

КОРРЕЛЯЦИЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ИК ПОЛОС ПО МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ И ПО ВАЛЕНТНООПТИЧЕСКОЙ СХЕМЕ

В настоящее время выполнено большое количество работ, посвященных расчету электрооптических параметров и интенсивностей в инфракрасных спектрах соединений различных классов на основе валентно-оптической теории [1—5] и теории интенсивностей Маянца — Авербуха [6, 7]. Результаты ряда из них представлены в монографии [5]. Трудности выполнения полуэмпирических расчетов заключаются в неоднозначности выбора знаков производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам, большим числом параметров и недостаточной точностью вычисления силовых постоянных. Все это вызывает необходимость применения разнообразных методов исследования и схем расчета. Большое значение при разрешении упомянутых неопределенностей имеет применение методов квантовой механики для вычисления, по крайней мере, части параметров, определяющих интенсивности. Вместе с тем основное значение имеют все же полуэмпирические методы расчета электрооптических параметров по экспериментальным значениям интенсивностей. В работе [8] получена формула для дипольного момента молекулы на основе схемы молекулярных орбиталей в рамках приближенного метода NDDO, из которой следует полуэмпирический способ расчета интенсивностей по модели эффективных атомных зарядов. Представляет интерес рассмотреть схему расчета производных дипольного момента молекулы по нормальным координатам по модели эффективных зарядов применительно к *sp* гибридизации. В частном случае органических соединений такой подход будет более точно отражать свойства электронной плотности молекулы с использованием базисных функций типа Фока — Петрашнев. На основе полученных результатов представляет интерес вывести аналитические выражения для производных дипольного момента молекул типа U_2V_6 симметрии D_{3d} по нормальным координатам. Такой структурой характеризуются молекулы этана, дисилана и дигермана и их дегидропроизводные. Молекулы этих практически важных соединений могут иметь геометрию с валентными углами, отклоняющимися от тетраэдрических. Сопоставление с производными дипольного момента этих молекул по нормальным координатам, полученными Л. М. Свердловым и сотрудниками [5] на основе параметризации по валентно-оптической теории, даст возможность получить формулы для основных параметров валентно-оптической теории μ_i и $\partial\mu_i/\partial q_i$ как функций параметров квантово-механического метода по модели эффективных атомных зарядов z_i , δ_i и их производных по колебательным координатам [8].

1. Метод расчета производных дипольного момента молекул по нормальным координатам. Характерные особенности интенсивностей ИК полос определяются производными дипольного момента молекулы $\vec{\mu}$ в основном электронном состоянии по нормальной координате Q , который выражается формулой [8]

$$\vec{\mu} = \sum_k e(Z_k - \omega_k) \vec{R}_k - 2e \sum_i \bar{q}_i(\vec{r}) \vec{r} q_i(\vec{r}) dv, \quad (1)$$

где $\vec{R}_k$ — радиус-вектор k -го ядра с порядковым номером Z_k ; ω_k — число электронов на внутренних оболочках этого ядра; q_i — валентная молекулярная орбиталь однодетерминантной волновой функции, молекулы; $\vec{r}$ — радиус-вектор электрона. Целесообразно функции q_i представить в виде разложения по базисным атомным орбиталям $\chi_{uk}(r_k)$ как функций координат с началом на k -ом ядре

$$\Psi(r) = \sum_k \sum_u c_{uk} \chi_{uk}(r_k). \quad (2)$$

Подстановка выражения (2) в (1), пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрытием в рамках приближенного метода *NDDO* и применение подстановки $\vec{r}_h = \vec{R}_k + \vec{r}_k$, где $\vec{r}_k$ — радиус-вектор электрона относительно k -го ядра, приводят при наличии *sp* гибридизации в молекулярных орбиталях к выражению для дипольного момента молекулы в виде суммы двух слагаемых

$$\mu = \mu_1 + \mu_2. \quad (3)$$

Первое слагаемое составляют члены с эффективными зарядами ζ_k

$$\vec{\mu}_1 = \sum_k \zeta_k \vec{R}_k. \quad (4)$$

Введя обозначение электронной плотности на k -ом атоме, обусловленной валентными электронами,

$$Q_k = \sum_u 2 \sum_v c_{uk} c_{uk},$$

видим, что эффективные заряды в (4) принимают следующее выражение: $\zeta_k = e(Z_k - \omega_k - Q_k)$.

