

УДК 539.194

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГИБРИДНЫХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ МОЛЕКУЛ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ

В. И. БАРАНОВ, Г. Н. ТЕН

(Кафедра физики)

Выполнены расчеты изменений валентных углов молекул HNO , H_2CO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ и $\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_2$ при переходе в первое возбужденное синглетное состояние предложенным ранее методом ГАО. Показано, что для всех молекул наиболее оптимальной является Па-модификация метода ГАО. Сформулировано правило выбора знаков нормировочных коэффициентов ГАО. Результаты проведенных расчетов хорошо согласуются с экспериментом и данными, полученными другими *ab initio* и полуэмпирическими квантово-химическими методами. Точность данного метода выше точности других квантово-химических методов, она достаточна для расчета колебательной структуры электронных спектров. В качестве приема приведены результаты расчета спектра поглощения молекулы глиоксаля.

Определение структуры электронных спектров многоатомных молекул требует решения двух задач: вычисление возникающих в теории интегралов и установление изменения структуры молекул при ее возбуждении. Если первую задачу можно считать решенной, так как разработаны соответствующие методы [6], которые реализованы в виде программ для ЭВМ [1], то решение второй задачи связано с существенными трудностями.

Используемые в настоящее время методы определения геометрии молекулы в возбужденных электронных состояниях базируются либо на *ab initio* или полуэмпирических квантово-химических расчетах, либо на решении так называемых обратных задач электронно-колебательной спектроскопии, когда изменения структуры молекул при возбуждении устанавливаются по относительным интенсивностям колебательных компонент электронных спектров. *Ab initio* — методы, как известно, очень трудоемкие и на практике применимы лишь для малых многоатомных молекул. Для больших многоатомных молекул в настоящее время существует единственный квантово-химический (полуэмпирический) метод расчета структуры молекул в возбужденных электронных состояниях [24]. Однако эти методы, как *ab initio*, так и полуэмпирические, в большинстве случаев не обеспечивают необходимую для расчета колебательной структуры электронных спектров точность определения изменений геометрии

многоатомной молекулы при возбуждении. Погрешность определения геометрии молекулы *ab initio* методами такая же, что и при возбуждении. Например, для малых 3—4-атомных молекул (HNO , CH_2 , H_2CS , ONCN , H_2CO , BH_2 и др.) отклонения рассчитанных *ab initio* методами длин связей и валентных углов от экспериментальных достигают соответственно $0,01 \div 0,05$ Å и $14-5^\circ$. Аналогичные значения отклонений от эксперимента характерны и для геометрии больших многоатомных молекул (например, для глиоксаля, пиримидина, пропана, циклопропана, бутадиена, флуорантена, дифенилантрацена и др.), рассчитанной как *ab initio*, так и полуэмпирическими методами. Между тем известно, что изменения длин связей и валентных углов многоатомных молекул при возбуждении последних составляют соответственно несколько сотых ангстрема и несколько градусов.

Определение структуры молекул в возбужденных состояниях исходя из вибронных спектров неоднозначно, так как на основе колебательной структуры электронных спектров нельзя получить достаточную для этого информацию. Кроме того, используемые в таких методах приближения (пренебрежение эффектом Душинского, частотным эффектом и др.) приводят к существенным погрешностям решения [20].

Один из возможных подходов к определению изменений структуры молекулы при возбуждении заключается в использовании вычисленных тем или иным полуэмпириче-

