некоторых случаях можно воспользоваться для оценки равновесной длины простой формулой, получаемой после следующих упрощений. Действительно, запишем для $\langle q \rangle$

$$\langle q_r \rangle = \frac{L_{rs} L_{rs}^2}{\gamma_{s'} \gamma_s \omega_{s'}} f_{rrr},$$

так как $\gamma_{s'} = \omega_{s'}/\hbar$ и, полагая, $\omega_{s'} \approx \omega_s$, $L_{rs}^2 \approx L_{rs}^2 \approx G_{rr}$ (из-за слабого взаимодействия между эквивалентными связями), получим далее

$$\langle q_r \rangle \approx \frac{\hbar^2}{\omega_s^3} G_{rr}^2 f_{rrr}.$$

Принимая приближенно для валентных колебаний $G_{rr} f_{rrr} \approx \omega_s^2$, окончательно имеем $\langle q_r \rangle = A \sqrt{G_{rr}}$ (где $A = \hbar^2 f_{rrr} / \gamma_{r'}^2$). Для изотопической модификации $\langle q^* \rangle = A \sqrt{G_{rr}^*}$. Поскольку $\langle q \rangle = r - r_e$, обозначив $\langle q \rangle / \langle q^* \rangle = \sqrt{G_{rr} / G_{rr}^*} = B$, получим

$$r_s = \frac{r - Br^*}{1 - B}. \quad (9)$$

В табл. 2 приведены для сравнения результаты вычисления равновесной длины связей ряда молекул по формуле (9), а также экспериментальные результаты. Как видно, согласие с экспериментом хорошее. Таким образом, по

известным средним структурам изотопозамещенных молекул можно достаточно точно оценить равновесную длину связи молекулы, опуская громоздкие и сложные вычисления, а пользуясь непосредственно формулой (9).

Таблица 2
Равновесные длины связей H_2O , H_2S , CH_4 (в Å)

Молекула	По формуле (9)	Эксперимент
H_2O и D_2O	0.9594	0.9587 [10]
H_2S и D_2S	1.3364	1.3362 [11]
CH_4 и CD_4	1.0860	1.0850 [3]

Литература

- [1] Y. Morino, K. Kuchitsu, T. Oka. J. Chem. Phys., *36*, 1108, 1962.
- [2] K. Kuchitsu, L. S. Bartell. J. Chem. Phys., *36*, 2460, 1962.
- [3] K. Kuchitsu, L. S. Bartell. J. Chem. Phys., *36*, 2470, 1962.
- [4] А. Я. Цауне, Н. Т. Сторчай, Л. В. Белявская, М. П. Морозов. Опт. и спектр., *26*, 923, 1969.
- [5] A. R. Hoy, J. M. Mills, G. Streu. Mol. Phys., *24*, 1265, 1972.
- [6] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. ДАН СССР, *217*, 307, 1974.
- [7] J. M. Mills. J. Phys. Chem., *80*, 1187, 1976.
- [8] Ю. И. Пономарёв, М. Р. Расовский, Г. В. Ховрин. Опт. и спектр., *42*, 856, 1977.
- [9] Ю. И. Пономарев, А. И. Павлючко. Опт. и спектр., *44*, 1202, 1978.
- [10] R. L. Cook, F. C. DeLucia, P. Helminger. J. Mol. Spectr., *53*, 62, 1974.
- [11] P. Helminger, R. L. Cook, F. C. DeLucia. J. Chem. Phys., *56*, 4581, 1972.

Поступило в Редакцию 5 января 1978 г.