

МЕХАНИКА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

М. А. Ельяшевич

§ 1. ТЕОРИЯ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ЕЁ ЗНАЧЕНИЕ

Теория колебаний многоатомных молекул является одним из основных разделов теории молекул. В колебаниях ярко отражаются как геометрическая структура молекулы, так и взаимодействия атомов, образующих молекулу. Колебательная энергия молекул играет значительную роль в химической кинетике. Наиболее непосредственным образом колебания проявляются в колебательных спектрах — инфракрасных и рамановских. Именно эти спектры служат главным источником сведений о колебаниях молекул. Поэтому основная часть теории колебаний многоатомных молекул — это теория колебательных спектров.

Теория колебательных спектров позволяет, исходя из данных опытного исследования рамановских и инфракрасных спектров, находить физические параметры, характеризующие строение молекул. Экспериментальное изучение колебательных спектров даёт совокупности численных параметров двух типов: во-первых, значения частот колебаний и, во-вторых, значения интенсивностей и поляризаций для наблюдаемых спектральных линий. Значения частот позволяют вычислять термодинамические функции — теплоёмкость, энтропию и другие — для совокупности молекул данного рода. Однако, наиболее существенным является получение, пользуясь экспериментальными значениями частот колебаний, механических параметров молекул — постоянных в выражении для потенциальной энергии («силовых постоянных»), определяющих свойства молекулы как сложной механической системы, состоящей из атомов. Пользуясь экспериментальными данными для интенсивностей и поляризаций, можно находить электрооптические параметры молекул — дипольные моменты и поляризуемости и их производные по изменениям межатомных расстояний в молекуле. Механические и электрооптические параметры определяются свойствами электронной оболочки молекулы и дают важную характеристику последней. Так как их точный квантово-механический расчёт для многоатомной молекулы практически невозможен, то нахождение этих параметров из экспериментальных

данных, на основе применения теории колебательных спектров, имеет весьма существенное значение для теории молекул вообще. Получив для изучаемой молекулы совокупность механических и электрооптических параметров, можно сделать ряд физических выводов об её строении.

Теория колебательных спектров имеет и существенное практическое значение. Прежде всего она важна для структурного анализа. Установление структуры конкретных сложных молекул — одна из основных задач современной химии. Полноценное применение колебательных спектров для решения этой задачи возможно только на основе хорошо разработанной теории. Интерпретируя колебательные спектры при помощи такой теории, возможно определять структурные особенности данной молекулы как целого и свойства отдельных связей. Отметим, что вопрос о наличии в молекуле тех или иных связей с определёнными свойствами является часто решающим и при оценке свойств молекулы как целого. Второе, особенно важное применение теории колебательных спектров — молекулярный спектральный анализ, качественный и количественный. Теория здесь необходима, в первую очередь, для выделения характерных признаков различных групп атомов и отдельных связей, например, групп CH_3 и CH_2 , связей $\text{C}-\text{J}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{F}$ и двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в различных органических молекулах. Не менее существенна и возможность, применяя детально разработанную теорию, предсказывать спектры различных соединений. В принципе можно с достаточной точностью предсказывать колебательные спектры веществ, которые ещё не выделены химически, например, изомеров высших углеводородов — нонана, декана и т. п., анализ смесей которых является одной из многочисленных задач, выдвигаемых практикой. Для количественного молекулярного спектрального анализа важно знать закономерности, которым подчиняются интенсивности и поляризации в колебательных спектрах.

В настоящее время разработка теории колебательных спектров многоатомных молекул представляет весьма актуальную проблему. Самой существенной частью этой теории является теория основных колебаний многоатомных молекул. С одной стороны, из экспериментальных данных об основных колебаниях наиболее непосредственно получают механические и электрооптические параметры молекул. С другой стороны, в рамановских спектрах, дающих наиболее богатый и доступный для интерпретации опытный материал, проявляются со значительной интенсивностью именно основные колебания, а обертоны слабы*). При конкретных расчётах в первую очередь должна

*) В инфракрасных спектрах основные частоты также интенсивнее обертонов, однако, лежат в более далёкой инфракрасной области, что затрудняет получение экспериментальных данных. Следует, однако, иметь в виду, что для интерпретации обертонов необходимо знание свойств именно основных колебаний.

решаться механическая задача определения частот основных колебаний. Для решения электрооптической задачи — нахождения их интенсивностей и поляризаций — необходимы данные о форме колебаний, получаемые в результате решения механической задачи. Именно задача расчёта частот основных колебаний является центральной проблемой теории колебаний многоатомных молекул. Так как основные колебания можно приближённо считать гармоническими, то это есть задача о малых колебаниях системы частиц — атомов, составляющих молекулу.

Методы расчёта свойств основных колебаний многоатомных молекул подробно изложены в монографии автора «Решение основных задач теории колебательных спектров многоатомных молекул»¹. Настоящий обзор посвящён механической задаче расчёта частот основных колебаний многоатомных молекул. Вопросам электрооптики колебаний — расчёту интенсивностей и поляризаций — посвящён обзор М. В. Волькенштейна².

§ 2. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАЗРЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Задачи механики колебаний многоатомных молекул, как вообще задачи теории многоатомных молекул, являются весьма сложными. В принципе все задачи теории молекул могут быть решены по методам квантовой механики. При этом молекула рассматривается как реальная физическая система, состоящая из определённого числа ядер и электронов. В волновом уравнении молекулы можно приближённо разделить переменные, описывающие электронное, колебательное и вращательное движение, и произвести квантование системы. Квантование даёт уровни энергии — стационарные состояния молекулы. Интересующие нас колебательные уровни получаются при решении задачи о движении ядер, принимая во внимание, что ядра движутся медленно по сравнению с электронами. Роль потенциальной энергии для колебаний играет усреднённая по движению электронов энергия молекулы при неподвижных ядрах

$$\overline{E(\xi, r)} = V(r),$$

где ξ — совокупность электронных координат, а r — совокупность координат, описывающих относительные положения ядер. Для равновесной конфигурации молекулы функция $V(r)$ имеет минимум

$$V_{\min} = V(r_0), \quad (2,1)$$

где через r_0 обозначены значения относительных координат ядер для равновесной конфигурации.

Для двухатомной молекулы (r — расстояние между ядрами молекулы) $V(r)$ имеет хорошо известный вид, изображённый на рис. 1

(«кривая потенциальной энергии»). Представляя r в виде

$$r = r_0 + x, \quad (2,2)$$

где $x = r - r_0$ — колебательная координата, и разлагая $V(r) = V(r_0 + x)$ в ряд вблизи $r = r_0$, мы имеем

$$V(r_0 + x) = V(r_0) + \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{6} lx^3 + \frac{1}{24} mx^4 + \dots \quad (2,3)$$

Ограничиваясь только квадратичным членом, мы получаем потенциальную энергию малых гармонических колебаний в виде

$$U(x) = \frac{1}{2} kx^2, \quad (2,4)$$

где силовая постоянная — постоянная квазиупругой силы

$$k = \left(\frac{d^2 V}{dr^2} \right)_{r=r_0} = \frac{d^2 U}{dx^2}. \quad (2,5)$$

Последующие члены в разложении (2,3) определяют ангармоничность колебаний.

Аналогично для общего случая многоатомной молекулы с n -колебательными степенями свободы получаем для малых колебаний потенциальную энергию в виде

$$U(x) = U(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{2} \sum k_{ij} x_i x_j, \quad (2,6)$$

где $x_i (i=1, 2, \dots, n)$ — колебательные координаты, характеризующие отклонение мгновенной конфигурации ядер от равновесной и обращающиеся в нуль для самой равновесной конфигурации. Силовые постоянные

$$k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2,7)$$

определяются видом функции $V(r) =$

$= \bar{E}(\xi, r)$. Однако, даже для про-

стейшей молекулы водорода H_2 точный расчёт кривой потенциальной энергии представляет собой весьма трудную математическую задачу, а для более сложных случаев вообще практически невыполним, т. е. практически нельзя вычислить, применяя последовательные квантово-механические методы, силовые постоянные молекул.

Аналогичное положение мы имеем и при расчёте других физических и химических свойств молекул. Главное значение квантовой теории для учения о строении молекул состоит в том, что она даёт

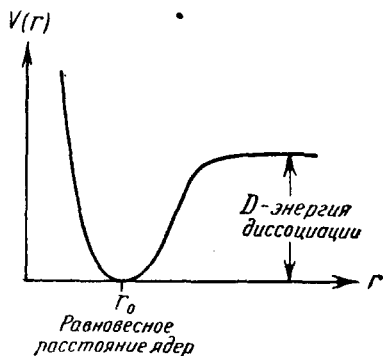


Рис. 1. Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы.

основные физические представления о молекулах и позволяет понять сущность основных закономерностей, связывающих различные свойства молекул, в частности, позволяет объяснить происхождение механических и электрооптических свойств молекул. В настоящее время нельзя рассчитывать на то, что существующий сейчас разрыв между основами теории и всей совокупностью конкретных опытных физических и химических данных о свойствах молекул может быть уничтожен путём применения строгих квантово-механических методов. Вместе с тем, задачей теории молекул является не только разработка её общих вопросов, но и доведение её до получения конкретных результатов для сложных молекул, до фактической интерпретации экспериментального материала и полного его физического осмысливания, что имеет большое значение как теоретическое, так и практическое. Эта задача — задача действительных расчётов свойств молекул — может быть разрешена и должна разрешаться на основе правильно разработанных упрощённых методов. При их построении следует учитывать ряд весьма существенных моментов.

Во-первых, рационально получать из теории лишь соотношения между величинами, характеризующими молекулу, а численные значения постоянных, входящих в теоретические формулы, определять эмпирически, из опыта. Таким образом, следует применять полуэмпирические методы. Именно такая полуэмпирическая постановка задачи лежит в основе самого подхода к теории колебаний молекул — механические и электрооптические параметры находятся из экспериментальных данных, базируясь на теории, дающей **основные** зависимости между наблюдаемыми величинами и параметрами молекулы (см. § 1).

Во-вторых, применение полуэмпирических методов в качестве основных должно включать в себя учёт всех тех закономерностей, которые найдены путём изучения молекул разнообразными физическими и химическими методами как систем со своими специфическими особенностями. Физическими и химическими исследованиями установлена определённая структура молекул. Молекулы содержат некоторые структурные элементы, свойства которых сохраняются при переходе от одной сложной системы к другой. Опыт показывает, что для ряда свойств характеризующие их величины могут быть приближённо получены для полной системы, как суммы соответствующих величин для структурных элементов. Эта идея аддитивности является вообще одной из руководящих при изучении строения вещества. В качестве важнейших структурных элементов молекул современная химия выделяет отдельные валентные химические связи и отдельные группы атомов в молекуле. Валентная схема химии указывает путь построения методов расчёта, исходя из аддитивности свойств валентных связей и групп атомов. Таким образом, следует применять методы, основываю-

щиеся на валентной схеме химии. В случае расчёта частот колебаний молекул это приводит прежде всего к естественному выбору координат. Такими естественными «валентно-силовыми» координатами для большинства случаев являются изменения длин связей и изменения величин валентных углов. Соответственно этому вводимые в теории силовые постоянные (находимые в дальнейшем полуэмпирическим путём) определяют свойства отдельных связей и взаимное влияние связей — силы, возникающие при изменении длин связей и величин валентных углов.

В-третьих, очень существенной особенностью структуры молекул, установленной в частности обширными стереохимическими исследованиями, является наличие у молекул определённых свойств симметрии. Их учёт позволяет значительно упростить разрешение задач теории молекул, если свойства симметрии принимать во внимание при самом построении методов расчёта. Таким образом, следует применять методы, учитывающие свойства симметрии. Это особенно существенно в теориях колебаний многоатомных молекул. Для молекул с большим числом колебательных степеней свободы учёт свойства симметрии сразу же значительно упрощает все расчёты — решение одной задачи для большого числа степеней свободы сводится к решению ряда задач для меньшего числа степеней свободы каждая.

В-четвёртых как в теории, исходящей из идеи аддитивности, так и при учёте свойств симметрии, необходим правильный выбор применяемых приближений. Расчёты всегда носят приближённый характер. Только, когда мы исходим из физически разумного приближения, получающиеся результаты будут иметь смысл и, вместе с тем, возможно путём последовательных приближений получать численные характеристики свойств молекул с достаточной точностью. В частности, выделение валентных связей в качестве структурных элементов определяет для обширного круга задач подобное физически разумное приближение, которое берётся в качестве нулевого. В этих случаях взаимодействия связей, дающие отклонения от аддитивности, учитываются в следующих приближениях. Вообще, успешный расчёт свойств многоатомных молекул возможен только на основе построения приближённых методов и притом правильным образом. Таким образом, следует применять приближённые методы, правильно выбирая нулевое приближение и строя, исходя из него, следующие приближения. При рассмотрении колебаний молекул уже само выделение колебательного движения, как независимого от движения электронного (а также вращательного), есть результат физически обоснованного приближения. Дальнейшее приближение состоит в рассмотрении колебаний согласно (2,6) как чисто гармонических. При самом решении механической задачи применение методов, исходящих из аддитивности свойств связей, приводит к вполне определённому нулевому приближению — к валентно-си-

ловой модели; согласно этой модели ограничиваются силовыми постоянными, характеризующими независимые изменения длин отдельных связей и величин отдельных валентных углов. Совершенно необходимо правильно оценивать пределы применимости подобного приближения; как правило, оно является совершенно недостаточным. Метод расчёта должен строиться так, чтобы легко осуществлялся и переход к следующим приближениям.

Наконец, в-пятых, необходимо особо подчеркнуть, что ввиду большой сложности задач теории молекул и трудности доведения их до получения конкретных численных результатов, для практического разрешения поставленных задач весьма существенно разработать общие схемы расчётов, возможно упростить и стандартизировать применяемую методику и самую технику расчётов. Только при этих условиях теория будет практически применимой не только в отдельных частных случаях, но и для расчёта свойств обширных классов химических соединений. Таким образом, разработка методов расчёта должна доводиться до получения вполне конкретной и стандартизированной расчётной техники. Для разрешения задачи возможно полной интерпретации имеющегося экспериментального материала по рамановским и инфракрасным спектрам это имеет решающее значение. Так же, как и в отношении свойств симметрии, особенно важная роль данного условия именно для теории колебаний многоатомных молекул связана с большим числом колебательных степеней свободы. Даже при учёте свойств симметрии задача всё ещё достаточно сложна и её дальнейшее упрощение является совершенно необходимым для конкретных расчётов колебательных спектров сложных молекул. Только на основе применения подобной расчётной техники Б. И. Степанову и автору удалось рассчитать колебания таких молекул, как пропан, бутан, пентан, тетраметилметан и другие.

§ 3. ПРИМЕНЕНИЕ КЛАССИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О МЕХАНИКЕ КОЛЕБАНИЙ

Наряду с выполнением перечисленных в § 2 общих требований к методам расчёта, чрезвычайно важное значение для решения задачи о механике колебаний многоатомных молекул имеет возможность расчёта частот основных колебаний классическими методами. Эта возможность связана с большой массой ядер по сравнению с массой электронов (благодаря чему отделяется колебательное движение от электронного) и с соответствием между квантовой и классической задачей.