Энергии (E, эВ) и силы осцилляторов (f) электронных переходов молекул HNO, H₂C₂O₂, H₄C₄N₂

| Переход | Расчет | | Эксперимент | |
|--|--------|--------|-------------|--------------|
| | E | I | E [5] | f |
| HNO | | | | |
| 0→1 | 2,26 | 0,0023 | 1,63 | |
| H ₂ C ₂ O ₂ | | | | |
| 0→1 | 2,32 | 0,0006 | 2,72 | 0,00004 [18] |
| 0→2 | 4,69 | 0 | | |
| 0→3 | 7,94 | 0 | | |
| 0→4 | 8,29 | 0,3369 | | |
| 0→5 | 8,94 | 0,0120 | | |
| H ₄ C ₄ N ₂ | | | | |
| 0→1 | 3,65 | 0,0060 | 3,59 | 0,01 [14] |
| 0→2 | 4,93 | 0 | | |
| 0→3 | 5,23 | 0,0930 | 4,81 | 0,1 [8,9] |
| 0→4 | 5,74 | 0,0451 | | |
| 0→5 | 6,18 | 0 | | |

ским методом (например, CNDO/S, INDO/S) изменений их электронной плотности. Изменения геометрии многоатомных молекул при возбуждении, как правило, невелики, поэтому они могут быть определены с помощью корреляций между длинами, силовыми постоянными и порядками (в случае связей σ -типа — индексами) связей [6, 10], причем точность данных методов выше, чем квантово-химических, и достаточна для расчета колебательной структуры электронных спектров [2, 6]. Однако эти полуэмпирические зависимости позволяют определить лишь изменения длин связей, но не валентных углов в молекуле, которые, как известно, также изменяются при ее возбуждении.

Один из возможных методов вычисления изменений валентных углов в молекуле при возбуждении предложен в работе [3]. Суть метода заключается в использовании симметризованных базисных функций, т. е. гибридных атомных орбиталей (ГАО), для описания распределения электронной плотности молекулы в комбинирующих электронных состояниях. Если ГАО строить так, чтобы перекрывание между ГАО соседних атомов было максимальным, то углы между направлениями ГАО будут совпадать с соответствующими валентными углами, а изменения углов между направлениями ГАО вследствие изменения гибридизации, обусловленного изменением распределения электронной плотности молекулы при возбуждении, соответствовать изменениям валентных углов. В настоящей работе этот метод опробован на примере молекул HNO, H₂CO, H₂C₂O₂ и H₄C₄N₂, для которых имеются данные о геометрии в возбужденном электронном состоянии.

Результаты расчета

В качестве исходных данных мы использовали результаты чисто электронного расчета. Для каждой молекулы рассчитывали электронную структуру в основном и возбужденном состояниях полуэмпирическим методом CNDO/S, предложенным Дель Бене и Джаффе, в двух модификациях: CNDO/S(A) — вариант с расчетом двухцентровых интегралов межэлектронного отталкивания с помощью заряженных сфер; CNDO/S(B) — вариант со слегка измененной по сравнению с CNDO/S(A) параметризацией и расчетом двухцентровых интегралов межэлектронного отталкивания по формуле Матага — Нишимото [1]. Вычисления проводили с помощью программ [1].

Рассчитанные значения энергии и сил осцилляторов электронных переходов для исследуемых молекул согласуются с экспериментальными данными (табл. 1). Следовательно, полученное в расчете распределение электронной плотности молекулы в основном и возбужденном состояниях качественно правильно отражает ее электронную структуру и может быть использовано для вычисления изменений геометрии молекулы при возбуждении предлагаемым методом.

Хотя использование обеих модификаций метода CNDO/S дает близкие значения энергий и сил осцилляторов электронных переходов рассматриваемых молекул, распределения электронных зарядов и прежде

всего изменения σ -зарядов различны. Например, для молекулы H₂C₂O₂ заряд на атоме С при использовании методов CNDO/S(A) и CNDO/S(B) изменяется соответственно на 0,081 и 0,095. Ясно, что это может привести к различным значениям вычисленных методом ГАО изменений валентных углов при электронном возбуждении. Кроме того, метод ГАО не позволяет однозначно определять изменения валентных углов молекул при их возбуждении. Это обусловлено тем, что нормировочные коэффициенты C_r^i , r -й ГАО в i -м возбужденном состоянии (C_r^i , равно заряду на r -й ГАО) определяются с точностью до знака. А priori не очевидно, с каким знаком нужно брать коэффициенты C_r^i : $+|C_r^i|$ или $-|C_r^i|$.

