

УДК 539.3

П.В.Ткачев (5 курс, каф. МиПУ),
 А.М.Кривцов, д.ф.-м.н., проф. (каф. теор. мех. СПбГПУ)

КОЛЕБАНИЯ ТРЕХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Диоксид азота (двуокись азота) представляет собой трехатомную молекулу NO_2 , состоящую из атома азота и двух атомов кислорода. Атомы кислорода соединены с атомом азота ковалентными химическими связями, в каждой из которых задействованы по два электрона. Равновесная длина связи NO составляет 1.19 \AA . Валентный угол (угол между валентными связями) равен 134° , его отклонение от 180° обусловлено наличием неспаренного электрона у атома азота [1]. Свободное электронное облако перетекает с одной связи NO на другую, являясь причиной изогнутости молекулы [2]. Энергия связи NO , то есть работа, которую необходимо потратить для ее разрыва, имеет величину 112 ккал/моль [1]. Также энергию связи называют энергией диссоциации, так как при ее превышении происходит диссоциация (разрушение) связи.

Рассмотрим двумерную модель молекулы. Атомы моделируются точечными массами, где m_N – масса атома азота, m_O – масса атома кислорода. В положении равновесия конфигурация представляет собой равнобедренный треугольник. Обозначим: a_{NO} – равновесное расстояние между атомами азота и кислорода, a_{OO} – равновесное расстояние между атомами кислорода.

Проведем из центра масс системы радиус–векторы в точечные массы. Обозначим: \underline{R}_N – радиус–вектор атома азота, а \underline{R}_{O_1} и \underline{R}_{O_2} – радиус–векторы атомов кислорода. Пусть \underline{F}_{O_1N} , \underline{F}_{NO_1} , \underline{F}_{O_2N} , \underline{F}_{NO_2} , $\underline{F}_{O_1O_2}$, $\underline{F}_{O_2O_1}$ – векторы сил взаимодействия атомов в молекуле. Тогда система уравнений движения имеет вид:

$$\begin{cases} m_O \ddot{\underline{R}}_{O_1} = \underline{F}_{O_1N} + \underline{F}_{O_1O_2}, \\ m_N \ddot{\underline{R}}_N = \underline{F}_{NO_1} + \underline{F}_{NO_2}, \\ m_O \ddot{\underline{R}}_{O_2} = \underline{F}_{O_2N} + \underline{F}_{O_2O_1}. \end{cases} \quad (1)$$

Будем считать, что между атомами в молекуле действуют силы одной природы, они парные и центральные. Тем самым мы вводим в рассмотрение фиктивную химическую связь между атомами кислорода. Взаимодействие между атомами в системе будем описывать при помощи потенциала Морзе $\Pi(r) = D[e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)}]$, где D – энергия связи, a – равновесное расстояние между атомами, α – параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы. Тогда сила взаимодействия \underline{F}_{O_1N} вычисляется по формуле:

$$\underline{F}_{O_1N} = -\Pi'(R_{O_1N}) \underline{R}_{O_1N} / R_{O_1N}; \quad \underline{R}_{O_1N} = \underline{R}_{O_1} - \underline{R}_N, \quad R_{O_1N} = |\underline{R}_{O_1N}|,$$

где штрихом обозначена производная потенциала взаимодействия по расстоянию между атомами. Остальные силы взаимодействия вычисляются по аналогии. Данная модель не вполне адекватна химической модели, в которой нет химической связи между атомами кислорода, однако она наиболее простая из возможных, и поэтому была выбрана в качестве первого приближения.