Волновое уравнение для гармонического осциллятора при одной степени свободы, как известно, имеет вид

$$[T(x) + U(x)]\phi_v(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \phi_v(x) = E_v \phi_v(x), \quad (3,1)$$

где оператор кинетической энергии $T(x) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ содержит постоянную Планка $\hbar$ и массу осциллятора μ (для двухатомной молекулы — приведённую массу $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, где m_1 и m_2 — массы ядер), а потенциальная энергия $U(x) = \frac{1}{2} kx^2$ согласно (2,4). Решение уравнения (3,1) даёт уровни энергии

$$E_v = \hbar\nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (v = 0, 1, 2, \dots), \quad (3,2)$$

где постоянная

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (3,3)$$

Каждый уровень, соответствующий колебательному квантовому числу v , описывается собственной функцией ψ_v . В испускании и поглощении возможны лишь переходы с изменением квантового числа v на ± 1 ($v = 1 \leftrightarrow v = 0$, $v = 2 \leftrightarrow v = 1$ и т. д.), дающие частоту ν , определяемую формулой (3,3). Эти частоты совпадают с классической частотой колебания гармонического осциллятора с энергией

$$H = T(x) + U(x) = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} kx^2, \quad (3,4)$$

где $T(x)$ — кинетическая энергия, соответствующая оператору $T(x)$ (3,1), а $p = \mu \dot{x}$ — импульс, сопряжённый с координатой x и соответствующий оператору $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$. Таким образом, имеется полная аналогия квантово-механической задачи (3,1), с одной стороны, и классической задачи с энергией (3,4), с другой стороны, и получается совпадение частот, находимых путём квантово-механического и классического расчётов. Эта аналогия сохраняется и для случая малых колебаний системы с n степенями свободы и потенциальной энергией (2,6).

Решение квантово-механической задачи даёт те же n частот нормальных колебаний (основных частот), что и решение соответствующей классической задачи, так как при введении нормальных координат для каждой степени свободы получается волновое уравнение типа (3,1) и соответствующая классическая задача с энергией типа (3,4), где только вместо координаты x входит нормальная координата Q_s s -того нормального колебания⁸.

Следует подчеркнуть, что полная аналогия уравнений и совпадение решений квантово-механической и классической задачи расчёта частот колебаний имеет место лишь для основных колебаний. Трактовка вопроса об обертонах уже различается существенным образом. Это

связано с различием уравнений. Классические уравнения движения — обыкновенные дифференциальные уравнения и введение ангармоничности, т. е. введение, помимо (2,4), следующих членов (кубического и более высоких) разложения (2,3), что и приводит к появлению обертонов, означает переход от линейных уравнений к нелинейным. Волновое уравнение — уравнение в частных производных, остающееся линейным и при появлении ангармоничности, влияние которой сводится к изменению его собственных значений (смещению уровней) и его собственных функций (благодаря чему появляются переходы, связанные с изменением колебательного квантового числа больше, чем на единицу, т. е. обертоны)*).

Обертоны следует уже рассматривать по квантово-механическим методам. Могут быть также применены полуклассические методы. В дальнейшем мы ограничиваемся рассмотрением только основных колебаний и поэтому применяем для расчёта частот колебаний исключительно чисто классические методы.

§ 4. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим в общих чертах состояние теории колебаний молекул с точки зрения решения её важнейшей проблемы — механической задачи расчёта основных колебаний.

Проблема механики колебаний охватывает ряд расчётных задач: составление вековых уравнений, дающих связь между частотами колебаний и силовыми постоянными, получение численных значений этих постоянных из опытных данных о частотах колебаний и, обратно, определение с их помощью частот колебаний, нахождение нормальных координат и соответствующей формы колебаний. С решением перечисленных задач тесно связан также вопрос об интерпретации колебательных спектров конкретных молекул и о выделении характеристических частот, свидетельствующих о наличии в молекулах определённых структурных элементов.

Расчёту частот и интерпретации колебательных спектров, рамановских и инфракрасных, конкретных многоатомных молекул посвящено очень большое число работ, в частности работы Деннисона, Розенталя, Вильсона, Сезерленда, Мекке, Кольрауша, Маннебака, Та-Ю-Бу. Обзор результатов, полученных в работах этих авторов и их сотрудников и в многочисленных других работах, можно найти в книгах Кольрауша⁴ и Хиббена⁵ и в обзорах Деннисона⁶ и Глоклера⁷.

В настоящее время систематизирован очень большой экспериментальный материал, относящийся к разнообразным типам молекул.

*) Более полная аналогия получается между решением квантово-механической задачи о колебаниях системы частиц и решением классической задачи о колебаниях пластин. В обоих случаях мы имеем дифференциальные уравнения в частных производных с краевыми условиями.

Интерпретировано значительное число колебательных спектров, установлены характеристические частоты различных структурных групп и связей в молекулах, найдены определённые закономерности в спектрах гомологических рядов соединений. Сделан ряд эмпирических выводов о свойствах отдельных связей, в ряде случаев исследована связь частот колебаний с наличием электронного резонанса. В основном работа по теоретическому осмысливанию опытных данных до сих пор сводилась к систематизации накопленного материала, к эмпирическим выводам из него и к достаточно грубым расчётам частот колебаний, не дававшим правильного представления о действительных силах взаимодействия в молекулах и часто приводившим к ошибочной интерпретации спектров. Это было связано с очень существенными недостатками применяемых методов расчёта.

Методы расчёта частот колебаний обычно весьма громоздки и вместе с тем для каждой молекулы применяется свой особый метод, выработанный для данного частного случая. Колебательные координаты x [см. (2,6)] вводятся самыми разнообразными способами, нередко совершенно нерационально и искусственно. Примером могут служить выводы формул для частот колебаний тетраэдрических молекул типов XY_4 , XY_3Z , XY_2Z_2 (примеры CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2), произведённые Розенталь⁸, и молекулы типа $X(XY_3)_4$ (пример тетраметилметан $C(CH_3)_4$), выполненный Сильвером⁹. Для решения задачи о нормальных колебаниях часто применяют стандартный метод составления выражения для кинетической энергии в прямоугольных координатах с последующим учётом условия равенства нулю момента количества движения при колебаниях, для отделения колебания от вращения молекулы как целого. При этом уже в случае трёхатомной молекулы необходимы сложные выкладки (Кросс и Ван-Флек¹⁰, Сэлант и Розенталь¹¹). Учёт свойств симметрии производится различным образом и на различных стадиях расчёта. Например, Розенталь и Фоге¹² для тетраэдрических молекул типа XY_3Z сразу выписывает выражение для кинетической энергии с учётом симметрии, что затрудняет сравнение получающихся соотношений с соотношениями для молекул типов XY_4 и XY_2Z_2 , обладающих иной симметрией. Часто вводят для учёта симметрии координаты симметрии, являющиеся линейными комбинациями прямоугольных координат, благодаря чему получаются сложные и не наглядные выражения (например, в работах Сильвера⁹ для молекул типа $X(XY_3)_4$ и Саксена¹³ для циклопропана C_3H_6).

Со сложностью применяемых методов расчёта и их специфичностью для рассматриваемых молекул связано и широкое использование упрощённых силовых моделей. Для многоатомной молекулы число частот нормальных колебаний всегда меньше полного числа силовых постоянных. Например, молекула метана CH_4 имеет 4 основные частоты колебаний при 5 силовых постоянных, молекула типа этана

C_2H_6 — 11 частот при 21 силовой постоянной*). Возможны два пути определения постоянных — либо рассматривать только данную молекулу и ограничиваться лишь частью постоянных, пренебрегая остальными, либо привлекать дополнительные данные. Подавляющее число исследователей шло по первому пути и применяло упрощённые модели — в частности, модель валентных сил (см. выше § 2) и модель центральных сил (учитываются лишь квазиупругие силы, возникающие при изменении расстояний между атомами), стремясь найти такие значения постоянных, которые давали бы наилучшее совпадение вычисленных частот с наблюдаемыми. Для метана, например, согласно модели валентных сил учитываются лишь две постоянные — постоянная квазиупругой силы, связанной с изменением длины связи $C-H$, и постоянная квазиупругой силы, связанной с изменением угла $H-C-H$; согласно модели центральных сил учитываются также лишь две постоянные квазиупругих сил для изменения расстояний $C-H$ и $H-H$. Получающиеся по таким методам постоянные не только являются обычно грубо приближёнными, но и в очень большом числе случаев совершенно не отражают действительных сил взаимодействия в молекуле. Примером могут служить значения силовых постоянных для связи $C-Cl$ в ряде молекул, согласно результатам расчётов различных авторов (постоянные даны в 10^8 *дин/см*).

CCl_4	1,74—2,00 ¹⁴
CH_2Cl_2	2,22 ¹⁵
CH_3Cl	3,34 ¹⁶
C_2H_5Cl	2,2 ¹⁰
$ClCN$	5,15 ¹⁷

Даже если принять во внимание возможное отличие связи $C-Cl$ в молекуле $ClCN$ от этой связи в хлорзамещённых углеводородах, такой большой разброс значений силовых постоянных, относящихся по существу к одной и той же связи, совершенно неправдоподобен и объясняется в действительности грубостью применявшихся при расчётах моделей.

Важнейшая для теории молекул задача нахождения совокупностей механических параметров — систем силовых постоянных для различных типов соединений, правильно отражающих их структуру, не была решена.

Главной причиной неудовлетворительного разрешения основных задач механики колебаний являлось отсутствие достаточно простого общего метода решения наиболее важной задачи — составления веко-

*) При отсутствии симметрии число независимых постоянных для молекулы с n степенями свободы равно $n(n+1)/2$. О числе постоянных при наличии симметрии см. примечание на стр. 534.

вых уравнений, дающих связь частот колебаний с силовыми постоянными молекул. Первые шаги в этом направлении были сделаны ещё Борном и Карманом¹⁸, применившими для одномерного кристалла (бесконечной линейной цепочки атомов) метод получения векового уравнения путём непосредственного составления уравнений движений, не пользуясь в явном виде выражением для кинетической энергии. Этот метод был успешно применён Бартоломе и Теллером¹⁹, а впоследствии Кирквудом²⁰, в случае конечной зигзагообразной цепочки атомов (углеродная цепь) и Лехнером²¹ для трёх-, четырёх- и пяти-атомных молекул, исходя из модели валентных сил. В ряде работ при расчёте колебаний в соответствии с валентной схемой химии (см. § 2) в качестве координат вводились изменения длин связей и величины валентных углов (Мекке²², Маннебак с сотрудниками²³, Лехнер²¹ и другие). Был разработан вопрос о введении координат симметрии — таких линейных комбинаций колебательных координат, в которых одно вековое уравнение, общее для всех основных колебаний молекулы, распадается на ряд уравнений низшей степени для колебаний различной симметрии (Вильсон²⁴, Розенталь и Мэрфи²⁵). Наконец, автору удалось разработать общий метод^{26-28,1} составления вековых уравнений для колебаний многоатомных молекул; параллельная работа по разработке общих методов решения задач механики колебаний была проведена также американским исследователем Вильсоном и его сотрудниками²⁹⁻³²; применяемый ими метод менее нагляден, хотя по существу и эквивалентен методу автора.

В дальнейшем изложены основы общего метода решения задач механики колебаний, в первую очередь метод составления вековых уравнений для нахождения частот колебаний¹. Этот метод построен в соответствии с общими условиями, изложенными в § 2; решающим при его построении является сочетание следующих факторов.

1) Рациональным образом выбираются колебательные координаты — вводятся естественные колебательные координаты — изменения расстояний между атомами и углов между связями; эти колебательные координаты выражаются через векторы, характеризующие равновесную конфигурацию молекулы (§ 5). В естественных колебательных координатах вековое уравнение имеет наиболее наглядный вид (§ 6).

2) Классические уравнения движения составляются векторным способом непосредственно в естественных координатах; при этом легко определяются и классифицируются различные типы взаимодействий в молекуле (§ 7). Благодаря тому, что естественные координаты являются относительными, условия равенства нулю момента количества движения молекулы выполняются автоматически.

3) Свойства симметрии учитываются путём введения координат симметрии как линейных комбинаций естественных координат (§ 8); коэффициенты соответствующих линейных зависимостей — коэффициенты симметрии — заранее вычисляются для колебаний различных типов.

симметрии и применяются по определённым правилам при составлении вековых уравнений (§ 9).

По этому методу составление вековых уравнений производится согласно общей схеме и сводится к применению определённых рецептов, что можно хорошо иллюстрировать на примере метана (§ 10). Вековые уравнения получаются в удобном для решения виде, что позволило Б. И. Степанову и автору произвести ряд расчётов колебаний и получить реальные системы силовых постоянных для различных типов органических молекул³³⁻³⁸; примером является расчёт колебаний метана и его дейтерозамещённых (§ 11). Существенно, что силовые постоянные, определённые из опытных данных о частотах более простых молекул, могут быть применены для расчёта частот более сложных молекул (§ 12).

§ 5. ВВЕДЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ

Колебательные координаты определяют изменения относительных положений атомов в молекуле по сравнению с равновесной конфигурацией, поэтому, прежде всего, необходимо охарактеризовать равновесную конфигурацию молекулы.

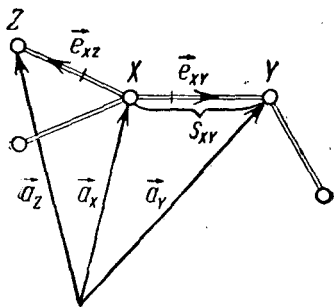


Рис. 2. Равновесная конфигурация молекулы.

Для двухатомной молекулы равновесная конфигурация характеризуется просто заданием равновесного расстояния $s = r_0$ между ядрами [рис. 1 и формула (2,1)]. Для многоатомной молекулы необходимо задать относительное расположение атомов для равновесной конфигурации. Это рациональнее всего сделать следующим образом. Пусть дана молекула произвольной формы, состоящая из атомов $X, Y, Z, \dots$ положение которых определено радиус-векторами a_x, a_y, a_z (рис. 2).

Вводя единичный вектор e_{xy} , направленный от атома X к атому Y , и обозначая через s_{xy} равновесное расстояние между этими атомами, мы можем написать соотношение

$$a_{xy} = a_y - a_x = s_{xy} e_{xy}. \quad (5,1)$$

Величина равновесного угла ϑ_{yz} между направлениями $X-Y$ и $X-Z$ определится формулой

$$e_{xy} e_{xz} = \cos \vartheta_{yz}. \quad (5,2)$$

Нумеруя расстояния $X-Y, X-Z$ просто индексами 1, 2, 3..., мы

можем для краткости обозначить $e_{xy} = e_1$, $e_{xz} = e_2$ и т. д. Тогда (5,2) можно записать в виде

$$e_1 e_2 = \cos \vartheta_{12}. \quad (5,3)$$

Помимо векторов e , удобно ввести также вспомогательные единичные векторы f , лежащие в плоскости 1, 2 и перпендикулярные к направлениям 1 и 2 (рис. 3). Вектор, перпендикулярный к расстоянию 1

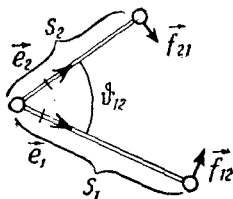


Рис. 3. Векторы, перпендикулярные связям.

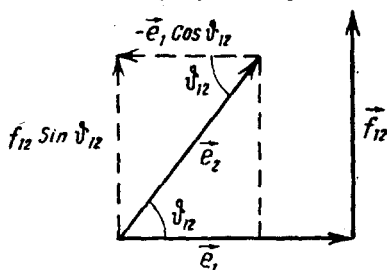


Рис. 4. Связь вектора f_{12} с векторами e_1 и e_2 .