В связи с этим для выяснения, с одной стороны, какая из используемых модификаций метода CNDO/S дает наиболее близкое к действительному распределение зарядов в возбужденных состояниях молекулы, и с другой — существует ли критерий для выбора знаков у коэффициентов C_r^i , нами выполнены расчеты изменений геометрии молекул HNO, H₂C₂O₂ и H₄C₄N₂ для различных комбинаций знаков у коэффициентов C_r^i с использованием электронной структуры молекул, вычисленной как методом CNDO/S(A), так и CNDO/S(B).

Для всех трех молекул в возбужденных состояниях использование изменений распределения зарядов при электронном возбуждении, вычисленных методом CNDO/S(B), дает, как правило, значительно завышенные значения изменений валентных углов и согласие расчета с экспериментом возможно лишь при использовании результатов, полученных в CNDO/S (A)-расчете (в качестве примера в табл. 2 представлены данные для молекулы глиоксала).

Вычисленные значения валентных углов молекул HNO, H₂C₂O₂ и H₄C₄N₂ в возбуж-

Результаты расчета изменений валентных углов молекулы $H_2C_2O_2$ в возбужденном состоянии (градусы) с использованием распределения зарядов, полученных методами CNDO/S(A) и CNDO/S(B)

| Да | Расчет методом ГАО | | | | | |
|----------------------|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| | I | | IIa | | IIб | |
| | (A) | (B) | (A) | (B) | (A) | (B) |
| $\Delta\alpha_{CCH}$ | -8,8 | -42,9 | -5,9 | -13,2 | -25,6 | -9,7 |
| $\Delta\alpha_{HCO}$ | -0,6 | 16,6 | 0,6 | 0,8 | 11,5 | -18,6 |
| $\Delta\alpha_{OCC}$ | 9,4 | 26,3 | 5,3 | 12,4 | 14,1 | 28,3 |

П р и м е ч а н и е . Обозначения модификаций (I, IIa, IIб) метода ГАО даны в работе [3].

денных состояниях существенно различаются при выборе возможных комбинаций знаков коэффициентов C_i^r , причем наилучшее согласие с экспериментом достигается при следующем условии: увеличению и уменьшению электронной плотности на различных связях молекулы соответствуют разные знаки коэффициентов C_i^r для ГАО, отвечающих этим связям.

Для выбора наиболее оптимального из предложенных в работе [3] методов ГАО (методы I, II, III. и их а, б-модификации), различающихся физическими предположениями о распределении электронного заряда на атоме по ГАО, которые отвечают этому атому, проводили расчеты геометрии молекул HNO , $H_2C_2O_2$ и Hc_4M_2 в возбужденных электронных состояниях при использовании всех этих методов. Лучшее соответствие значений валентных углов указанных молекул и литературных данных дает метод IIa (табл. 3). При использовании других методов ГАО значения изменений валентных углов при возбуждении молекул существенно завышены (в 2 раза и более). Следовательно, метод IIa наиболее адекватно отражает реальное распределение зарядов на ГАО молекулы в возбужден-

ных электронных состояниях и вычисленные этим методом изменения валентных углов молекул при возбуждении хорошо согласуются с литературными данными (отклонения от эксперимента не превышают 1°). Таким образом, точность данного метода определения изменений валентных углов многоатомных молекул существенно выше, чем других ab initio и полуэмпирических квантово-химических методов (табл. 4).

Как отмечалось выше, изменение геометрии молекулы при ее возбуждении играет определяющую роль в формировании колебательной структуры электронного спектра. Поэтому при проверке правильности вычисленной геометрии молекулы в возбужденном состоянии представляет интерес рассчитать соответствующий электронно-колебательный спектр и сопоставить его с экспериментальными данными. Такие расчеты были выполнены для молекулы глиоксала при использовании комплекса программ [1].