Второе слагаемое в (3) представляет собой вектор

$$\mu_2 = \sum_k \sum_v -\frac{4e}{15} c_{v, ns, k} \begin{pmatrix} c_{v, np_x, k} \\ c_{v, np_y, k} \\ c_{v, np_z, k} \end{pmatrix} \int R_{n0}(r_k) r_k^3 R_{n1}(r_k) dr_k, \quad (5)$$

где $R_{nl}(r_k)$ — радиальные функции базисных орбиталей χ_{uk} при главном квантовом числе n . Коэффициенты $c_{v, np_x, k}, \dots, c_{v, np_z, k}$ выражают направленность v -ой молекулярной орбитали в равновесной конфигурации молекулы. Известно, что для σ связей они пропорциональны направляющим косинусам вектора, направленного вдоль связи. Обычно каждая валентная $\Psi_v(r)$ ассоциируется с определенной связью. Этот факт означает, что коэффициенты при функциях атомов этой связи в данной молекулярной орбите достаточно велики. На этом основании рассматриваем векторы

$$\vec{d}_{kl} = \sum_{v'} -\frac{4e}{15} c_{v', ns, k} \begin{pmatrix} c_{v', np_x, k} \\ c_{v', np_y, k} \\ c_{v', np_z, k} \end{pmatrix} \int R_{n0} r_k^3 R_{n1} dr_k, \quad (6)$$

где индекс v' включает только орбитали, ассоциированные с одной связью между атомами k и l . В результате получим, что сумма по v в выражении (5) представляет собой сумму векторов, направленных вдоль связей.

$$\vec{\mu}_2 = \sum_k \sum_l \vec{d}_{kl} = \sum_{(kl)} (\vec{d}_{kl} + \vec{d}_{lk}),$$

где суммирование по сочетаниям атомов k, l , образующих связь. Векторы $\vec{d}_{kl}$ и $\vec{d}_{lk}$ коллинеарны и составляют вектор $\vec{d}_{kl} = \vec{d}_{kl} + \vec{d}_{lk}$. Нумеруя связи индексом m и обозначая единичные векторы связей $\vec{e}_m$, имеем $\vec{d}_{kl} = \delta_m \vec{e}_m$, поэтому дипольный момент молекулы выражается формулой

$$\vec{\mu} = \sum_k \zeta_k \vec{R}_k + \sum_m \delta_m \vec{e}_m. \quad (7)$$

Можно принять в достаточно высоком приближении, что модули векторов d_{kl} , определяемых выражением (6), не изменяются при нормальных колебаниях. В случае водородоподобных базисных функций χ_2 и χ_{2p} , имеющих одинаковый показатель экспоненты $Z'/2$, имеем

$$\int R_{20} r_k^3 R_{21} dr_k = -\frac{31}{2} \bar{a}_0. \quad (8)$$

В соответствии с теорией малых колебаний изменения длин связей при колебаниях молекул малы в сравнении с длинами самих связей. На основании вариационного квантовомеханического метода, в котором в качестве варьируемых параметров берутся показатели экспонент базисных функций и длины связей, можно заключить, что показатели экспонент базисных функций сохраняют постоянное значение при нормальных колебаниях. Поэтому интегралы типа (8) не изменяются при нормальных колебаниях. Аналогичным образом в соответствии с теорией малых колебаний модуль вектора с компонентами $C_{\nu, n\rho, k}$, $C_{\nu, n\rho, k}$, $C_{\nu, n\rho, k}$ и коэффициент $C_{\nu, n, k}$ остаются постоянными. Поэтому векторы $\vec{d}_k$ в выражении (6) практически остаются постоянными по модулю при нормальных колебаниях. Согласно (7), изменение дипольного момента состоит из трех частей

$$\Delta \vec{\mu} = \sum_k \zeta_k^{(0)} \Delta R_k + \sum_k \Delta \zeta_k \vec{R}_k^{(0)} + \sum_m \delta_m^{(0)} \Delta \vec{e}_m. \quad (9)$$