и направленный к расстоянию 2, мы обозначим через f_{12} , вектор, перпендикулярный расстоянию 2 и направленный к расстоянию 1, мы обозначаем через f_{21} . Легко проверить (см. рис. 4), что

$$f_{12} = (e_2 - e_1 \cos \vartheta_{12}) \frac{1}{\sin \vartheta_{12}} \quad (5,4)$$

и

$$f_{21} = (e_1 - e_2 \cos \vartheta_{12}) \frac{1}{\sin \vartheta_{12}}. \quad (5,5)$$

При решении задачи о частотах колебаний ориентация равновесной конфигурации молекулы, как целого, в пространстве нас не интересует, и достаточно задать наряду с расстояниями $s_1 = s_{xy}$, $s_2 = s_{xz}$ относительные направления векторов e_1 , e_2 . Эти относительные направления определяются формулами вида (5,3).

Нормальная конфигурация молекулы, таким образом, характеризуется независимо от её ориентации параметрами s и ϑ . Число независимых параметров для N -атомной молекулы равно числу внутренних степеней свободы $n = 3N - 6$. В выборе независимых параметров имеется всегда известный произвол. Например, для трёхатомной нелинейной молекулы (рис. 5, $N=3$, $n=3 \cdot 3 - 6 = 3$) можно выбрать за независимые параметры два расстояния s_1 , s_2 и угол ϑ_{12} между ними или же три расстояния s_1 , s_2 , s_3 .

Введём теперь колебательные координаты. Естественными колебательными координатами являются изменения q_i равновесных расстоя-

ний s_i и изменения γ_{ik} равновесных углов ϑ_{ik} . Заданием $3N-6$ независимых координат q и γ — изменений $3N-6$ расстояний и углов — полностью определяется изменение конфигурации молекулы при колебаниях. Возможен различный выбор независимых координат, соответствующий различному выбору исходных параметров s и ϑ . Если исходить из валентных связей, как основных структурных элементов

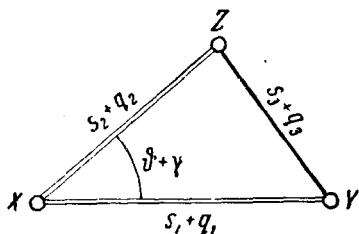


Рис. 5. Естественные колебательные координаты для молекулы XYZ.

молекулы, то естественно взять за независимые переменные изменения длин валентных связей и изменения углов между валентными связями. В подобных координатах потенциальная энергия для случая модели валентных сил будет содержать только диагональные члены — квадраты величин q и γ . Поэтому такие координаты мы будем называть валентно-силовыми. Для случая модели центральных сил потенциальная энергия будет содержать только диагональные члены,

если в качестве колебательных координат взять $3N-6$ независимых изменений расстояний — центрально-силовые координаты.

Для трёхатомной нелинейной молекулы XYZ (рис. 5) валентно-силовыми координатами являются изменения q_1 и q_2 длин связей s_1 и s_2 и изменение γ угла ϑ_{12} между связями. Потенциальная энергия запишется в виде

$$U = \frac{1}{2} k_1 q_1^2 + \frac{1}{2} k_2 q_2^2 + \frac{1}{2} k_\gamma \gamma^2 + h q_1 q_2 + a_1 q_1 \gamma + a_2 q_2 \gamma. \quad (5,6)$$

Модель валентных сил получается, если пренебречь членами «взаимодействия» и ограничиться лишь чисто квадратичными членами *)

$$U = \frac{1}{2} k_1 q_1^2 + \frac{1}{2} k_2 q_2^2 + \frac{1}{2} k_\gamma \gamma^2. \quad (5,7)$$

Здесь k_1 и k_2 определяют квазиупругие силы, связанные с изменением длин связей, k_γ — силу, связанную с изменением угла.

Центрально-силовыми координатами являются изменения q_1 и q_2 длин связей $X-Y$ и $X-Z$ и изменение q_3 расстояния атомов Y и Z . Потенциальная энергия в этих координатах примет вид

$$U = \frac{1}{2} k'_1 q_1^2 + \frac{1}{2} k'_2 q_2^2 + \frac{1}{2} k'_3 q_3^2 + h' q_1 q_2 + h'_1 q_1 q_3 + h'_2 q_2 q_3 \quad (5,8)$$

*) В настоящее время моделью валентных сил часто называют модель, для которой учитываются и некоторые основные взаимодействия (при изменении валентно-силовых координат).

и для модели центральных сил имеем

$$U = \frac{1}{2} k'_1 q_1^2 + \frac{1}{2} k'_2 q_2^2 + \frac{1}{2} k'_3 q_3^2. \quad (5,9)$$

Выражения (5,7) и (5,9) отличаются пренебрежением различными членами, тогда как полные выражения (5,6) и (5,8) эквивалентны *).

При расчёте колебаний рационально применять те координаты, в которых «недиагональные» члены в потенциальной энергии, определяющие «взаимодействия координат», получаются возможно малыми. Для молекулы воды, например, такими координатами являются валентно-силовые³⁹. Следует подчеркнуть, что речь идёт о выборе лучшего исходного нулевого приближения. Если учитывать все силовые постоянные, то окончательный результат решения задачи, разумеется, не зависит от того, пользоваться ли валентно-силовыми или центрально-силовыми координатами [т. е. в случае трёхатомной молекулы от того, исходить ли из выражения (5,6) или (5,8)]; от удачного выбора координат, следовательно от выбора нулевого приближения, зависит простота хода решения, что практически весьма существенно. Помимо валентно-силовых и центрально-силовых координат, можно применять и смешанные координаты, когда наряду с изменениями длин валентных связей вводятся изменения некоторых других расстояний (между атомами, не связанными химическими связями) и некоторых валентных углов.

С вопросом о введении естественных колебательных координат тесно связан вопрос о классификации колебаний молекул. Вообще говоря, при каждом нормальном колебании, происходящем с определённой частотой, изменяются все колебательные координаты. Однако, можно классифицировать колебания по тому, какие именно координаты преимущественно изменяются при отдельных колебаниях. Определённой классификации колебаний соответствует и определённое введение координат. Обычному разделению колебаний на валентные и деформационные²² соответствует введение валентно-силовых координат. При валентном колебании i -той связи изменяется координата q_i при деформационном колебании угла ij ; между i -той и j -той связями — координата γ_{ij} . Для органических молекул, содержащих группы типа >CH_2 , —CH_3 , =CH_2 , —NH_2 и т. д., следует различать внутренние

*) Мы имеем соотношение

$$(s_3 + q_3)^2 = (s_1 + q_1)^2 + (s_2 + q_2)^2 - 2(s_1 + q_1)(s_2 + q_2) \cos(\theta + \gamma), \quad (5,10)$$

откуда приближённо для малых колебаний получаем

$$q_3 = \frac{1}{s_3} [(s_1 - s_3 \cos \theta) q_1 + (s_2 - s_1 \cos \theta) q_2 + s_1 s_2 \sin \theta \cdot \gamma]. \quad (5,11)$$

Путём подстановки (5,11) в (5,8) и сравнения с (5,6) легко определяются соотношения между силовыми постоянными в (5,6) и (5,8).

и внешние деформационные колебания — при первых изменяются углы между связями внутри группы (внутренние углы, например угол $\text{H}—\text{C}—\text{H}$ в группе >CH_2), при вторых изменяются углы, определяющие поворот всей группы в целом (внешние углы, например углы $\text{C}=\text{C}—\text{H}^{(1)}$ и $\text{C}=\text{C}—\text{H}^{(2)}$ для группы $-\text{CH}_2$, связанной двойной связью с другим атомом углерода, как в этилене).

Характеристические частоты определённых связей соответствуют колебаниям, при которых изменяются длины этих связей. При этом, однако, надо иметь в виду, что частота в ряде случаев может являться вполне характеристической (т. е. всегда появляться при наличии данной связи и сохранять своё значение) и вместе с тем при соответствующих колебаниях изменению данной координаты q_i будут сопутствовать значительные изменения и некоторых других координат, например, при валентных колебаниях определённых связей часто сильно изменяются и прилегающие углы. Форма колебаний, определяемая соотношениями между одновременными изменениями различных связей и углов, не является столь же характеристичной, как сама частота. Вообще, вопрос о характеристичности формы колебаний достаточно сложен

и требует детального анализа в конкретных случаях. При решении этого вопроса следует, во всяком случае, применять именно естественные координаты.

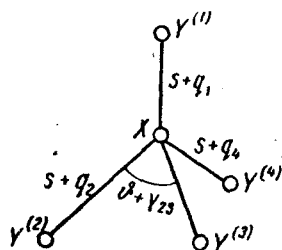


Рис. 6. Молекула типа XY_4 .

Для классификации колебаний можно считать, что число колебаний каждого рода равно числу независимых естественных координат данного рода. Для разветвлённой N -атомной молекулы, не содержащей замкнутых колец атомов, число связей равно $N-1$. Мы имеем $N-1$ координат q , которым соответствует $N-1$ валентных колебаний и $(3N-6) - (N-1) = 2N-5$ угловых координат γ , которым соответствует $2N-5$ деформационных колебаний*). Например, для пятиатомной молекулы мы имеем $5-1=4$ валентных колебаний и $2 \cdot 5 - 5 = 5$ деформационных колебаний. Для случая пятиатомной молекулы, состоящей из центрального атома, связанного с четырьмя другими атомами, как молекула XY_4 типа метана (рис. 6), естественными валентно-силовыми координатами являются четыре изменения длин связей q_1, q_2, q_3, q_4 и шесть изменений валентных углов $\gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{14}, \gamma_{23}, \gamma_{24}, \gamma_{34}$. Первым соответствуют четыре валентных колебаний, последним — пять деформационных колебаний. Угловые координаты в этом случае не являются все независимыми. Между шестью величинами γ будет

*) А для сложных молекул соответствуют и вращательные колебания, для характеристики которых приходится вводить углы поворота χ вокруг связей, соединяющих части молекулы, как например, угол взаимного поворота групп CH_3 для молекулы этана¹.

иметься одно соотношение. При расчётах колебаний, вообще говоря, не рационально принимать во внимание эти дополнительные соотношения и исключать лишние координаты с самого начала. Гораздо удобнее сперва вводить такие «лишние» угловые координаты и учитывать дополнительные условия на более поздней стадии расчёта. Подобное положение мы имеем для всех органических молекул, содержащих четырёхвалентные атомы углерода, образующие одиночные связи. Когда все четыре связи атома углерода одинаковы, то углы между связями точно тетраэдрические: для этого простейшего случая дополнительное соотношение между шестью угловыми координатами, как легко показать (см. примечание на стр. 501), будет просто

$$\sum_{ij} \gamma_{ij} = \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{14} + \gamma_{23} + \gamma_{24} + \gamma_{34} = 0, \quad (5,12)$$

т. е. сумма изменений всех шести тетраэдрических углов с вершиной в атоме углерода равна нулю. Условие (5,12) легко учесть на любой стадии расчёта частот колебаний.

Подсчёт числа колебаний различного рода для конкретных молекул не представляет затруднений при применении естественных валентно-силовых координат.

В заключение данного параграфа рассмотрим связь естественных координат со смещениями атомов из первоначальных равновесных положений, которую необходимо знать для составления уравнений движения в естественных координатах. Естественные координаты можно выразить векторным образом через смещения

$$\mathbf{r}_X, \mathbf{r}_Y, \mathbf{r}_Z \quad (5,13)$$

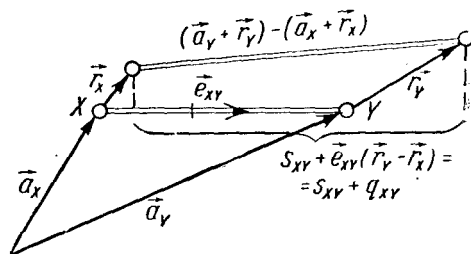


Рис. 7. Изменения расстояния атомов X и Y.

атомов из их первоначальных положений $\mathbf{a}_X, \mathbf{a}_Y, \mathbf{a}_Z$ и через векторы $\mathbf{e}$ и $\mathbf{f}$, характеризующие нормальную конфигурацию^{26, 27}. Смещения мы будем при этом считать малыми.

Первоначальное расстояние атомов X и Y согласно (5,1) равно $s_{XY} = \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{a}_Y - \mathbf{a}_X)$. Разность смещённых положений равна

$$(\mathbf{a}_Y + \mathbf{r}_Y) - (\mathbf{a}_X + \mathbf{r}_X), \quad (5,14)$$

и изменённое расстояние мы найдём, проектируя эту разность на направление X—Y (рис. 7). Получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_{XY}[(\mathbf{a}_Y + \mathbf{r}_Y) - (\mathbf{a}_X + \mathbf{r}_X)] &= \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{a}_Y - \mathbf{a}_X) + \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X) = \\ &= s_{XY} + \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X). \end{aligned} \quad (5,15)$$

Следовательно, изменение q_{XY} расстояния s_{XY} имеет вид *)

$$q_{XY} = e_{XY} (r_Y - r_X). \quad (5,16)$$

Координата q_{XY} определяется, таким образом, через разности смещений двух атомов.

Изменение γ_{YZ} угла $\vartheta_{YZ} = \vartheta_{12}$ равно сумме углов поворота связей $X-Y$ и $X-Z$ в плоскости этого угла (рис. 8). Угол поворота φ_Y связи $X-Y$ в плоскости XYZ от Y к Z будет приближённо равен

$$\varphi_Y = \frac{(r_Y - r_X) f_{YZ}}{s_{XY}}, \quad (5,17)$$

т. е. отношение проекции разности смещений атомов Y и X на направление, перпендикулярное связи $X-Y$, к длине этой связи s_{XY} .

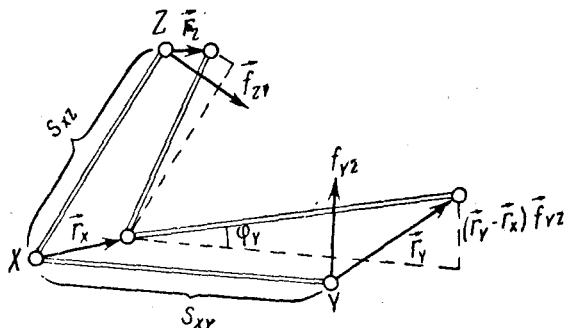


Рис. 8. Изменение угла между связями $X-Y$ и $X-Z$.

Аналогично, угол поворота φ_Z связи $X-Z$ в плоскости XYZ от Z к Y будет приближённо равен

$$\varphi_Z = \frac{(r_Z - r_X) f_{ZY}}{s_{XZ}}. \quad (5,18)$$

Полное изменение (увеличение) угла $Y-X-Z$ равно

$$\gamma_{YZ} = -\varphi_Y - \varphi_Z = \frac{(r_X - r_Y) f_{YZ}}{s_{XY}} + \frac{(r_X - r_Z) f_{ZY}}{s_{XZ}}. \quad (5,19)$$

Координата γ_{YZ} определяется, таким образом, через разности смещений трёх атомов.

*) В силу малости колебаний мы считаем длину изменённого расстояния (5,14) совпадающей с длиной его проекции (5,15).

Формулы (5,16) и (5,19)*) являются основными формулами, выражающими естественные координаты q и γ через относительные смещения атомов из первоначальных положений равновесия.