Колебания молекулы $H_2C_2O_2$ в основном состоянии рассчитывали путем решения обратных колебательных задач с помощью программ [7]. Для выбора модели молекулы в возбужденном состоянии использовали корреляции между длинами, силовыми постоянными и индексами (порядками) свя-

Т а б л и ц а 3

Результаты расчета изменений валентных углов различными методами

| Основное состояние (α^2) | Возбужденное состояние (расчет при использовании методов ГАО) | | | | | Литературные данные о геометрии молекул при возбуждении |
|-----------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|---|
| | I | IIa | IIб | IIIa | IIIa | |
| HNO | | | | | | |
| $\alpha_{HNO} = 108,6$ [11] | 132 | 115 | 135 | 122 | 121 | 116,3 [III] |
| $H_2C_2O_2$ | | | | | | |
| $\alpha_{CCH} = 112,2$ | 103,4 | 106,3 | 86,6 | | | |
| $\alpha_{HCO} = 126,6$ | 126 | 127,2 | 138,1 | — | — | |
| $\alpha_{CNC} = 121,2$ [21] | 130,6 | 126,5 | 135,3 | — | — | 125,0± 1,3 [18] |
| $C_4H_4N_a$ | | | | | | |
| $\alpha_{CCH} = 120,3$ | 117,3 | 119,5 | 118,6 | 98,5 | 95,1 | |
| $\alpha_{NCH} = 117,3$ | 127,5 | 119,9 | 125,1 | 142,3 | 145,3 | |
| $\alpha_{CNC} = 115,2$ [19] | 129,6 | 118,8 | 127,4 | 121,6 | 121,4 | $\Delta\alpha \pm 4$ [19] $\Delta\alpha \pm 3,4$ [4] |
| H_2CO | | | | | | |
| $\alpha_{HCH} = 116,5$ [23] | | 117,6 | | | | 118 [17] |

Результаты расчета геометрии молекул в возбужденных состояниях (градусы)
при использовании различных методов

| Эксперимент (прямой или косвенный) | Полуэмпирические и ab initio расчеты | Наш расчет |
|---------------------------------------|--|------------|
| | HNO | |
| $\alpha_{\text{HNO}} = 116,3$ [11] | 110,6, 113,3 [16] | 115 |
| | H ₂ CO | |
| $\alpha_{\text{HCH}} = 118$ [17] | 120,8 [22] 114,8 [23] 120,0 [12] | 117,6 |
| | H ₄ C ₄ N ₂ | |
| $\Delta\alpha_{\text{CNC}} = 3,4$ [4] | 2 [25]; 4 [19] | 3,6 |

зей [6, 10] и результаты вычислений изменений валентных углов при возбуждении, полученные методом Па (табл. 3). Таким образом, в качестве модели была выбрана плоская конфигурация со следующими изменениями по сравнению с основным состоянием: $\Delta l_{\text{CC}} = -0,01 \text{ \AA}$, $\Delta l_{\text{CO}} = 0,054$, $\Delta l_{\text{CN}} = 0,004 \text{ \AA}$, $\Delta\alpha_{\text{OCC}} = 5,3^\circ$. Результаты расчета колебаний молекулы глиоксала в комбинирующих электронных состояниях приведены в табл. 5.