В работе [9] дипольный момент молекулы рассматривается только как сумма произведений эффективных атомных зарядов на радиусы-векторы ядер и изменение дипольного момента молекулы состоит из двух частей. Обозначая $x_1, x_2, \dots$ естественные колебательные координаты и вводя в качестве параметров производные эффективных зарядов по колебательным координатам, получаем формулу расчета производных дипольного момента молекул по Q_s :

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_s} = \sum_k \zeta_k^{(0)} \frac{\partial \vec{R}_k}{\partial Q_s} + \sum_k \left(\sum_j \frac{\partial \zeta_k}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial Q_s} \right) \vec{R}_k^{(0)} + \sum_m \delta_m^{(0)} \frac{\partial \vec{e}_m}{\partial Q_s}, \quad (10)$$

которая дает расчетную схему полуэмпирического метода расчета интенсивностей. Учитывая условие нормировки молекулярных орбиталей, получаем $\sum_k Q_k = n$, где n — число валентных электронов. Поэтому эффективные заряды подчинены следующему условию:

$$\sum_k \zeta_k = 0. \quad (11)$$

Условие (11) и следствия из него следует присоединить к уравнению (10).

2. Расчет производных дипольного момента молекул типа этана U_2V_8 симметрии D_{3d} по нормальным координатам. Согласно дополненному методу, основанному на модели эффективных атомных зарядов, производная дипольного момента μ по нормальной координате представляет собой сумму трех слагаемых

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_r} \right)^S = \left(\frac{\partial \vec{\mu}^{(1)}}{\partial Q_r} \right)^S + \left(\frac{\partial \vec{\mu}^{(2)}}{\partial Q_r} \right)^S + \left(\frac{\partial \vec{\mu}^{(3)}}{\partial Q_r} \right)^S, \quad (12)$$

где S — обозначение типа симметрии колебания. Обозначим через $\zeta_v^{(0)}$ и $\vec{a}_v^{(r)}$ эффективный заряд и смещение атома с индексом v при r -ом нормальном колебании соответственно. Для данных молекул имеем

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}^{(1)}}{\partial Q_r} \right)^S = \sum_{i=1}^6 \zeta_v^{(0)} \vec{a}_{v_i}^{(r)} + \sum_{i=1}^2 \zeta_u^{(0)} \vec{a}_{u_i}^{(r)}. \quad (13)$$

Выражение (13) определяется значениями эффективных зарядов $\zeta_v^{(0)}$ и $\zeta_u^{(0)}$ в равновесной конфигурации молекулы. Для нейтральной молекулы имеем

$$3\zeta_v^{(0)} + \zeta_u^{(0)} = 0. \quad (14)$$

Применяя обозначения $\vec{R}_k^{(0)}$ и x_k соответственно для радиуса-вектора для i -го ядра и колебательной координаты, получаем

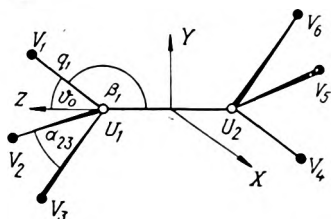
$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}^{(2)}}{\partial Q_r}\right)^S = \sum_k \left[\sum_{i=1}^6 \vec{R}_{v_i}^{(0)} \frac{\partial \vec{z}_{v_i}}{\partial x_k} + \vec{R}_{u_i}^{(0)} \frac{\partial \vec{z}_{u_i}}{\partial x_k} + \vec{R}_{u_i} \frac{\partial \vec{z}_{u_i}}{\partial x_k} \right] \frac{\partial x_k}{\partial Q_r}. \quad (15)$$