§ 6. ЕСТЕСТВЕННОЕ ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ

Частоты нормальных колебаний системы с n степенями свободы определяются, как известно, путём решения векового уравнения n -й степени относительно квадрата частоты колебаний ω^2 . n корней ω_s^2 ($s=1, 2, \dots, n$) этого уравнения дают искомые частоты колебаний. Существенным является получение векового уравнения в виде, физически наиболее наглядном и удобном для конкретных расчётов частот. Рассмотрим поэтому вопрос о форме векового уравнения. Для системы точек, совершающей гармонические малые колебания около положений равновесия, в обобщённых колебательных координатах x_i , где $i=1, 2, \dots, n$ (см. § 2), определяющих выход системы из состояния равновесия (для которого все $x_i=0$), кинетическая и потенциальная энергии имеют вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j \quad (6,1)$$

и [см. (2,6)]

$$U = \frac{1}{2} \sum_{ij} k_{ij} x_i x_j, \quad (6,2)$$

где T_{ij} — постоянные, зависящие от масс частиц и равновесной конфигурации, а k_{ij} — силовые постоянные.

Стандартный метод решения задачи состоит в применении уравнений Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} + \frac{\partial U}{\partial x_i} = 0. \quad (6,3)$$

*) Применяя формулу (5,19), можно получить соотношение (5,12) для изменений тетраэдрических углов. Мы имеем

$$\begin{aligned} \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{14} + \gamma_{23} + \gamma_{24} + \gamma_{34} &= \frac{(r_X - r_{Y1})}{s_1} f_{12} + \frac{(r_X - r_{Y2})}{s_2} f_{21} + \\ &+ \frac{(r_X - r_{Y1})}{s_1} f_{13} + \frac{(r_X - r_{Y3})}{s_3} f_{31} + \frac{(r_X - r_{Y1})}{s_1} f_{14} + \dots = \\ &= \frac{(r_X - r_{Y1})}{s_1} (f_{12} + f_{13} + f_{14}) + \dots = 0, \end{aligned} \quad (5,20)$$

так как сумма единичных векторов f_{1i} , направленных от связи $X - Y_i$ к связям $X - Y_i$ ($i=2, 3, 4$) и образующих между собой углы в 120° , обращается в нуль (см. рис. 9).

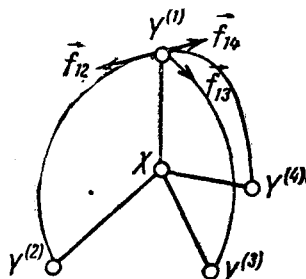


Рис. 9. Соотношение между векторами f .

Мы получаем согласно (6,1) и (6,2)

$$\sum_j (T_{ij} \ddot{x}_j + k_{ij} x_j) = 0. \quad (6,4)$$

Подстановка решения в виде

$$x_j = x_{j0} e^{i\omega t} \quad (6,5)$$

даёт систему уравнений

$$\sum_j (k_{ij} - T_{ij} \omega^2) x_{j0} = 0 \quad (6,6)$$

относительно амплитуд колебаний x_{j0} , условием разрешимости которой является равенство нулю определителя

$$\begin{vmatrix} k_{11} - T_{11} \omega^2 & k_{12} - T_{12} \omega^2 & k_{13} - T_{13} \omega^2 \dots \\ k_{21} - T_{21} \omega^2 & k_{22} - T_{22} \omega^2 & k_{23} - T_{23} \omega^2 \dots \\ k_{31} - T_{31} \omega^2 & k_{32} - T_{32} \omega^2 & k_{33} - T_{33} \omega^2 \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (6,7)$$

или в сокращённой записи

$$|k_{ij} - T_{ij} \omega^2| = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, n). \quad (6,8)$$

Определитель (6,7) представляет собой уравнение n -й степени относительно ω^2 — вековое уравнение. Решая его, находим n частот колебаний ω_s .

Форма (6,7) векового уравнения неудобна тем, что все элементы определителя содержат, вообще говоря, неизвестную ω^2 . Его можно, однако, привести к более удобному виду, а именно такому, что ω^2 будет входить только в диагональные члены определителя. Для этого мы умножаем систему уравнений (6,4) на коэффициенты A_{il} , удовлетворяющие условиям *)

$$\sum_i A_{il} T_{ij} = \delta_{lj} \begin{cases} = 1 & \text{при } l=j \\ = 0 & \text{при } l \neq j \end{cases} \quad (6,9)$$

и суммируем по i :

$$\sum_{ij} A_{il} (T_{ij} \ddot{x}_j + k_{ij} x_j) = 0. \quad (6,10)$$

Из (6,10) в силу (6,9) получаем

$$\ddot{x}_l = - \sum_{ij} A_{il} k_{ij} x_j = - \sum_i A_{il} \frac{\partial U}{\partial x_i}. \quad (6,11)$$

*) Иначе говоря, вводим матрицу A с элементами A_{il} , обратную матрице кинетической энергии T с элементами T_{ij} .

Подстановка решения (6,5) даёт

$$\omega^2 x_{j0} = \sum_{ij} A_{ij} k_{ij} x_{j0}, \quad (6,12)$$

следовательно,

$$\sum_{ij} (A_{ij} k_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) x_{j0} = \sum_j [(\sum_i A_{ij} k_{ij}) - \delta_{ij} \omega^2] x_{j0} = 0. \quad (6,13)$$

Вводя коэффициенты

$$D_{ij} = \sum_i A_{ij} k_{ij} = \sum_i A_{ij} \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (6,14)$$

мы можем записать эту систему в виде

$$\sum_j (D_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) x_{j0} = 0. \quad (6,15)$$

Из условия разрешимости системы (6,15) получаем преобразованное вековое уравнение в виде

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & D_{13} & \dots \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & D_{23} & \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} - \omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (6,16)$$

или в сокращённой записи

$$|D_{ij} - \delta_{ij} \omega^2| = 0. \quad (6,17)$$

Неизвестная ω^2 входит только в диагональные члены определителя (6,16). Теперь, правда, в отличие от формы (6,7) векового уравнения, элементы D_{ij} уже несимметричны относительно значков i и j ($D_{ij} \neq D_{ji}$). Этот недостаток векового уравнения (6,16) не является, однако, особенно существенным. Основное преимущество формы (6,16) векового уравнения состоит в том, что, когда недиагональные элементы D_{ij} ($i \neq j$) малы, диагональные члены дают приближённые значения квадратов частот колебаний

$$\omega_i^2 \cong \omega_{j0}^2 = D_{ii} \quad (6,18)$$

и мы получаем естественное нулевое приближение для расчёта колебаний. Малости недиагональных членов, по крайней мере значительной их части, можно достичь рациональным выбором координат. Естественные колебательные координаты и являются такими рационально введёнными координатами.

Определитель (6,16) при введении естественных колебательных координат представляет собой естественное вековое уравнение для определения частот колебаний молекулы. Мы выберем

в качестве обобщённых координат x_j , естественные колебательные координаты q и γ , введённые нами в § 5, и будем подразумевать в дальнейшем под x_j в приведённых выше формулах настоящего параграфа именно эти координаты.

Каждый диагональный элемент D_{jj} векового уравнения даёт теперь квадрат той частоты, которая получилась бы при изменении только соответствующей естественной координаты x_j , т. е. при изменении данного расстояния или угла независимо от изменений всех остальных углов и расстояний. В этом случае частота $\omega_{j0} = \sqrt{D_{jj}}$ являлась бы характеристической для колебания, состоящего в изменении одного лишь соответствующего состояния или угла.

Рассмотрим теперь подробнее коэффициенты $D_{lj} (l \neq j)$. Каждый такой недиагональный коэффициент характеризует «взаимодействие» двух различных естественных координат x_l и x_j . Согласно (6,11) и (6,14)

$$\ddot{x}_l = - \sum_j D_{lj} x_j, \quad (6,19)$$

т. е. коэффициент D_{lj} определяет изменение во времени координаты x_l в зависимости от значения координаты x_j .

В валентно-силовых координатах q и γ мы можем записать (6,19) следующим образом:

$$\ddot{q}_r = - \sum_i D_{ri} q_i - \sum_\gamma D_{r\gamma} \gamma_\gamma, \quad (6,20)$$

$$\ddot{\gamma}_\delta = - \sum_i D_{\delta i} q_i - \sum_\gamma D_{\delta\gamma} \gamma_\gamma. \quad (6,21)$$

Здесь коэффициенты D_{ri} определяют взаимодействие связей между собой, $D_{\delta\gamma}$ — углов между собой, $D_{r\gamma}$ и $D_{\delta i}$ — связей с углами (а именно $D_{r\gamma}$ характеризует действие углов на связи, $D_{\delta i}$ — связей на углы). Вообще говоря, как уже отмечалось выше, $D_{ij} \neq D_{ji}$ (при $i \neq j$), т. е. $D_{ri} \neq D_{ir}$ ($r \neq i$), $D_{\delta\gamma} \neq D_{\gamma\delta}$ ($\delta \neq \gamma$), $D_{\delta i} \neq D_{i\delta}$. Коэффициенты D_{ij} мы будем называть коэффициентами полного взаимодействия, в отличие от коэффициентов A_{ij} и k_{ij} , через которые D_{ij} выражаются согласно (6,14) и которые также определённым образом характеризуют взаимодействие координат.

Рассмотрим в отдельности коэффициенты A_{ij} и коэффициенты k_{ij} . Коэффициенты A_{ij} согласно (6,12), определяют изменение координаты x_j под действием обобщённой силы $\frac{\partial U}{\partial x_i}$, связанной с изменением координаты x_i . Они выражаются через коэффициенты T_{ik} в выражении для кинетической энергии [как это вытекает из их определения согласно (6,9)] и зависят от масс атомов и величин, характеризующих нормальную конфигурацию — от равновесных расстояний s и равновесных углов ϑ . Отличие от нуля недиагональных коэффициентов $A_{ij} (i \neq j)$ обусловливается тем, что при движении каждого атома,

участвующего в изменении заданного расстояния или угла (см. (5,16) и (5,19)), одновременно меняются и другие расстояния и углы. К этому вопросу мы еще вернёмся ниже (см. § 7).

Коэффициенты A_{ij} мы назовём коэффициентами кинематического взаимодействия, так как они не связаны с величиной сил взаимодействия между атомами и определяются только кинематикой колебаний.

Коэффициенты k_{ij} — коэффициенты в выражении (6,2) для потенциальной энергии, — наоборот, характеризуют силы взаимодействия атомов, и их величина определяется строением электронной оболочки молекулы. Диагональный коэффициент k_{ii} представляет собой силовую постоянную, дающую квазиупругую силу, которая возникает при изменении x_i величины данного расстояния или угла. Недиagonальные («перекрёстные») коэффициенты k_{ij} ($i \neq j$) характеризуют взаимное влияние изменений связей и углов — силу, действующую на связь или угол i вследствие изменения связи или угла j и равную силе, действующей на связь или угол j вследствие изменения связи или угла i ($k_{ij} = k_{ji}$). Появление этих сил связано со взаимным влиянием электронов, локализованных на различных связях, при изменении длин связей и величин углов.

Коэффициенты k_{ij} — силовые постоянные — можно назвать в соответствии с терминологией, введённой для D_{ij} и A_{ij} , коэффициентами динамического взаимодействия. Именно эти коэффициенты представляют наибольший физический интерес, так как они характеризуют определённым образом свойства электронной оболочки и их значения тесно связаны со свойствами химической связи, в частности, зависят от наличия электронного резонанса.

Основная формула (6,14) выражает полное взаимодействие координат x_i и x_j через кинематическое и динамическое взаимодействия. Диагональный элемент D_{ii} определяет «взаимодействие координаты x_i с самой собой». Следует подчеркнуть, что величина «взаимодействия» различных координат, т. е. величина недиагональных коэффициентов ($i \neq j$) как полного, так и кинематического и динамического взаимодействий, зависит от выбора координат. Выше уже отмечалось (стр. 32), что путём введения естественных координат достигается малость значительной части коэффициентов полного взаимодействия. В § 5 при рассмотрении вопроса о валентно-силовых и центрально-силовых естественных координатах указывалось, что рационально применять те координаты, для которых малы недиагональные члены в выражении для потенциальной энергии, т. е. коэффициенты динамического взаимодействия k_{ij} ($i \neq j$). Малость коэффициентов k_{ij} будет способствовать уменьшению согласно (6,14) и полных коэффициентов D_{ij} *).

*) Нужно иметь при этом в виду, что каждый коэффициент D_{ij} содержит также и диагональный динамический коэффициент k_{jj} , умноженный на недиагональный кинематический коэффициент A_{ij} . При таком выборе естественных

Разберём ещё вкратце вопрос о нормальных координатах и форме колебаний. Когда естественное вековое уравнение (6,16) решено, то из системы уравнений (6,15) определяются амплитуды колебаний x_{j0s} для каждого значения частоты колебаний ω_s . Мы получаем

$$x_{js} = x_{j0s} e^{i\omega_s t} = a_{js} Q_{s0} e^{i\omega_s t} = a_{js} Q_s, \quad (6,22)$$

где $Q_s = Q_{s0} e^{i\omega_s t}$ s -тая нормальная координата, изменяющаяся с частотой ω_s . Каждое нормальное колебание частиц состоит в одновременном изменении согласно закону (6,22) всех естественных координат, т. е. все координаты изменяются одновременно с одинаковой частотой и с одинаковыми фазами; амплитуды естественных координат для заданного s -того нормального колебания выражаются через амплитуду нормальной координаты Q_{s0} по формуле

$$x_{j0s} = a_{js} Q_{s0}. \quad (6,23)$$

Подстановка значений $\omega^2 = \omega_s^2$ и $x_{j0} = x_{j0s}$ в систему (6,15) даёт, учитывая (6,23) и сокращая на Q_{s0} ,

$$\sum_{j=1}^n (D_{ij} - \delta_{ij} \omega_s^2) a_{js} = 0. \quad (6,24)$$

Решая эту систему уравнений, мы находим для s -того нормального колебания набор коэффициентов a_{js} , задающих согласно (6,23) относительные амплитуды естественных координат x_{j0s} . — Форму данного нормального колебания, определяющую его характер. Для чисто валентного колебания равны нулю амплитуды всех угловых координат γ , для чисто деформационного колебания — амплитуды всех координат q . При реальном колебании как правило изменяются одновременно и длины связей и углы. Преимущественное изменение координат определённого типа позволяет классифицировать соответствующее колебание определённым образом (см. § 5).

Для каждого отдельного нормального колебания его форма определяется формулами (6,22). Если заданы значения $Q_1, Q_2, \dots, Q_s, \dots, Q_n$ нормальных координат для всех колебаний, то

$$x_j = \sum_{s=1}^n x_{j0s} = \sum_s a_{js} Q_s. \quad (6,25)$$

Формулы (6,25) выражают связь между естественными и нормальными координатами.

координат, для которого динамические коэффициенты малы, кинематические коэффициенты не будут, вообще говоря, малыми. Однако, обычно, всё же рационально стремиться к уменьшению полных коэффициентов взаимодействия именно за счёт уменьшения динамического взаимодействия при правильном введении естественных координат.