Так как уровни энергии возбужденных состояний молекулы глиоксала близки (табл. 1), в спектре поглощения возможно проявление колебательных компонент, обусловленное электронно-колебательным взаимодействием. Для определения вклада герцберг-теллеровских компонент в спектр поглощения молекулы H₂C₂O₂ были вычислены интегралы электронно-колебательного взаимодействия для первых пяти электронных состояний. Малость полученных коэффициентов электронно-колебательного взаимо-

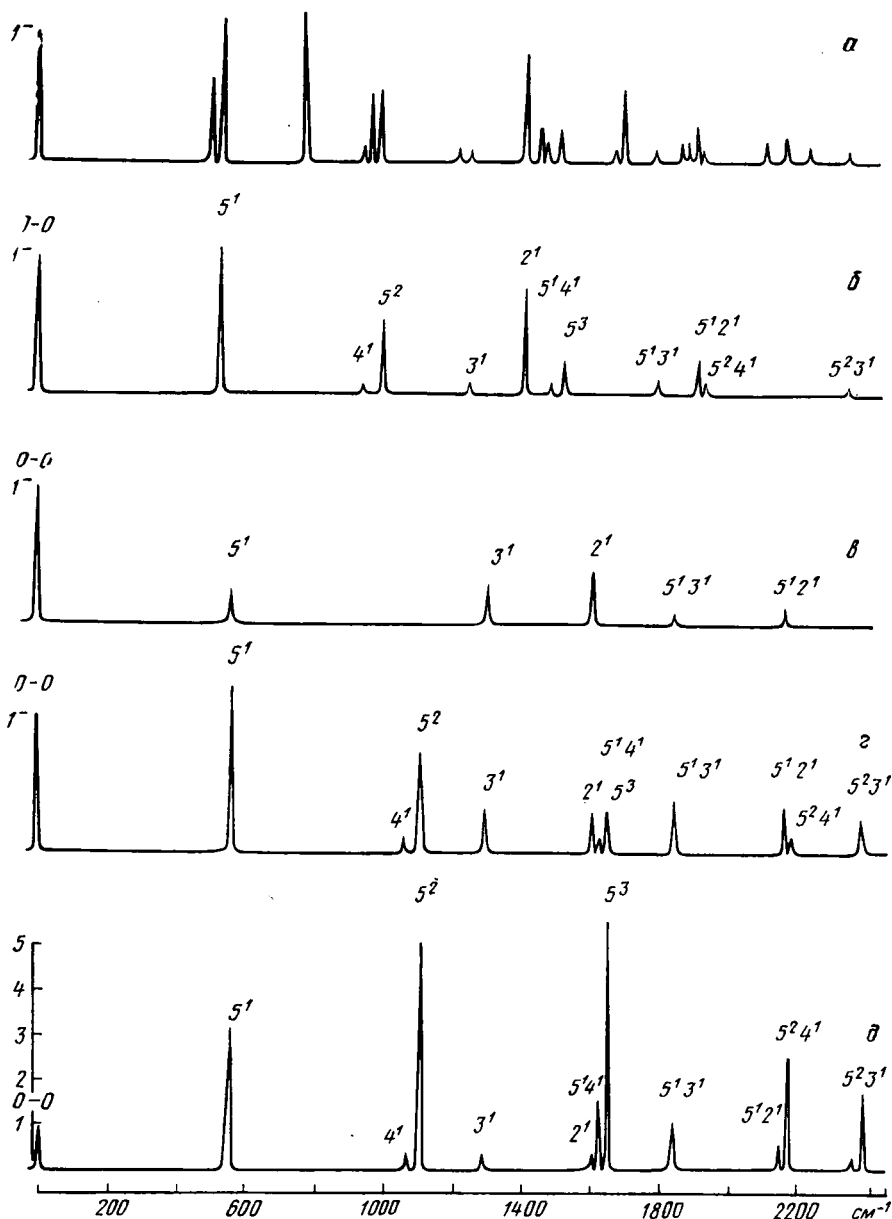
действия (максимальный коэффициент порядка 10⁻⁴) позволяет сделать заключение о несущественности вибронного взаимодействия в молекуле глиоксала и о возможности расчета ее спектра поглощения в приближении Франка — Кондона.

