

ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ МОЛЕКУЛИ SO₂ НА ПРОЯВ ДЕВІАЦІЇ S–O–ЗВ'ЯЗКУ

В.А. ОХРИМЕНКО, О.О. ЮШКО

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 6, Київ 03127; e-mail: bao@univ.kiev.ua)

УДК 533.194
© 2012

Вивчено вплив попередньої деформації молекули за рахунок зміщення одного з атомів кисню з положення рівноваги на прояв явища девіації. Помічено, що деформація молекули за рахунок зміщення одного з атомів кисню при незмінному положенні атома сірки, супроводжується зміною рівноважного положення іншого атома кисню. Збільшення довжини одного із відрізків O–S супроводжується зменшенням кута між відрізками O–S.

Явище девіації хімічного зв'язку полягає в тому, що напрямок зв'язку між тими атомами багатоатомної молекули, які, зазвичай, вважаються хімічно зв'язаними, в загальному випадку не збігається із напрямком прямої лінії, яка з'єднує ядра цих атомів. Наприклад, для молекули H₂O в рідкому стані напрямок хімічного зв'язку O–H відхиляється від напрямку відрізка прямої O–H на кут 7,5° [1]. Кут між вказаними двома напрямками названо кутом девіації, а для самого явища запропоновано термін “девіація хімічного зв'язку”.

Оскільки між двома вказаними напрямками існує помітна розбіжність, необхідно визначити зміст терміну “напрямок хімічного зв'язку”, що характеризує зв'язок певного атома із багатоатомною молекулою. У подальшому будемо розуміти під напрямком хімічного зв'язку такий напрямок, який відповідає максимальному градієнту потенціальної енергії, що характеризує зміщення виділеного атома молекули з положення рівноваги.

Явище девіації хімічного зв'язку спостерігається як для вільних молекул, так і в конденсованому середовищі. З огляду на це, відомий факт викривлення водневих зв'язків між молекулами води в конденса-

ваному стані можна розглядати як частинний випадок більш загального явища – явища девіації хімічного зв'язку. Подальші дослідження в цій галузі виявили наявність девіації хімічного зв'язку у молекул, що належать як до групи симетрії C_{2v}, так і до групи симетрії C_{3v}. Відповідні посилання можна знайти в роботі [2], в якій досліджено явище девіації недеформованої молекули SO₂ як в гармонічному наближенні, так і з урахуванням ангармонізму нормальних коливань. Для недеформованої молекули SO₂ було виявлено певні особливості прояву явища девіації в порівнянні із гідридами атомів шостої групи таблиці Менделєєва, що стимулювало подальше вивчення силового поля цієї молекули.

Як показано в роботі [3], додаткову інформацію про силове поле молекули можна одержати при вивченні впливу деформації молекули на прояви явища девіації.

У даній роботі попередня деформація молекули здійснюється за рахунок зміщення в площині молекули лівого атома кисню (див. рисунок). Вектор зміщення можна представити у вигляді

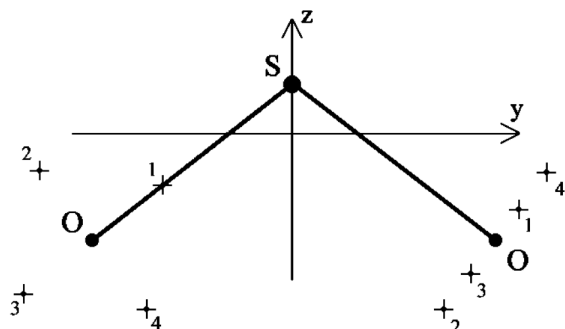
$$\tilde{\nu}_L(\psi_i) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & y(\psi_i) & z(\psi_i) & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

де $y(\psi_i) = r_d \sin(\psi_i)$, $z(\psi_i) = r_d \cos(\psi_i)$, r_d – множник, який визначає величину зміщення лівого атома кисню з положення рівноваги. Кут ψ_i задає напрямок зміщення лівого атома кисню при попередній деформації молекули. Кількість компонент вектора $\nu_L(\psi_i)$ відповідає порядку силової матриці.