Кинетическая и потенциальная энергия (6,1) и (6,2), выраженные в нормальных координатах, как легко показать, принимают вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \dot{Q}_s^2, \quad (6,26)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \omega_s^2 Q_s^2, \quad (6,27)$$

т. е. представляют собой суммы квадратов.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Решение основной задачи механики колебаний — составление векового уравнения — сводится к определению коэффициентов полного взаимодействия D_{ij} . Для этого, согласно (6,14), необходимо найти динамические коэффициенты k_{ij} и кинематические коэффициенты A_{ij} . Динамические коэффициенты — силовые постоянные, в соответствии с полуэмпирическим характером применяемых методов, получаются из опытных значений частот колебаний (см. §§ 1 и 2). Поэтому они либо рассматриваются в формулах (6,14) как неизвестные, подлежащие определению, либо, если их значения уже найдены полуэмпирическим методом (например, из данных для более простых молекул, содержащих те же структурные элементы), являются известными численными постоянными. Задача сводится к определению кинематических коэффициентов. Их нахождение путём явного составления выражения (6,1) для кинетической энергии, с последующим переходом от коэффициентов T_{ii} к искомым коэффициентам A_{ii} по формуле (6,9) — практически весьма сложная и трудоёмкая задача. Значительно проще определять коэффициенты A_{ii} путём непосредственного составления уравнения движения (6,11) в естественных координатах,

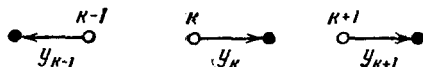


Рис. 10. Смещение атомов линейной цепочки.

связывающих ускорения $\ddot{x}_i$ с обобщёнными силами $\frac{\partial U}{\partial x_i}$. Этот метод, разработанный автором^{1,26,27,28}, представляет собой обобщение метода Борна и Кармана¹⁸. Его сущность яснее всего может быть пояснена именно на простейшем примере одномерного кристалла — бесконечной линейной цепочки атомов, рассмотренном в первоначальной работе Борна и Кармана.

Обозначим через y_i смещение i -того атома цепочки (рис. 10). Предполагая, что на атом действуют квазиупругие силы, зависящие от относительных смещений соседних атомов $q_i = y_{i+1} - y_i$ и $q_{i-1} = y_i - y_{i-1}$, мы получаем уравнения движения в виде

$$m\ddot{y}_i = k(y_{i+1} - y_i) - k(y_i - y_{i-1}) = kq_i - kq_{i-1}. \quad (7,1)$$

Для простоты мы считаем массы всех атомов и все квазиупругие постоянные одинаковыми.

Аналогично для $i+1$ -го атома

$$m\ddot{y}_{i+1} = kq_{i+1} - kq_i. \quad (7,2)$$

Деля оба уравнения на m и вычитая (7,1) из (7,2), находим

$$\ddot{q}_i = \ddot{y}_{i+1} - \ddot{y}_i = \frac{k}{m} q_{i+1} - \frac{2k}{m} q_i + \frac{k}{m} q_{i-1}. \quad (7,3)$$

Таким образом, получается система уравнений движения в *относительных* координатах q_i . Эта система типа (6,11) и из неё вытекает вековое уравнение типа (6,16)

$$\begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & 0 & 0 & \dots \\ \dots & -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & 0 & \dots \\ \dots & 0 & -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (7,4)$$

Мы применим теперь аналогичный метод к колебаниям разветвлённой молекулы и будем составлять уравнение движения в естественных координатах и векторном виде. Из уравнения движения мы сразу найдём искомые коэффициенты кинематического взаимодействия. Рассмотрим подробнее простейший случай чисто валентных колебаний.

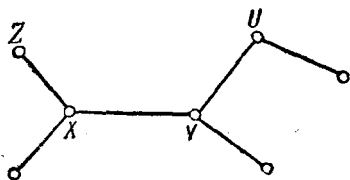


Рис. 11. Схема разветвлённой молекулы.

Пусть дана разветвлённая молекула, состоящая из атомов $X, Y, Z, U, \dots$ с массами m_X, m_Y, m_Z, m_U (рис. 11). Потенциальную энергию мы будем считать функцией только от изменений

q_{XY}, q_{XZ}, q_{YU} и т. д. расстояний соседних атомов:

$$U = U(q) = U(q_{XY}, q_{XZ}, q_{YU}, \dots), \quad (7,5)$$

где, согласно (5,16),

$$q_{XY} = \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X); \quad q_{XZ} = \mathbf{e}_{XZ}(\mathbf{r}_Z - \mathbf{r}_X); \quad \dots, \quad (7,6)$$

т. е. выражаются через смещения атомов $\mathbf{r}_X, \mathbf{r}_Y, \mathbf{r}_Z$ и единичные векторы $\mathbf{e}_{XZ}, \mathbf{e}_{XZ}, \dots$

Уравнение движения атома X будет

$$m_X \ddot{\mathbf{r}}_X = -\nabla_X U(q_{XY}, q_{XZ}, q_{XY}, \dots). \quad (7,7)$$

В правой части градиент берётся по координатам атома X . Потенциальная энергия зависит от его смещения $\mathbf{r}_X$ через посредство

q_{xy} , q_{xz} , ..., т. е. через все изменения расстояний от атома X до соседних атомов. Поэтому

$$\nabla_X U = \frac{\partial U}{\partial q_{xy}} \nabla_X q_{xy} + \frac{\partial U}{\partial q_{xz}} \nabla_X q_{xz} + \dots = \sum_R \frac{\partial U}{\partial q_{XR}} \nabla_X q_{XR}, \quad (7,8)$$

где суммирование производится по всем соседним атомам.

Принимая во внимание, что

$$\nabla_X (\mathbf{r}_X \mathbf{b}) = \mathbf{b} \quad (7,9)$$

для любого постоянного вектора $\mathbf{b}$, мы получаем из (7,6)

$$\nabla_X q_{xy} = -\mathbf{e}_{xy}. \quad (7,10)$$

Уравнение (7,7) примет вид

$$m_Y \ddot{\mathbf{r}}_X = \sum_R \frac{\partial U}{\partial q_{XR}} \mathbf{e}_{XR}. \quad (7,11)$$

Правая часть даёт силу, связанную с изменением всех расстояний от атома X до соседних атомов. Для атома Y мы имеем аналогично уравнение движения:

$$m_Y \ddot{\mathbf{r}}_X = \sum_S \frac{\partial U}{\partial q_{YS}} \mathbf{e}_{YS}. \quad (7,12)$$

Уравнения (7,11) и (7,12) аналогичны уравнениям (7,1) и (7,2). Деля (7,11) на m_X и (7,12) на m_Y и вычитая из второго первое, получаем

$$\ddot{\mathbf{r}}_Y - \ddot{\mathbf{r}}_X = \frac{1}{m_Y} \sum_S \frac{\partial U}{\partial q_{YS}} \mathbf{e}_{YS} - \frac{1}{m_X} \sum_R \frac{\partial U}{\partial q_{XR}} \mathbf{e}_{XR}. \quad (7,13)$$

Принимая во внимание, что и первая и вторая суммы содержат член с $\frac{\partial U}{\partial q_{xy}}$, мы можем переписать (7,13) в виде (учитывая, что $\mathbf{e}_{xy} = -\mathbf{e}_{yx}$):

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{r}}_Y - \ddot{\mathbf{r}}_X &= \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X) = - \left(\frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_Y} \right) \mathbf{e}_{xy} \frac{\partial U}{\partial q_{xy}} + \\ &+ \frac{1}{m_Y} \sum_{S \neq X} \mathbf{e}_{YS} \frac{\partial U}{\partial q_{YS}} - \frac{1}{m_X} \sum_{R \neq Y} \mathbf{e}_{XR} \frac{\partial U}{\partial q_{XR}}. \end{aligned} \quad (7,14)$$

Умножая (7,14) на $\mathbf{e}_{xy}$, мы получаем искомое уравнение движения в естественных координатах q_{xy} :

$$\begin{aligned} \ddot{q}_{xy} &= \mathbf{e}_{xy} (\ddot{\mathbf{r}}_Y - \ddot{\mathbf{r}}_X) = - \left(\frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_Y} \right) \frac{\partial U}{\partial q_{xy}} - \\ &- \sum_{S \neq X} \frac{\mathbf{e}_{yx} \mathbf{e}_{YS}}{m_Y} \frac{\partial U}{\partial q_{YS}} - \sum_{R \neq Y} \frac{\mathbf{e}_{xy} \mathbf{e}_{XR}}{m_X} \frac{\partial U}{\partial q_{XR}}. \end{aligned} \quad (7,15)$$

Это уравнение типа (6,11). Коэффициенты при $-\frac{\partial U}{\partial q_{XR}}$ представляют собой искомые коэффициенты кинематического взаимодействия

координаты q_{xy} с координатой q_{xz} . Мы имеем в данном случае два рода коэффициентов взаимодействия — коэффициент взаимодействия (q_{xy}, q_{xy}) координаты q_{xy} «с самой собой», равный

$$(q_{xy}, q_{xy}) = \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y}, \quad (7,16)$$

и коэффициент взаимодействия (q_{xy}, q_{xz}) координат q_{xy} и q_{xz} , имеющих один общий атом X, равный [см. (5,2)]

$$(q_{xy}, q_{xz}) = \frac{e_{xy} e_{xz}}{m_x} = \frac{1}{m_x} \cos \vartheta_{yz}. \quad (7,17)$$

Коэффициенты кинематического взаимодействия связей, не имеющих общего атома, например $Y-Z$ и $X-U$ (см. рис. 11), равны нулю. Это обусловлено тем, что ускорение данного атома, например X [см. (7,7)], зависит только от тех координат, которые изменяются при смещениях этого атома (от q_{xy} , q_{xz} и т. д.).

Взаимодействие координат q_{xy} и q_{xz} осуществляется через посредство общего атома, участвующего одновременно в двух движениях — изменении связи $X-Y$ и изменении связи $X-Z$ *). В соответствии с этим выражение (7,17) содержит массу m_x общего атома. Чем она больше, тем меньше будет взаимодействие. Взаимодействие координаты q_{xy} с самой собой осуществляется через посредство обоих атомов X и Y и поэтому (7,16) содержит две массы — как атома X, так и атома Y.

Совершенно аналогичным методом, но только при помощи более сложных выкладок, определяется кинематическое взаимодействие угловых координат γ между собой и с координатами q . Для этого составляются уравнения движения трёх атомов X, Y и Z, образующих угол (XY, XZ) , причём потенциальная энергия берётся в виде функции как координат q , так и координат γ . Подобно (7,11) и (7,12) получаем $\ddot{r}_x$, $\ddot{r}_y$ и $\ddot{r}_z$, выраженные через векторы e и f . Составляя согласно (5,19)

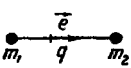
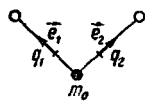
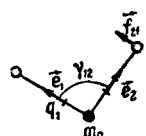
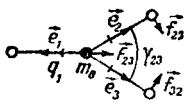
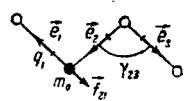
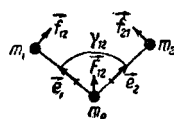
$$\ddot{\gamma}_{yz} = \frac{(\ddot{r}_x - \ddot{r}_y)}{s_{xy}} f_{yz} + \frac{(\ddot{r}_x - \ddot{r}_z)}{s_{xz}} f_{zy}, \quad (7,18)$$

получаем уравнение типа (6,11), из которого и находятся искомые коэффициенты кинематического взаимодействия. Взаимодействуют связи и углы, имеющие по крайней мере один общий атом. Всего возможны одиннадцать типов кинематических взаимодействий [включая взаимодействия (7,16) и (7,17)]; соответствующие коэффициенты приведены в табл. 1.

*) Это обстоятельство было отмечено Мекке⁴¹, который ввёл соответствующий термин «Mitschwingen».

Таблица 1

Коэффициенты кинематического взаимодействия координат q и γ

Вид взаимодействия	Номер по порядку	Взаимодействующие координаты	Пояснительный чертёж	Значение коэффициента взаимодействия
Взаимодействие связи с самой собой	1	(q, q)		$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$
Взаимодействие двух связей	2	(q_1, q_2)		$\frac{1}{m_0} e_1 e_2 = \frac{1}{m_0} \cos \vartheta_{12}$
Взаимодействие связи с углом, образованным этой связью	3	(q_1, γ_{12})		$-\frac{1}{m_0 s_2} e_1 f_{21} =$ $= -\frac{1}{m_0 s_2} \sin \vartheta_{12}$
Взаимодействие связи с углом, имеющим один общий атом со связью	4	(q_1, γ_{23})		$-\frac{1}{m_0} e_1 F_{23}$
	5	(q, γ_{23})		$\frac{1}{m_0 s_2} e_1 f_{23}$
Взаимодействие угла с самим собой	6	$(\gamma_{12}, \gamma_{12})$		$\frac{1}{m_0} F_{12}^2 + \frac{1}{m_1 s_1^2} f_{12}^2 +$ $+ \frac{1}{m_2 s_2^2} f_{21}^2 =$ $= \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{s_1^2} + \frac{1}{s_2^2} - \right.$ $\left. - \frac{2}{s_1 s_2} \cos \vartheta_{12} \right) +$ $+ \frac{1}{m_1 s_1^2} + \frac{1}{m_2 s_2^2}$

Продолжение

Вид взаимодействия	Номер по порядку	Взаимодействующие координаты	Пояснительный чертёж	Значение коэффициента взаимодействия
Взаимодействие углов, имеющих два общих атома	7	$(\gamma_{12}, \gamma_{13})$		$\frac{1}{m_0} F_{12} F_{13} + \frac{1}{m_1 s_1^2} f_{12} f_{13}$
	8	$(\gamma_{12}, \gamma_{13})$		$-\frac{1}{m_2 s_1} F_{12} f_{13} - \frac{1}{m_3 s_1} F_{13} f_{12}$
Взаимодействие углов, имеющих один общий атом	9	$(\gamma_{12}, \gamma_{34})$		$\frac{1}{m_0} F_{12} F_{34}$
	10	$(\gamma_{12}, \gamma_{34})$		$-\frac{1}{m_0 s_3} F_{12} f_{34}$
	11	$(\gamma_{12}, \gamma_{34})$		$\frac{1}{m_0 s_1 s_3} f_{12} f_{34}$
Обозначения: e_β — единичный вектор вдоль связи β; $f_{\beta\gamma} = \frac{1}{\sin \vartheta_{\beta\gamma}} (e_\gamma - e_\beta \cos \vartheta_{\beta\gamma})$ — единичный вектор в плоскости $(\beta\gamma)$, перпендикулярный связи β; $F_{\beta\gamma} = \frac{1}{s_\beta} f_{\beta\gamma} + \frac{1}{s_\gamma} f_{\gamma\beta}$; m_0, m_1, m_2, m_3 — массы атомов, s_β — длина связи β; $\vartheta_{\beta\gamma}$ — угол между связями β и γ.				

Они выражены через векторы e , f и

$$F_{YX} = \frac{f_{YZ}}{s_{XY}} + \frac{f_{ZY}}{s_{XZ}}, \quad (7,19)$$

которые для случая двух одинаковых связей ($s_{XY} = s_{XZ} = s$) равны

$$F_{YZ} = \frac{1}{s} (f_{YZ} + f_{ZY}) \quad (7,20)$$

и направлены по биссектрисе угла (XY, XZ) (рис. 12). Для каждого типа взаимодействия приведён пояснительный чертёж. Для краткости связи нумеруются одной цифрой. Атомы, являющиеся общими для взаимодействующих связей и углов, показаны на чертежах сплошными кружками, остальные светлыми кружками.