Результаты расчета и экспериментальный спектр приведены на рисунке. Сравнение частот колебаний молекулы глиоксала с положением колебательных компонент в спектре поглощения показало, что в экспериментальном спектре проявляются линии, соответствующие неплоским колебаниям. Это может быть обусловлено либо неплоской конфигурацией молекулы в возбужденном состоянии, либо существенным изменением форм (и частот) неплоских колебаний H₂C₂O₂ при возбуждении. Так как мы рассматриваем плоскую модель молекулы, то для наглядности сопоставления расчетных данных с экспериментальными (рис., а) остановимся на спектре поглощения молекулы H₂C₂O₂, из которого исклю-

Таблица 5

Результаты расчета колебаний молекулы H₂C₂O₂ в основном (ν , см⁻¹)
и возбужденном (ν' , см⁻¹) электронных состояниях

| Номер колебания | Форма колебания | Эксперимент [13] | | Расчет | |
|-----------------|--------------------------------------|------------------|--------|--------|--------|
| | | ν | ν' | ν | ν' |
| Симметрия a_g | | | | | |
| 1 | Q(C—H) | 2844 | 2809 | 2844 | 2808 |
| 2 | Q(C=O), β (CCH), β (OCH) | 1745 | 1391 | 1754 | 1609 |
| 3 | β (OCH), β (CCH) | 1338 | — | 1334 | 1294 |
| 4 | Q(C—C), (CCO), β (CCH) | 1060 | 947 | 1062 | 1071 |
| 5 | (CCO), β (CCH) | 553 | 509 | 553 | 550 |
| a_u | | | | | |
| 6 | ρ (C—H) | 801 | 722 | 800 | 800 |
| 7 | χ (C—C) | 126 | 232 | 127 | 127 |
| b_g | | | | | |
| 8 | ρ (C—H) | 1047 | 735 | 1047 | 1047 |
| b_u | | | | | |
| 9 | Q(C—H) | 2835 | — | 2833 | 2797 |
| 10 | Q(C=O), β (OCH), β (CCH) | 1732 | — | 1741 | 1563 |
| 11 | β (OCH), β (CCH) | 1312 | — | 1309 | 1294 |
| 12 | β (CCH), γ (CCO) | 338 | 380 | 338 | 337 |



Спектр поглощения молекулы глиоксали.

a — эксперимент [15]; *б* — эксперимент [15], без колебательных компонент, соответствующих неплоским колебаниям; *в* — расчет с учетом изменений длин связей молекулы при возбуждении; *г* и *д* — расчет с учетом изменений длин связей и валентных углов (соответственно методы IIa и I).

чены колебательные компоненты, соответствующие неплоским колебаниям (рис., б).

Сопоставление расчетных спектров с экспериментальным показало, что модель молекулы глиоксали, учитывающая изменения только длин (и силовых постоянных) связей, плохо отражает реальную структуру молекулы в возбужденном состоянии, соответствующий расчетный спектр (рис., в) даже качественно не согласуется с экспериментальным. Если учесть изменения валентных углов, то вычисленный спектр существенно изменяется и в целом расчет и эксперимент хорошо согласуются (рис., г).

Аналогичные расчеты были выполнены и для других возможных (полученных в ГАО-

расчете) конфигураций молекулы $H_2C_2O_2$ в возбужденном состоянии (табл. 2). Соответствующие электронно-колебательные спектры плохо согласуются с экспериментальными (рис., д).