Формула (15) описывает изменение дипольного момента молекулы вследствие изменения эффективных зарядов при нормальном колебании. Третий член в сумме (1) обусловлен гибридизацией базисных орбиталей, участвующих в молекулярных орбиталях. В результате дипольный момент δ_{uv} может быть направлен приблизительно вдоль связи $u-v$. Он не изменяется по модулю при растяжении связи и вносит вклад в интенсивность только в результате поворота этой связи при колебании, поэтому третье слагаемое суммы (12) имеет вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \vec{\mu}^{(3)}}{\partial Q_r}\right)^S &= \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} \sum_{i=1}^3 \left[\vec{a}_{v_i}^{(r)} - \vec{a}_{u_i}^{(r)} - \vec{e}_{uv_i} \frac{\partial q_i}{\partial Q_r} \right] + \\ &+ \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} \sum_{i=4}^6 \left[\vec{a}_{v_i}^{(r)} - \vec{a}_{u_i}^{(r)} - \vec{e}_{uv_i} \frac{\partial q_i}{\partial Q_r} \right], \end{aligned} \quad (16)$$

где $\vec{e}_{uv_i}$ — единичные векторы связей $u-v$; $\sigma_{uv}^{(0)}$ — обратная величина длины связи. В качестве параметров геометрии равновесной конфигурации молекулы приняты длины связей $S_{uv}^{(0)}$ и острый угол θ_0 между осью

молекулы и связью $u-v$. Введенные колебательные координаты представлены на рисунке. В инфракрасном спектре активны две и три частоты типов симметрии соответственно A_{2u} и E_u . Методика расчета производных дипольного момента молекул по нормальным координатам включает применение координат симметрии как функций смещений ядер и условий Экарта. В дальнейшем производится переход во всех слагаемых суммы (12) к координатам симметрии как функциям колебательных координат.



Введенные естественные колебательные координаты молекул U_2V_6 симметрии D_{3d}

Применяя координаты симметрии как функции смещений атомов в формулах (13)–(16), условия Экарта и (14), переходя затем к координатам симметрии как функциям естественных колебательных координат, по формуле (12) получаем производные дипольного момента молекулы по нормальным координатам.

Тип симметрии A_{2u} :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_r}\right)^{A_{2u}} &= \sqrt{6} \left\{ \cos \theta_0 X^{A_{2u}} \frac{\partial q^{A_{2u}}}{\partial Q_r} + S_{uv}^{(0)} \sin \theta_0 Y^{A_{2u}} \frac{\partial \beta}{\partial Q_r} \right\}, \\ X^{A_{2u}} &= \zeta_{v_1}^{(0)} + S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \vec{z}_{v_1}}{\partial q_1} + 2S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \vec{z}_{v_1}}{\partial q_2}, \\ Y^{A_{2u}} &= \zeta_{v_1}^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} + \operatorname{ctg} \theta_0 \left[\frac{\partial \vec{z}_{v_1}}{\partial \beta_1} + 2 \frac{\partial \vec{z}_{v_1}}{\partial \beta_2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\sqrt{3} \cos \theta_0}{1 + 3 \cos^2 \theta_0} \left(\frac{\partial \vec{z}_{v_1}}{\partial \alpha_{23}} + 2 \frac{\partial \vec{z}_{v_1}}{\partial \alpha_{12}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Тип симметрии E_u :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_r}\right)^{E_u} &= \sqrt{3} \left\{ \sin \theta_0 X^{E_u} \frac{\partial q^{E_u}}{\partial Q_r} - 2S_{uv}^{(0)} \cos \theta_0 Y^{E_u} \frac{\partial \beta^{E_u}}{\partial Q_r} + \right. \\ &\quad \left. + S_{uv}^{(0)} \sqrt{\frac{1 + 3 \cos^2 \theta_0}{3}} Z^{E_u} \frac{\partial \alpha^{E_u}}{\partial Q_r} \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$X^{E_u} = \zeta_v^{(0)} + S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}^*}{\partial q_1} - S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_2}^*}{\partial q_2},$$