В таблице даны векторные выражения для коэффициентов взаимодействия; от этих выражений легко перейти к явным выражениям через углы ϑ_{ik} . Например, для коэффициента (q_1, γ_{12}) мы имеем

$$-\frac{1}{m_0} \frac{e_1 f_{21}}{s_2} = -\frac{1}{m_0 s_2} \sin \vartheta_{12}. \quad (7,21)$$

а для коэффициента $(\gamma_{12}, \gamma_{12})$, учитывая (7,19),

$$\begin{aligned} & \frac{1}{m_0} F_{12}^2 + \frac{1}{m_1 s_1^2} f_{12}^2 + \frac{1}{m_2 s_2^2} f_{21}^2 = \\ &= \frac{1}{m_0} \left(\frac{f_{12}}{s_1} + \frac{f_{21}}{s_2} \right)^2 + \frac{1}{m_1 s_1^2} + \frac{1}{m_2 s_2^2} = \\ &= \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{s_1^2} + \frac{1}{s_2^2} - \frac{2}{s_1 s_2} \cos \vartheta_{12} \right) + \frac{1}{m_1 s_1^2} + \frac{1}{m_2 s_2^2}. \end{aligned} \quad (7,22)$$

Таблица 1 позволяет сразу выписывать коэффициенты взаимодействия для различных возможных случаев. Таким образом, задача

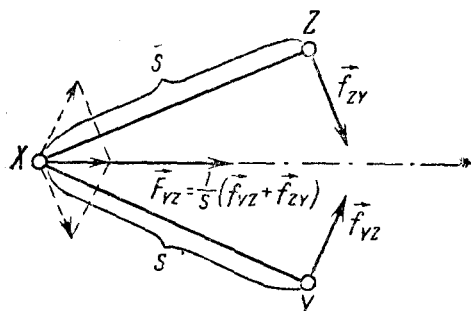


Рис. 12. Направление вектора F для случая двух одинаковых связей.

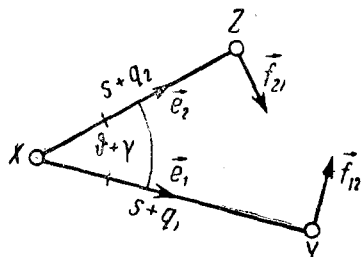


Рис. 13. Трёхатомная молекула типа XYZ.

их определения, а, следовательно, и задача нахождения коэффициентов полного взаимодействия D , разрешена до конца.

Рассмотрим пример составления векового уравнения для определения частот колебаний трёхатомной молекулы (рис. 13). Вводя валентно-силовые координаты q_1, q_2 и γ и пользуясь таблицей 1 и формулами (7,17), (7,21) и (7,22), мы сразу выписываем в виде

таблицы коэффициенты кинематического взаимодействия:

$$\begin{array}{c} q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{array} \begin{array}{c} q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{array} \left| \begin{array}{ccc} \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_1} & \frac{1}{m_0} \cos \vartheta & -\frac{1}{m_0 s_2} \sin \vartheta \\ \frac{1}{m_0} \cos \vartheta & \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_2} & -\frac{1}{m_0 s_1} \sin \vartheta \\ -\frac{1}{m_0 s_2} \sin \vartheta & -\frac{1}{m_0 s_1} \sin \vartheta & \frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{s_1^2} + \frac{1}{s_2^2} - \frac{2 \cos \vartheta}{s_1 s_2} \right) + \frac{1}{m_1 s_1^2} + \frac{1}{m_2 s_2^2} \end{array} \right| \quad (7,23)$$

Коэффициенты динамического взаимодействия k_{ij} — силовые постоянные — мы также выписываем в виде таблицы, пользуясь выражением (5,6) для потенциальной энергии в валентно-силовых координатах: это выражение является частным случаем общей формулы (6,2) (причём в сумме по i и j члены с $i \neq j$ входят по два раза):

$$\begin{array}{c} q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{array} \begin{array}{c} q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{array} \left| \begin{array}{ccc} k_1 & h & a_1 \\ h & k_2 & a_2 \\ a_1 & a_2 & k_\gamma \end{array} \right|. \quad (7,24)$$

Коэффициенты полного взаимодействия определяются теперь по формуле (6,14), которая означает, что j -тый коэффициент в l -той строке получается умножением l -той строки таблицы (7,23) на j -тый столбец таблицы (7,24), т. е. по правилам матричного умножения. Например, коэффициент полного взаимодействия (q_1, γ) (третий коэффициент первой строки) получается умножением строки q_1 в (7,23) на столбец γ в (7,24), т. е.

$$D_{q_1 \gamma} = \left(\frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_1} \right) a_1 + \frac{1}{m_0} \cos \vartheta \cdot a_2 - \frac{1}{m_0 s_2} \sin \vartheta \cdot k_\gamma. \quad (7,25)$$

Выписывая таблицу всех коэффициентов D , вычитая из её диагональных элементов ω^2 и приравнивая соответствующий определитель нулю, мы получаем искомое вековое уравнение. Для простоты мы приводим его для модели валентных сил, когда в (7,24) постоянные $h = a_1 = a_2 = 0$; оно имеет вид

$$\left| \begin{array}{ccc} \left(\frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_1} \right) \cdot k_1 - \omega^2 & \frac{1}{m_0} \cos \vartheta \cdot k_2 & -\frac{1}{m_0 s_2} \sin \vartheta \cdot k_\gamma \\ \frac{1}{m_0} \cos \vartheta \cdot k_1 & \left(\frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_2} \right) \cdot k_2 - \omega^2 & -\frac{1}{m_0 s_1} \sin \vartheta \cdot k_\gamma \\ -\frac{1}{m_0 s_2} \sin \vartheta \cdot k_1 & -\frac{1}{m_0 s_1} \sin \vartheta \cdot k_2 & \left[\frac{1}{m_0} \left(\frac{1}{s_1^2} + \frac{1}{s_2^2} - \frac{2 \cos \vartheta}{s_1 s_2} \right) + \frac{1}{m_1 s_1^2} + \frac{1}{m_2 s_2^2} \right] k_\gamma - \omega^2 \end{array} \right| = 0. \quad (7,26)$$

Корни этого кубического уравнения дают искомые частоты колебаний. Следует иметь в виду, что m_0, m_1, m_2, s_1, s_2 и ϑ для конкретной молекулы известной формы и размеров являются заданными и численными коэффициентами.

В заключение данного параграфа отметим, что из уравнений движения в естественных координатах q и γ автоматически следует равенство нулю количества движения и момента количества движения при изменении этих координат, т. е. рассматриваемое движение является чисто колебательным. Это может быть проверено непосредственно составлением выражений для количества движения и момента количества движения^{27,1} и представляет следствие того, что координаты q и γ относительные, зависящие от разностей смещений атомов [см. (5,16) и (5,19)]. Найденные нами кинематические коэффициенты A_k , связанные соотношением (6,9) с коэффициентами в выражении для кинетической энергии (6,1), соответствуют тому случаю, когда это выражение (6,1) берётся уже с учётом равенства нулю количества движения и момента количества движения.

§ 8. КООРДИНАТЫ СИММЕТРИИ

Если для трёхатомной молекулы получается вековое уравнение третьей степени, то уже для четырёхатомной молекулы получается уравнение шестой степени ($3N-6=3\cdot 4-6=6$ колебательных степеней свободы), а для пятиатомной, например метана CH_4 , — уже девятой степени. Поэтому чрезвычайно существенным является понижение степени векового уравнения и упрощение методики его составления, становящейся весьма громоздкой для уравнений высоких степеней. Для молекул, обладающих симметрией, это достигается путём введения координат симметрии.

Координаты симметрии представляют промежуточное звено между естественными координатами и искомыми нормальными координатами, в которых задача о колебаниях полностью разделяется. В нормальных координатах для каждой степени свободы мы имеем, считая колебания малыми, задачу о гармоническом колебании. Согласно (6,26) и (6,27) полная энергия

$$\begin{aligned} H = T + U &= \frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \dot{Q}_s^2 + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^n \omega_s^2 Q_s^2 = \\ &= \sum_{s=1}^n \left(\frac{1}{2} \dot{Q}_s^2 + \frac{1}{2} \omega_s^2 Q_s^2 \right) = \sum_{s=1}^n H_s, \end{aligned} \quad (8,1)$$

где

$$H_s = \frac{1}{2} \dot{Q}_s^2 + \frac{1}{2} \omega_s^2 Q_s^2. \quad (8,2)$$

В исходных естественных координатах x согласно (6,1) и (6,2)

$$H = T + U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n (T_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k + k_{ij} x_i x_k). \quad (8,3)$$

Благодаря наличию членов, содержащих T_{ij} и k_{ij} ($i \neq j$) и характеризующих взаимодействие различных координат x_i и x_j , мы имеем одну задачу для всех n степеней свободы, в то время, как в нормальных координатах мы имеем n независимых задач для одной степени свободы каждая. В координатах симметрии достигается частичное разделение задачи — задача для n степеней свободы распадается на несколько задач, для меньшего числа степеней свободы каждая.

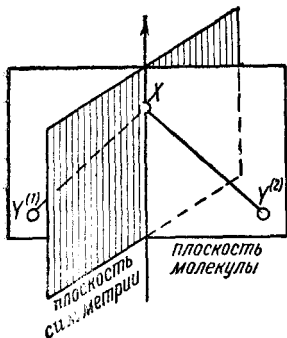


Рис. 14. Симметрия молекулы типа XY_2 .

Введение координат симметрии и достигаемое при этом упрощение задачи мы рассмотрим на примере симметричной нелинейной трёхатомной молекулы XY_2 (рис. 14), обладающей плоскостью симметрии, перпендикулярной плоскости молекулы. При отражении в этой плоскости*) нормальная конфигурация молекулы переходит сама в себя — атом X остаётся на месте, а атомы Y меняются местами. Связи $X-Y^{(1)}$ и $X-Y^{(2)}$,

переходящие при этом друг в друга, мы будем называть эквивалентными; изменения q_1 и q_2 их длин представляют собой эквивалентные колебательные координаты^{42, 43}. В валентно-силовых координатах q_1 , q_2 и γ (γ — изменение угла $Y^{(1)}XY^{(2)}$) кинетическая и потенциальная энергия будут иметь вид

$$T = \frac{1}{2} T_q (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \frac{1}{2} T_\gamma \dot{\gamma}^2 + T_{qq} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + T_{q\gamma} (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \dot{\gamma} \quad (8,4)$$

и

$$U = \frac{1}{2} k_q (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} k_\gamma \gamma^2 + h_{q1} q_2 + a (q_1 + q_2) \gamma. \quad (8,5)$$

Выражение для U есть частный случай (5,6): в силу симметрии $k_1 = k_2 = k$ и $a_1 = a_2 = a$.

Введём вместо q_1 и q_2 новые координаты — симметричную

$$q^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) \quad (8,6)$$

*) А также при повороте на 180° вокруг вертикальной оси симметрии, проходящей через атом X.

и антисимметричную

$$q^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \quad (8,7)$$

Эквивалентные координаты q_1 и q_2 выразятся, обратно, через $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$ формулами

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q^{(A)} + q^{(B)}), \\ q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q^{(A)} - q^{(B)}). \end{aligned} \right\} \quad (8,8)$$

Когда изменяется только $q^{(A)}$ ($q^{(B)} = 0$), то

$$q_1 = q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(A)}, \quad (8,9)$$

т. е. смещённая конфигурация молекулы при отражении не меняется (рис. 15). Когда изменяется только $q^{(B)}$ ($q^{(A)} = 0$), то

$$q_1 = -q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(B)} \quad (8,10)$$

и при отражении меняется знак смещений атомов из прежних положений равновесия (рис. 16).

Координата γ является симметричной — при отражении смещённая конфигурация переходит сама в себя (рис. 17). Поэтому можно написать

$$\gamma = \gamma^{(A)}. \quad (8,11)$$

В координатах $q^{(A)}$, $q^{(B)}$ и $\gamma^{(A)}$ выражения (8,4) и (8,5) примут вид

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} (T_q + T_{qq}) \dot{q}^{(A)2} + \frac{1}{2} (T_q - T_{qq}) \dot{q}^{(B)2} + \\ &\quad + \frac{1}{2} T_\gamma \dot{\gamma}^{(A)2} + \sqrt{2} T_{q\gamma} \dot{q}^{(A)} \dot{\gamma}^{(A)}. \end{aligned} \quad (8,12)$$

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} (k_q + h) q^{(A)2} + \frac{1}{2} (k_q - h) q^{(B)2} + \\ &\quad + \frac{1}{2} k_\gamma \gamma^{(A)2} + \sqrt{2} a q^{(A)} \gamma^{(A)}. \end{aligned} \quad (8,13)$$

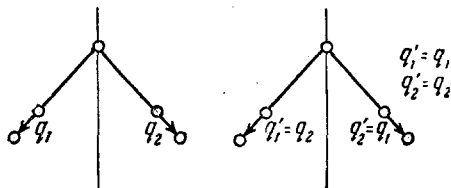


Рис. 15. Отражение для смещений типа A ($q_1 = q_2$).

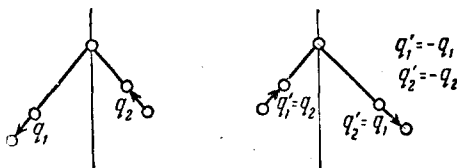


Рис. 16. Отражение для смещений типа B ($q_1 = -q_2$).

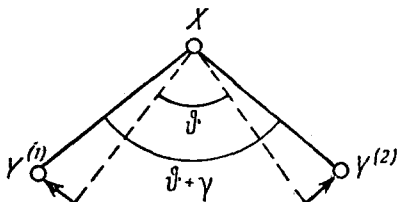


Рис. 17. Симметрия угловой координаты γ .

(8,12) и (8,13) не содержат членов с «перекрёстными» произведениями симметричных координат на антисимметричную, и поэтому полную энергию можно записать в виде

$$H = T + U = H^{(A)} + H^{(B)}, \quad (8,14)$$

где

$$\begin{aligned} H^{(A)} = T^{(A)} + U^{(A)} = & \frac{1}{2} (T_q + T_{qq}) \dot{q}^{(A)2} + \frac{1}{2} T_\gamma \dot{\gamma}^{(A)2} + \\ & + \sqrt{2} T_{q\gamma} \dot{q}^{(A)} \dot{\gamma}^{(A)} + \frac{1}{2} (k_q + h) q^{(A)2} + \frac{1}{2} k_\gamma \gamma^{(A)2} + \\ & + \sqrt{2} a q^{(A)} \gamma^{(A)}, \end{aligned} \quad (8,15)$$

$$\begin{aligned} H^{(B)} = T^{(B)} + U^{(B)} = \\ = \frac{1}{2} (T_q - T_{qq}) q^{(B)2} + \frac{1}{2} (k_q - h) q^{(B)2}. \end{aligned} \quad (8,16)$$

Мы получили две независимые задачи — для симметричных колебаний задачу для двух степеней свободы и для антисимметричных колебаний задачу для одной степени свободы. Частоты симметричных колебаний ω_1^2 и ω_2^2 определяются из векового уравнения второй степени, а симметричные координаты $q^{(A)}$ и $\gamma^{(A)}$ выразятся через соответствующие нормальные координаты Q_1 и Q_2 по формулам

$$\left. \begin{aligned} q^{(A)} &= C_1 Q_1 + C_2 Q_2, \\ \gamma^{(A)} &= D_1 Q_1 + D_2 Q_2. \end{aligned} \right\} \quad (8,17)$$

Частота антисимметричного колебания ω_3^2 будет равна просто

$$\omega_3^2 = \frac{k_q - h}{T_q - T_{qq}}, \quad (8,18)$$

а координата $q^{(B)}$ пропорциональна нормальной координате Q_3

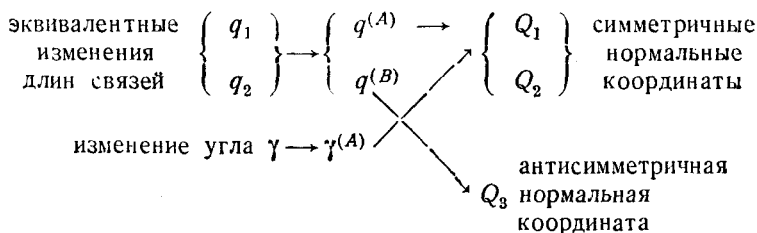
$$q^{(B)} = C_3 Q_3. \quad (8,19)$$

Полная энергия в нормальных координатах будет

$$H = \frac{1}{2} (\dot{Q}_1^2 + \omega_1^2 Q_1^2) + \frac{1}{2} (\dot{Q}_2^2 + \omega_2^2 Q_2^2) + \frac{1}{2} (\dot{Q}_3^2 + \omega_3^2 Q_3^2). \quad (8,20)$$

Координаты $q^{(A)}$, $q^{(B)}$, $\gamma^{(A)}$ и представляют координаты симметрии. Они являются линейными комбинациями эквивалентных естественных координат q_1 , q_2 , γ и связаны с ними формулами (8,8) и (8,11); через нормальные координаты они выражаются формулами (8,17) и (8,19). Совокупность этих формул даёт переход от естественных координат

к нормальным через посредство координат симметрии; переход этот можно пояснить схемой



Каждая координата симметрии характеризуется, с одной стороны, тем, комбинацией какого рода эквивалентных естественных координат она является и, с другой стороны, принадлежностью к определённому типу симметрии колебаний.