Таким образом, результаты расчета спектра поглощения молекулы глиоксали подтверждают правильность выбора модели молекулы в возбужденном состоянии. Это свидетельствует о возможности использования данного метода для определения изменений валентных углов молекулы при электронном возбуждении и в целом выбора модели, адекватно отражающей реальную структуру молекулы в возбужденных электронных состояниях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. И., Савин Ф. А., Грибов Л. А. Программы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. — М.: Наука, 1983.
2. Баранов В. И., Соловьев А. Н. Расчет колебательной структуры спектров поглощения и флуоресценции антрацена. — Ж. физ. химии, 1985, т. 59, с. 1720—1724. — 3. Баранов В. И., Новосадов Б. К. О возможности использования гибридных атомных орбиталей для определения изменения структуры молекул при возбуждении. — ЖПС, 1985, т. 42, с. 430—437. — 4. Березин В. И., Свердлов Мат. Л. Нормальные колебания, геометрия и эффект Душинского в возбужденном состоянии ${}^1B_{3u}$ молекул пиразина — d_0 и $-d_4$. — Л., 1984. Рукопись деп. в ЦНИИ «Электроника» 4.01.84, № P3822—84 деп. — 5. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. — М.: Мир, 1969. — 6. Грибов Л. А., Баранов В. И., Новосадов Б. К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. — М.: Наука, 1984. — 7. Грибов Л. А., Деметьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. — 8. Зеликина Г. Я., Мамченко Т. Б., Мейстер Т. Г. Исследование $\pi\pi^*$ -полос поглощения пиридина, пиразина и пиримидина, растворенных в сжиженных газах. Область 270—185 нм. — Опт. и спектр., 1983, т. 54, с. 85—89. — 9. Ковнер М. А., Потапов С. К. Колебательные и электронные спектры шестичленных ароматических азациклических соединений. — Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1460—1483. — 10. Потов Е. М., Коган Г. А. О соотношениях между длиной, порядком и силовой постоянной связи углерод—углерод. — Теор. и эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 295—304. — 11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. / Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича и др.). — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 12. Bell S. — Mol. Phys., 1979, vol. 37, p. 255—263. — 13. Birss F. W., Brown J. M., Cole R. H. et al. — Can. J. Phys., 1970, vol. 48, p. 1230—1241. — 14. Esherick P., Zinsli P., El-Sayed M. A. — Chem. Phys., 1975, vol. 10, p. 415—432. — 15. Giirnick M., Chaiken J., Benson T., McDonald J. D. — J. Chem. Phys., 1981, vol. 74, p. 99—105. — 16. Heiberg A., Almlöf J. — Chem. Phys. Lett., 1982, vol. 85, p. 542—548. — 17. Jones V. T., Coon J. B. — J. Mol. Spectr., 1969, vol. 31, p. 137—154. — 18. King G. W. — J. Chem. Soc. (London), 1975, p. 5054—5063. — 19. Kleier D. A., Martin R. L., Wadt W. R., Moormaw W. R. — J. Am. Chem. Soc., 1982, vol. 104, p. 60—69. — 20. Kohler B. E., Spiglanin T. A., Hemley R. J., Karplus M. — J. Chem. Phys., 1984, vol. 80, p. 23. — 21. Oelichmann H. J., Bougeard D., Schrader B. — J. Mol. Struct., 1981, vol. 77, p. 149—163. — 22. Mishra P. C., Jug K. — Theor. Chim. Acta, 1982, vol. 61, p. 559—579. — 23. Schweig A., Theil W. — J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 1425—1431. — 24. Warshel A. — In: Modern Theoretical Chem., 1977, vol. 7, ch. 5, p. 132—172. — 25. Zuccarelli O., Raudino A., Buemi G. — Chem. Phys., 1984, vol. 84, p. 209—215.

Статья поступила 2 декабря 1985 г.

SUMMARY

Variations in valence angles of HNO , H_2CO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ and $\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_2$ molecules in passing into first excited singlet state were calculated by previously suggested hybrid atomic orbital technique (HAO). It is shown that IIA-modification of HAO technique is the most optimal one for all molecules. The rule of selection of HAO normalization coefficient signs is formulated. The results of calculations are fully consistent with the experiment and with the data obtained by the others *ab initio* and by means of semiempirical quantum-chemical methods. The accuracy of HAO technique is higher than that of other quantum-chemical methods, it is sufficient to calculate the vibrational structure of electronic spectra. The results of calculating the absorption spectrum of glyoxal molecule are presented as an illustration.