Дослідження петлі девіації деформованої молекули SO₂ показали, що напрямок на максимум петлі девіації є досить чутливим параметром, який реагує як на напрямок, так і на величину зсуву лівого атома

Т а б л и ц я

| Положення лівого атома кисню деформованої молекули (див. рисунок) | Кут девіації Δ_d для двох значень множника r_d | | Зміщення положення рівноваги правого атома кисню (див. рисунок) |
|---|---|-------------------------|---|
| | $\Delta_d(r_d = 0,01)$ | $\Delta_d(r_d = 0,005)$ | |
| 1 | 2,142 | 1,642 | $r_d/5$ |
| 2 | -4,158 | -1,508 | $-r_d$ |
| 3 | -0,008 | 0,542 | $-r_d/5$ |
| 4 | 6,092 | 3,592 | r_d |



Розташування атомів молекули SO₂ відносно осей системи координат. Знаком “+” з відповідними числами поруч позначені послідовні розташування лівого атома кисню, що вказують на характер деформацій молекули в газоподібному стані, та відповідні нові положення рівноваги правого атома кисню. Зміщенню лівого атома кисню, яке позначено номером “1”, відповідає нове положення рівноваги правого атома кисню з таким самим номером

кисню, за рахунок чого і здійснюється деформація молекули. Зміст терміну “петля девіації” розкритий в роботах [1–3].

Помічено, що деформація молекули за рахунок зміщення лівого атома кисню при незмінному положенні атома сірки супроводжується не лише зміною кута девіації, а й зміною рівноважного положення правого атома кисню (див. рисунок). Зсуви лівого атома кисню, які позначено номерами “2” та “4”, досліджено з метою контролю обчислень. В цих випадках зсуви рівноважного положення правого атома мають відповідати простому повороту молекули.

Виявлено, що збільшення (зменшення) довжини лівого відрізка O–S супроводжується зменшенням (збільшенням) кута між відрізками O–S, довжина правого відрізка O–S при цьому практично не змінюється. Ці результати корелюють із висловленим в [2] припущенням про вплив внутрішніх електронів атомів кисню і сірки на характер силового поля, в якому перебуває кожен атом молекули.

Основні результати досліджень зведені в таблицю.

1. Б.А. Охріменко, Г.І. Гайдідей, УФЖ **48**, 739 (2003).
2. Б.А. Охріменко, О.А. Юшко, Опт. спектр. **2**, 211 (2011).
3. О.В. Матяш, Б.А. Охріменко, УФЖ **54**, 1167 (2009).
Одержано 07.06.11

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЫ SO₂ НА ПРОЯВЛЕНИЕ ДЕВИАЦИИ S–O СВЯЗИ

Б.А. Охрименко, О.А. Юшко

Р е з ю м е

Изучено влияние предварительной деформации молекулы за счет смещения одного из атомов кислорода из положения равновесия на проявление явления девииации. Замечено, что деформация молекулы за счет смещения одного из атомов кислорода при неизменном положении атома серы, сопровождается изменением равновесного положения другого атома кислорода. Увеличение длины одного из отрезков O–S сопровождается уменьшением угла между отрезками O–S.

INFLUENCE OF SO₂ MOLECULE DEFORMATION ON THE MANIFESTATION OF S–O BOND DEVIATION

B.A. Okhrimenko, O.O. Yushko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics
(6, Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03127, Ukraine;
e-mail: bao@univ.kiev.ua)

S u m m a r y

The influence of a preliminary deformation of SO₂ molecule by shifting either of the oxygen atoms from its equilibrium position on the manifestation of S–O bond deviation has been studied. The indicated deformation at a fixed position of the sulfur atom is shown to be accompanied by a variation in the equilibrium position of the other oxygen atom. The increase in the distance between the sulfur atom and either of oxygen ones gives rise to a reduction of the O–S–O angle.