В общем виде переход от эквивалентных естественных координат $x_{\lambda\alpha}$ (мы их обозначаем двумя значками λ и α ; λ — род эквивалентных координат, α — номер эквивалентной координаты рода λ) к нормальным координатам $Q_s^{(R)}$ типа симметрии R через посредство координат симметрии $z_\lambda^{(R)}$ выразится формулами

$$x_{\lambda\alpha} = \sum_R c_{\lambda\alpha}^{(R)} z_\lambda^{(R)} \quad (8,21)$$

(суммирование по различным типам симметрии колебаний),

$$z_\lambda^{(R)} = \sum_s g_{\lambda s}^{(R)} Q_s^{(R)} \quad (8,22)$$

(суммирование по всем нормальным координатам данного типа симметрии R).

Для рассмотренного примера

$$\begin{array}{l} \text{эквивалентные} \\ \text{изменения} \\ \text{длин связей} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} x_{q1} = q_1; \quad z_q^{(A)} = q^{(A)}; \quad Q_1^{(A)} = Q_1 \\ x_{q2} = q_2; \quad z_q^{(B)} = q^{(B)}; \quad Q_2^{(A)} = Q_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{симметричные} \\ \text{нормальные} \\ \text{координаты} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{изменение} \\ \text{угла} \end{array} z_\gamma = \gamma; \quad z_\gamma^{(A)} = \gamma^{(A)}; \quad Q_3^{(B)} = Q_3 \quad \begin{array}{l} \text{антисимметричная} \\ \text{нормальная коор-} \\ \text{дината} \end{array} \quad (8,23)$$

и (8,8), (8,11) представляют частный случай формул (8,21), а (8,17), (8,19) — частный случай формул (8,22).

Коэффициенты c в (8,21) определяются исключительно свойствами симметрии молекулы. Мы их будем называть коэффициентами

симметрии. Для координат q_1 , q_2 и γ они имеют значения, согласно (8,8) и (8,11):

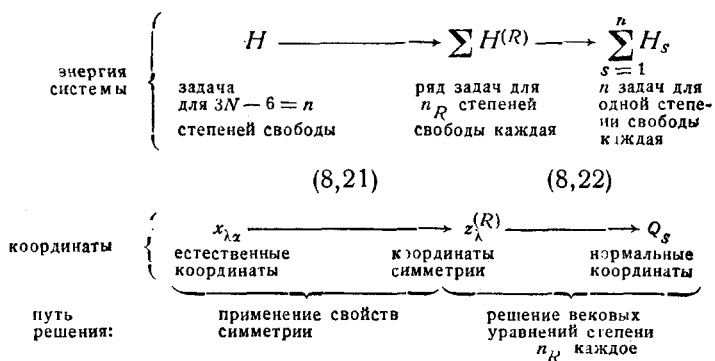
$$\left. \begin{aligned} c_{q_1}^{(A)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_{q_1}^{(B)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \\ c_{q_2}^{(A)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_{q_2}^{(B)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \right\} \quad (8,24)$$

$$c_{\gamma}^{(A)} = 1. \quad (8,25)$$

Для различных типов симметрии молекул коэффициенты симметрии были классифицированы и вычислены для важнейших случаев автором⁴³. Для простейших случаев, как рассмотренный выше, они получаются сразу из наглядных соображений, для более сложных случаев их определение может быть произведено, применяя математический аппарат учения о свойствах симметрии — теорию групп⁴².

Коэффициенты g в (8,22) определяются конкретными свойствами молекулы, в первую очередь силовыми постоянными, и легко находятся, когда решена задача определения частот колебаний данного типа симметрии.

Решение колебательной задачи, при учёте свойств симметрии путём введения координат симметрии, может быть представлено следующей схемой:



Таким образом, необходимо составить вековые уравнения для каждого типа R симметрии колебаний в отдельности. Число таких уравнений и их степени n_R , т. е. числа колебаний различных типов симметрии, непосредственно получаются путём подсчёта числа координат симметрии различных типов R . В рассмотренном случае молекулы XY_2 мы имеем одно квадратное уравнение (координаты $q^{(A)}$, $\gamma^{(A)}$) и одно уравнение первой степени (координата $q^{(B)}$).

В общем виде энергия колебаний типа симметрии R будет

$$H^{(R)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{n_R} T_{\lambda\mu}^{(R)} \dot{z}_{\lambda}^{(R)} \dot{z}_{\mu}^{(R)} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{n_R} k_{\lambda\mu}^{(R)} z_{\lambda}^{(R)} z_{\mu}^{(R)}, \quad (8,26)$$

где суммирование производится по n_R колебаниям этого типа. В случае формулы (8,15) $n_R = n_A = 2$ и

$$\left. \begin{aligned} T_{qq}^{(A)} &= T_q + T_{qq}; & T_{\gamma\gamma}^{(A)} &= T_{\gamma}; & T_{q\gamma}^{(A)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} T_{q\gamma}; \\ k_{qq}^{(A)} &= k_q + k; & k_{\gamma\gamma}^{(A)} &= k_{\gamma}; & k_{q\gamma}^{(A)} &= \sqrt{2} a. \end{aligned} \right\} \quad (8,27)$$

Вместо постоянных T_{ij} и k_{ij} в (8,3) мы имеем постоянные $T_{\lambda\mu}^{(R)}$ и $k_{\lambda\mu}^{(R)}$ в (8,26). Аналогично вместо коэффициентов взаимодействия $A_{\lambda\mu}$ (6,9) и D_{ij} (6,14) мы будем иметь коэффициенты $A_{\lambda\mu}^{(R)}$ и $D_{\nu\mu}^{(R)}$, определяемые формулами

$$\sum_{\lambda=1}^{n_R} A_{\nu\lambda}^{(R)} T_{\lambda\mu}^{(R)} = \delta_{\nu\mu}, \quad (8,28)$$

$$D_{\nu\mu}^{(R)} = \sum_{\lambda=1}^{n_R} A_{\nu\lambda}^{(R)} k_{\lambda\mu}^{(R)}. \quad (8,29)$$

Аналогично (6,11), (6,17) и (6,24) мы получаем уравнения движения

$$\ddot{z}_{\nu} = - \sum_{\lambda\mu} A_{\nu\lambda}^{(R)} k_{\lambda\mu}^{(R)} z_{\mu}^{(R)} = - \sum_{\lambda} A_{\nu\lambda}^{(R)} \frac{\partial U^{(R)}}{\partial z_{\lambda}^{(R)}}, \quad (8,30)$$

вековое уравнение степени n_R :

$$|D_{\nu\mu}^{(R)} - \delta_{\nu\mu} \omega^2| = 0 \quad (8,31)$$

и систему n_R уравнений для определения n_R амплитуд:

$$\sum_{\mu=1}^{n_R} (D_{\nu\mu}^{(R)} - \delta_{\nu\mu} \omega_s^2) g_{\mu s}^{(R)} = 0, \quad (8,32)$$

где $g_{\mu s}^{(R)}$ — коэффициенты, связывающие координаты симметрии с соответствующими нормальными координатами согласно (8,22). Значок R во всех этих формулах показывает, что все величины относятся к колебаниям типа симметрии R . Мы будем их называть «приведёнными» величинами. $D_{\nu\mu}^{(R)}$, $A_{\nu\lambda}^{(R)}$ и $k_{\lambda\mu}^{(R)}$ — приведённые коэффициенты полного, кинематического и динамического взаимодействия координат симметрии λ .

§ 9. СОСТАВЛЕНИЕ ВЕКОВЫХ УРАВНЕНИЙ ПРИ УЧЁТЕ СИММЕТРИИ

Составление вековых уравнений (8,31) для каждого типа колебаний в отдельности сводится к нахождению в явном виде*) приведённых коэффициентов полного взаимодействия D_{μ}^R . Они могут быть найдены, когда известны коэффициенты взаимодействия в естественных координатах (§ 7) и коэффициенты симметрии (§ 8), связывающие естественные координаты с координатами симметрии. При этом можно исходить либо непосредственно из коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия A_{ii} и k_{ij} в естественных координатах, либо из уже готовых коэффициентов полного взаимодействия D_{ij} . Мы сперва рассмотрим последний способ на примере симметричной трёхатомной молекулы XY_2 , ограничиваясь для простоты моделью валентных сил.

Коэффициенты полного взаимодействия для молекулы XY_2 , как частного случая молекулы XYZ , содержатся в вековом уравнении (7,26), которое мы запишем в виде

$$\begin{vmatrix} D_{q^1, q^1} - \omega^2 & D_{q^1, q^2} & D_{q^1, \gamma} \\ D_{q^2, q^1} & D_{q^2, q^2} - \omega^2 & D_{q^2, \gamma} \\ D_{\gamma, q^1} & D_{\gamma, q^2} & D_{\gamma\gamma} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (9,1)$$

где

$$D_{q^1, q^1} = D_{q^2, q^2} = \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \cdot k_q, \quad (9,2)$$

$$D_{\gamma, \gamma} = \left[\frac{2}{Ms^2} (1 - \cos \vartheta) + \frac{2}{ms^2} \right] k_r, \quad (9,3)$$

$$D_{q^1, q^2} = D_{q^2, q^1} = \frac{1}{M} \cos \vartheta \cdot k_q, \quad (9,4)$$

$$D_{q^1, \gamma} = D_{q^2, \gamma} = \frac{-1}{Ms} \sin^2 \vartheta \cdot k_r, \quad (9,5)$$

$$D_{\gamma, q^1} = D_{\gamma, q^2} = \frac{-1}{Ms} \sin \vartheta \cdot k_r. \quad (9,6)$$

Здесь $M = m_0$ — масса атома X, $m = m_1 = m_2$ — масса атомов Y, s — равновесное расстояние X—Y, $k_q = k_1 = k_2$ и k_r — силовые постоянные для связи X—Y и угла Y—X—Z.

Уравнения движения в естественных координатах q_1, q_2, γ [т. е. уравнения типа (6,11)], условие разрешимости которых даёт вековое уравнение (9,1), имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -D_{q^1, q^1} q_1 - D_{q^1, q^2} q_2 - D_{q^1, \gamma} \dot{\gamma}, \\ \ddot{q}_2 &= -D_{q^2, q^1} q_1 - D_{q^2, q^2} q_2 - D_{q^2, \gamma} \dot{\gamma}, \\ \ddot{\gamma} &= -D_{\gamma, q^1} q_1 - D_{\gamma, q^2} q_2 - D_{\gamma, \gamma} \dot{\gamma}. \end{aligned} \right\} \quad (9,7)$$

*) В примере молекулы XY_2 в формулы (8,15) и (8,16) входят коэффициенты T_{ij} , которые в явном виде нам пока неизвестны.

Примем во внимание теперь симметрию колебаний. Для симметричных колебаний мы имеем, согласно (8,9) и (8,11)

$$q_1 = q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(A)}, \quad \gamma = \gamma^{(A)}. \quad (9,8)$$

Подставляя эти выражения в (9,7), мы получаем

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \ddot{q}^{(A)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (D_{q^1, q^1} + D_{q^1, q^2}) q^{(A)} - D_{q^1, \gamma} \gamma^{(A)}, \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \ddot{q}^{(A)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (D_{q^2, q^1} + D_{q^2, q^2}) q^{(A)} - D_{q^2, \gamma} \gamma^{(A)}, \\ \ddot{\gamma}^{(A)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (D_{\gamma, q^1} + D_{\gamma, q^2}) q^{(A)} - D_{\gamma, \gamma} \gamma^{(A)}. \end{aligned} \right\} \quad (9,9)$$

Первые два уравнения согласно (9,2), (9,4) и (9,5) совпадают, и мы получаем, учитывая ещё (9,6):

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}^{(A)} &= -\left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} (1 + \cos \vartheta) \right] k_q \cdot q^{(A)} + \frac{\sqrt{2}}{Ms} \sin \vartheta \cdot k_\gamma \cdot \gamma^{(A)} = \\ &= -D_{q, q}^{(A)} q^{(A)} - D_{q, \gamma} \gamma^{(A)}, \\ \ddot{\gamma}^{(A)} &= \frac{\sqrt{2}}{Ms} \sin \vartheta \cdot k_q \cdot q^{(A)} - \left[\frac{2}{Ms^2} (1 - \cos \vartheta) + \frac{2}{ms^2} \right] k_\gamma \gamma^{(A)} = \\ &= -D_{\gamma, q}^{(A)} q^{(A)} - D_{\gamma, \gamma} \gamma^{(A)}. \end{aligned} \right\} \quad (9,10)$$

Условием разрешимости этих уравнений является исконое вековое уравнение второй степени для симметричных колебаний

$$\begin{vmatrix} D_{q, q}^{(A)} - \omega^2 & D_{q, \gamma}^{(A)} \\ D_{\gamma, q}^{(A)} & D_{\gamma, \gamma}^{(A)} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (9,11)$$

Здесь

$$\begin{aligned} D_{q, q}^{(A)} &= \frac{1}{1/\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} D_{q^1, q^1} + \frac{1}{\sqrt{2}} D_{q^1, q^1} \right) = \\ &= \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} (1 + \cos \vartheta) \right] \cdot k_q, \end{aligned} \quad (9,12)$$

$$D_{q, \gamma}^{(A)} = \frac{1}{1/\sqrt{2}} D_{q^1, \gamma} = -\sqrt{2} \frac{1}{Ms} \sin \vartheta \cdot k_\gamma, \quad (9,13)$$

$$D_{\gamma, q}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} D_{\gamma, q^1} + \frac{1}{\sqrt{2}} D_{\gamma, q^2} = -\sqrt{2} \frac{1}{Ms} \sin \vartheta k_q, \quad (9,14)$$

$$D_{\gamma, \gamma}^{(A)} = D_{\gamma, \gamma} = \frac{2}{s^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} (1 - \cos \vartheta) \right] \cdot k_\gamma \quad (9,15)$$

— приведённые коэффициенты полного взаимодействия для симметричных колебаний. Решение векового уравнения (9,11) и даёт искомые частоты ω_1 и ω_2 симметричных колебаний.