Значения параметров молекулы диоксида азота взяты из монографий Б.В. Некрасова [1] и Г. Реми [2]. Для полноты модели не хватает значений еще трех параметров: энергии

диссоциации фиктивной связи ОО и параметров α (характеризующих ширину потенциальной ямы) для связей ОО и NO. В силу того, что валентный угол велик, энергия фиктивной связи ОО должна быть в несколько раз меньше энергии связи NO. Примем для определенности, что $D_{OO} = 0.2D_{NO}$. Для определения оставшихся параметров обратимся к экспериментальным данным [3], согласно которым частоты симметричных колебаний $\omega_s^1 = 1318 \text{ см}^{-1} = 6.00 \cdot 10^{-3}$, $\omega_s^2 = 750 \text{ см}^{-1} = 3.42 \cdot 10^{-3}$; частота антисимметричных колебаний $\omega_{as} = 1618 \text{ см}^{-1} = 7.37 \cdot 10^{-3}$. Здесь и далее, если размерность величин не указана, используются относительные атомные единицы Хартри.

Используем собственные частоты колебаний молекулы для нахождения жесткостей связей. Для этого линеаризуем систему (1) в окрестности положения равновесия при отсутствии внешних электромагнитных сил. При использовании одной из пар частот получается отрицательная жесткость. Это говорит о том, что данная модель не вполне адекватна. Такой результат получен вследствие гипотезы о равности природы взаимодействия между атомами в молекуле. Это подтверждается тем, при подстановке экспериментальных частот в выражения, полученные М.В. Волькенштейном [4], появление отрицательных жесткостей не наблюдается. Отметим, что в работе [4] рассматривались только малые колебания молекулы, и для учета валентного угла использовалась угловая пружина.

Согласно данным расчетам можно сделать вывод, что угловая пружина лучше описывает колебания валентного угла, чем линейная. Это говорит о том, что в данной задаче важен учет моментного взаимодействия между атомами молекулы. Однако распространение моментного взаимодействия на полный нелинейный случай, требуемый для исследования диссоциации, весьма затруднительно, поэтому в данной работе мы останемся в рамках чисто силового взаимодействия, а для расчетов будем использовать только пару частот, позволяющую получить положительные жесткости. Используя связь параметра α с жесткостью межатомной связи, получим значения недостающих параметров системы (см. табл. 1).

Таким образом, введение фиктивной связи ОО позволяет учесть валентный угол, но приводит к противоречивым данным при нахождении жесткостей по экспериментально известным частотам. Эта проблема разрешается, если использовать угловую пружину вместо линейной. Но в этом случае при разрыве обеих связей NO модель не опишет образование молекулы кислорода. Поэтому для полной адекватности необходимо использовать обе пружины. При этом угловая пружина должна иметь три положения равновесия: при валентном угле, при нулевом угле, при угле большем, чем валентный на π , а линейная в положении равновесия молекулы должна находиться в области за критическим расстоянием.

Таблица 1. Полный набор расчетных параметров молекулы NO₂

Параметр	Символ	Значение (ед. Хартри)	Значение (СИ)
Масса атома азота	m_N	25529	$2.325 \cdot 10^{-26}$ кг
Масса атома кислорода	m_O	29176	$2.657 \cdot 10^{-26}$ кг
Равновесное расстояние связи NO	a_{NO}	2.249	$1.190 \cdot 10^{-10}$ м
Энергия диссоциации связи NO	D_{NO}	0.1790	$7.781 \cdot 10^{-19}$ Дж
Параметр α для связи NO	α_{NO}	1.122	$2.326 \cdot 10^{10}$ м ⁻¹
Равновесное расстояние между атомами кислорода	a_{OO}	4.138	$2.190 \cdot 10^{-10}$ м
Энергия диссоциации связи OO	D_{OO}	0.0358	$1.556 \cdot 10^{-19}$ Дж
Параметр α для связи OO	α_{OO}	1.592	$3.286 \cdot 10^{10}$ м ⁻¹

Авторы благодарны А.Л. Фрадкову за предложенную задачу и полезные обсуждения. Данная работа выполнена при поддержке Программы 19 Президиума РАН, проект 1.4.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т.1. М.: Химия. 1973. 656 с.
2. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. М.: Изд. иностранной литературы. М. 1963. 920 с.
3. Shimanouchi, T., Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume II, O. Phys. Chem. Ref. Data, 1972, 6, 3, 993–1102.
4. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.–Л.: Изд. АН СССР. 1955. 639 с.