$$Y^{E_u} = \zeta_v^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} - \frac{1}{2} \lg \theta_0 \left(\frac{\partial \zeta_{v_1}^*}{\partial \beta_1} - \frac{\partial \zeta_{v_2}^*}{\partial \beta_2} \right),$$

$$Z^{E_u} = \zeta_v^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)} + \sin \theta_0 \sqrt{\frac{3}{1 + 3 \cos^2 \theta_0}} \left(\frac{\partial \zeta_{v_1}^*}{\partial \alpha_{23}} - \frac{\partial \zeta_{v_2}^*}{\partial \alpha_{13}} \right).$$

Сопоставление линейных комбинаций параметров $X^{A_{2u}}, Y^{A_{2u}}, X^{E_u}, Y^{E_u}, Z^{E_u}$ с соответствующими линейными комбинациями параметров, полученных в соответствии с валентнооптической теорией [5] при $\cos \theta_0 = 1/3$, приводит к следующим формулам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_{v_1}}{\partial q_1} &= \zeta_v^{(0)} + S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_1}^*}{\partial q_1}, \quad \frac{\partial \mu_{v_2}}{\partial q_2} = S_{uv}^{(0)} \frac{\partial \zeta_{v_2}^*}{\partial q_2}, \\ \frac{1}{S_{uv}^{(0)}} \mu_{uv}^{(0)} &= \zeta_v^{(0)} + \sigma_{uv}^{(0)} \delta_{uv}^{(0)}, \\ \frac{1}{S_{uv}^{(0)}} \frac{\partial \mu_{v_1}}{\partial \beta_1} &= \frac{\partial \zeta_{v_1}^*}{\partial \beta_1}, \quad \frac{1}{S_{uv}^{(0)}} \frac{\partial \mu_{v_2}}{\partial \alpha_{13}} = \frac{\partial \zeta_{v_2}^*}{\partial \alpha_{13}}, \end{aligned} \quad (19)$$

причем $i=1, 2$.

Таким образом, для молекул углеводородов и других соединений имеется взаимосвязь по формулам (19) параметризации по валентнооптической теории и параметризации по модели эффективных атомных зарядов и их производных по колебательным координатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М.— Л., 1949, т. 2.
2. Волькенштейн М. В.— Докл. АН СССР, 1941, т. 32, с. 185; ЖЭТФ, 1941, т. 11, с. 642.
3. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул.— М., 1972.
4. Свердлов Л. М.— Оптика и спектроскопия, 1961, т. 10, с. 76, 371.
5. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул.— М., 1972.
6. Маянц Л. С., Авербух Б. С. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул.— М., 1971.
7. Mayants L. S., Averbukh B. S.— J. Mol. Spectrosc., 1967, v. 22, p. 197.
8. Прима А. М., Прима В. М., Ковриков А. Б., Умрейко Д. С.— Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1981, № 1, с. 89.
9. Decius J. C.— J. Mol. Spectrosc., 1975, v. 57, p. 348.

Поступила в редакцию
25.02.82.

ИИИ ПФП

УДК 621.396.67.012.12

А. Б. ТЕРЕХОВИЧ, В. А. КАПЛУН,
В. А. РАБОТЯГИН, В. М. ЗЕЛЕНКЕВИЧ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАШИННЫХ МЕТОДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ АНТЕННЫХ ОБТЕКАТЕЛЕЙ

Эксплуатация радиоэлектронных систем (РЭС) совместно с обтекателями (укрытиями) приводит к необходимости рассмотрения единой системы «антенна — обтекатель». Высокие требования, предъявляемые к тактико-техническим характеристикам систем «антенна — обтекатель», требуют уже на стадии раннего проектирования всестороннего анализа большого числа возможных технических решений [1]. В настоящее время уровень развития вычислительной техники и программирования позво-