Уравнения типа (8,32) для определения амплитуд будут

$$\left. \begin{aligned} (D_{q,q}^{(A)} - \omega_s^2) C_s - D_{q,\gamma}^{(A)} D_s &= 0 \\ D_{\gamma,q}^{(A)} C_s - (D_{\gamma,\gamma}^{(A)} - \omega_s^2) D_s &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (9,16)$$

здесь $g_{qs} = C_s$, $g_{\gamma s} = D_s$ [см. (8,17)]. Легко проверить, что оба уравнения (9,16) дают одинаковый результат для отношения D_s/C_s , определяющего относительные амплитуды $q^{(A)}$ и $\gamma^{(A)}$ для s -того ($s=1,2$) нормального колебания.

Ещё проще обстоит дело для антисимметричного колебания. Согласно (8,10) и в силу симметричности угла γ , для этого колебания

$$q_1 = -q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(B)}, \quad \gamma = 0, \quad (9,17)$$

и в системе (9,7) первое и второе уравнения дают одинаковый результат

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \ddot{q}^{(B)} = -\frac{1}{\sqrt{2}} D_{q^1, q^1} q^{(B)} + \frac{1}{\sqrt{2}} D_{q^1, q^2} q^{(B)}, \quad (9,18)$$

а третье уравнение тождественно обращается в нуль, если учесть (9,6):

$$\begin{aligned} 0 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} D_{\gamma, q^1} q^{(B)} + \frac{1}{\sqrt{2}} D_{\gamma, q^2} q^{(B)} + D_{\gamma, \gamma} \cdot 0 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-D_{\gamma, q^1} + D_{\gamma, q^2}) q^{(B)} + D_{\gamma, \gamma} \cdot 0 = 0 \cdot q^{(B)} + D_{\gamma, \gamma} \cdot 0 = 0. \end{aligned} \quad (9,19)$$

Окончательно получаем

$$\ddot{q}^{(B)} = -\left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} (1 - \cos \vartheta) \right] k_q \cdot q^{(B)} = D_{q,q}^{(B)} q^{(B)}, \quad (9,20)$$

где

$$\begin{aligned} D_{q,q}^{(B)} &= \frac{1}{1/\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} D_{q^1, q^1} - \frac{1}{\sqrt{2}} D_{q^1, q^2} \right) = \\ &= \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} (1 - \cos \vartheta) \right] \cdot k_q. \end{aligned} \quad (9,21)$$

Частота антисимметричного колебания получается в явном виде

$$\omega_3^2 = \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} (1 - \cos \vartheta) \right] \cdot k_q. \quad (9,22)$$

Формулы (9,12) — (9,15) и (9,21) определяют приведённые коэффициенты полного взаимодействия $D_{\lambda\mu}^{(R)}$ через коэффициенты полного взаимодействия в естественных координатах D_{IJ} . Коэффициенты, на которые умножаются D_{q^1, q^1} , D_{q^1, q^2} и т. д. в этих формулах, — это коэффициенты симметрии (8,24), и мы можем написать, например, (9,12) в виде

$$D_{qq}^{(A)} = \frac{1}{c_{q^1}^{(A)}} [D_{q^1, q^1} c_{q^1}^{(A)} + D_{q^1, q^2} c_{q^2}^{(A)}], \quad (9,23)$$

(9,14) в виде

$$D_{\gamma, q}^{(A)} = \frac{1}{c_{\gamma}^{(A)}} [D_{\gamma, q_1} c_{q_1}^{(A)} + D_{\gamma, q_2} c_{q_2}^{(A)}], \quad (9,24)$$

а (9,21) в виде

$$D_{qq}^{(B)} = \frac{1}{c_{q_1}^{(B)}} [D_{q_1, q_1} c_{q_1}^{(B)} + D_{q_1, q_2} c_{q_2}^{(B)}]. \quad (9,25)$$

Таким образом, для получения приведённого коэффициента взаимодействия координаты симметрии $z_{\lambda}^{(R)}$ (например, $\gamma^{(A)}$) с координатой симметрии $z_{\mu}^{(R)}$ (например, $q^{(A)}$) нужно помножить коэффициенты $D_{\lambda\alpha, \mu\beta}$ взаимодействия двух естественных координат $x_{\lambda\alpha}$ (в данном случае γ) и $x_{\mu\beta}$ (в данном случае q_{β} , $\beta = 1, 2$) на коэффициенты симметрии $c_{\mu\beta}^{(R)}$ (в данном случае $c_{q_{\beta}}^{(A)}$), просуммировать по β , т. е. по всем эквивалентным координатам рода μ и разделить на $c_{\lambda\alpha}^{(R)}$ (в данном случае $c_{\gamma}^{(A)} = 1$)

$$D_{\lambda\mu}^{(R)} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(R)}} \sum_{\beta} D_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(R)}. \quad (9,26)$$

Формула (9,26) выражает искомое правило определения приведённых коэффициентов полного взаимодействия. Отметим, что при этом α произвольно, т. е. безразлично, какую именно из эквивалентных координат $x_{\lambda\alpha}$ брать, например q_1 или q_2 ; действительно,

$$D_{qq} = \frac{1}{c_{q_1}^{(A)}} (D_{q_1, q_1} c_{q_1}^{(A)} + D_{q_1, q_2} c_{q_2}^{(A)}) = \frac{1}{c_{q_2}^{(A)}} (D_{q_2, q_1} c_{q_1}^{(A)} + D_{q_2, q_2} c_{q_2}^{(A)}). \quad (9,27)$$

Можно показать⁴², что приведённые коэффициенты кинематического и динамического взаимодействия $A_{\lambda\mu}^{(R)}$ и $k_{\lambda\mu}^{(R)}$ получаются из соответствующих коэффициентов $A_{\lambda\alpha, \mu\beta}$ и $x_{\lambda\alpha, \mu\beta}$ по точно такому же закону, т. е.

$$A_{\lambda\mu}^{(R)} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(R)}} \sum_{\beta} A_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(R)} \quad (\alpha — произвольное), \quad (9,28)$$

$$k_{\lambda\mu}^{(R)} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(R)}} \sum_{\beta} k_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(R)} \quad (\alpha — произвольное). \quad (9,29)$$

Поэтому можно, не составляя коэффициентов полного взаимодействия $D_{\lambda\alpha, \mu\beta}$ по формулам (6,14) (где теперь каждая естественная координата обозначена двумя значками $\lambda\alpha$ или $\mu\beta$), сразу определять приведённые кинематические и динамические коэффициенты, а затем находить коэффициенты $D_{\nu\mu}^{(R)}$ по формуле (8,29). В случае большого числа колебательных степеней свободы, данный способ часто бывает весьма удобен и мы его применим в следующем параграфе для слу-

чая молекулы метана, здесь же мы получим вековые уравнения для симметричных и антисимметричных колебаний молекулы XY_2 также и этим методом. Мы исходим из таблиц кинематических и динамических коэффициентов (7,23) и (7,24), причём опять полагаем $m_0 = M$, $m_1 = m_2 = m$, $s_1 = s_2 = s$, $k_1 = k_2 = k_q$, $a_1 = a_2 = a$. Все необходимые коэффициенты мы выписываем в таблице 2. Затем мы применяем правила (9,28) и (9,29). Это сводится к умножению коэффициентов соответствующей

Таблица 2

Коэффициенты взаимодействия и коэффициенты симметрии для молекулы XY_2

Типы коэффициентов	Координаты	Эквивалентные координаты $x_{\lambda\beta}$ рода q		
		$x_{q1} = q_1$	$x_{q2} = q_2$	$x_\gamma = \gamma$
Коэффициенты кинематического взаимодействия	$\begin{cases} q_1 \\ \gamma \end{cases}$	$\frac{1}{m} + \frac{1}{M}$ $-\frac{1}{Ms} \sin \vartheta$	$\frac{1}{M} \cos \vartheta$ $-\frac{1}{Ms} \sin \vartheta$	$-\frac{1}{Ms} \sin \vartheta$ $\frac{2}{s^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \times \right.$ $\left. \times (1 - \cos \vartheta) \right]$
Коэффициенты динамического взаимодействия	$\begin{cases} q_1 \\ \gamma \end{cases}$	k_q a	h a	a k_γ
Коэффициенты симметрии	$\begin{cases} \text{симметричные} \\ \text{колебания} \end{cases}$	$c_{q1}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$c_{q2}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$c_\gamma^{(A)} = 1$
	$\begin{cases} \text{антисимметричные} \\ \text{колебания} \end{cases}$	$c_{q1}^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$c_{q2}^{(B)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$	$c_\gamma^{(B)} = 0$

M — масса атома X, m — масса атома Y, s — длина связи X — Y.

щей строки q или γ на стоящие под ними коэффициенты симметрии, суммированию для координат рода q по значкам 1 и 2 и делению на соответствующий коэффициент $c_{q1} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ или $c_\gamma = 1$. Например,

$$\begin{aligned}
 A_{q,q}^{(A)} &= \frac{1}{c_{q1}^{(A)}} (A_{q1,q1} c_{q1}^{(A)} + A_{q1,q2} c_{q2}^{(A)}) = \\
 &= -\sqrt{2} \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{M} \cos \vartheta \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right] = \\
 &= \frac{1}{m} + \frac{1}{M} (1 + \cos \vartheta).
 \end{aligned}$$

В результате получаем для симметричных колебаний:

кинематические коэффициенты		динамические коэффициенты	
q	γ	q	γ
$q \left \begin{array}{c} \frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 + \cos \vartheta) \\ -\frac{\sqrt{2}}{Ms} \sin \vartheta \end{array} \right $	$\gamma \left \begin{array}{c} -\frac{\sqrt{2}}{Ms} \sin \vartheta \\ \frac{2}{s^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 - \cos \vartheta) \right] \end{array} \right $	$q \left \begin{array}{c} k_q + h \\ \sqrt{2} a \end{array} \right $	$\gamma \left \begin{array}{c} \sqrt{2} a \\ k_\gamma \end{array} \right $
(9,30)			

Перемножая кинематические и динамические коэффициенты согласно (8,29), т. е. строки первой таблицы на столбцы второй, и вычитая из диагональных элементов ω^2 , получаем вековое уравнение для определения частот симметричных колебаний:

$$\left| \begin{array}{cc} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 + \cos \vartheta) \right] (k_q + h) - \frac{2}{Ms} \sin \vartheta \cdot a - \omega^2 & \sqrt{2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 + \cos \vartheta) \right] a - \frac{\sqrt{2}}{Ms} \sin \vartheta \cdot k_\gamma \\ -\frac{\sqrt{2}}{Ms} \sin \vartheta (k_q + h) + \frac{2\sqrt{2}}{s^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 - \cos \vartheta) \right] a & -\frac{2}{Ms} \sin \vartheta \cdot a + \frac{2}{s^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 - \cos \vartheta) \right] k_\gamma - \omega^2 \end{array} \right| = 0. \quad (9,31)$$

Это уравнение при $h = a = 0$ совпадает с уравнением (9,11), как и должно быть.

Для антисимметричных колебаний имеем:

кинематическое взаимодействие	динамическое взаимодействие
q	q
$q \left \frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 - \cos \vartheta) \right $	$q k_q - h $,
откуда $\omega_3^2 = \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{M}(1 - \cos \vartheta) \right] (k_q - h)$ в согласии с (9,22).	

Таким образом, составление вековых уравнений сводится к выписыванию коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия и последующему их перемножению по вполне определённой правилу. В следующем параграфе мы рассмотрим более сложный пример составления вековых уравнений для колебаний молекулы метана.

§ 10. КООРДИНАТЫ СИММЕТРИИ И СОСТАВЛЕНИЕ ВЕКОВЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ТИПА МЕТАНА

Рассмотрим теперь молекулу XY_4 типа метана, состоящую из центрального атома X и четырёх атомов Y, расположенных в вершинах тетраэдра (рис. 18). В качестве естественных координат мы вводим четыре изменения длин связей q_i ($i = 1, 2, 3, 4$) и шесть изменений γ_{ik} ($i, k = 1, 2, 3, 4$) углов $Y-X-Y$, из которых пять

являются независимыми (см. стр. 27). Эта молекула обладает высокой симметрией — симметрией тетраэдра. Она переходит сама в себя при

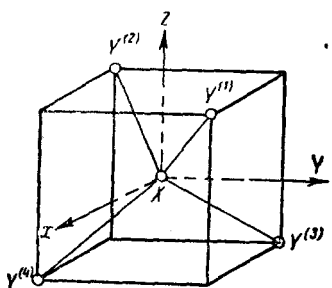


Рис. 18. Симметрия молекулы типа XY_4 .

поворотах на $\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$ вокруг любой из четырёх связей (т. е. имеет 4 оси симметрии третьего порядка), при поворотах на $\frac{2\pi}{2} = 180^\circ$ вокруг осей

x, y, z (т. е. имеет три оси симметрии второго порядка) и при отражениях в плоскостях $Y^{(1)} - X - Y^{(2)}$, $Y^{(1)} - X - Y^{(3)}$ и т. д. (т. е. имеет шесть плоскостей симметрии)*). Для учёта этой симметрии мы вводим координаты симметрии. Как можно показать^{1, 42, 43}, естественные координаты

будут выражаться через девять независимых координат симметрии следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{2} (q^{(A)} + q^{(F1)} + q^{(FII)} + q^{(FIII)}), \\ q_2 &= \frac{1}{2} (q^{(A)} - q^{(F1)} - q^{(FII)} + q^{(FIII)}), \\ q_3 &= \frac{1}{2} (q^{(A)} - q^{(F1)} + q^{(FII)} - q^{(FIII)}), \\ q_4 &= \frac{1}{2} (q^{(A)} + q^{(F1)} - q^{(FII)} - q^{(FIII)}), \end{aligned} \right\} \quad (10,1)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{12} &= \frac{1}{2} \gamma^{(E1)} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \gamma^{(EII)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(FIII)}, \\ \gamma_{13} &= -\frac{1}{2} \gamma^{(E1)} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \gamma^{(EII)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(FII)}, \\ \gamma_{14} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \gamma^{(EII)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(F1)}, \\ \gamma_{23} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \gamma^{(EII)} - \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(F1)}, \\ \gamma_{24} &= -\frac{1}{2} \gamma^{(E1)} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \gamma^{(EII)} - \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(FII)}, \\ \gamma_{34} &= \frac{1}{2} \gamma^{(E1)} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \gamma^{(EII)} - \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(FIII)}. \end{aligned} \right\} \quad (10,2)$$

*) А также при поворотах на 90° вокруг осей x, y, z с последующим отражением в перпендикулярной плоскости, т. е. оси симметрии второго порядка являются зеркально-поворотными осями четвёртого порядка.

Мы имеем координаты симметрии трёх типов — симметричную координату $q^{(A)}$, дважды вырожденные координаты $\gamma^{(EI)}$ и $\gamma^{(EII)}$ и трижды вырожденные координаты $q^{(FI)}$, $q^{(FII)}$, $q^{(FIII)}$ и $\gamma^{(FI)}$, $\gamma^{(FII)}$, $\gamma^{(FIII)}$.

Координаты различных типов между собой не взаимодействуют, так же как симметричные и антисимметричные координаты для молекулы XY_2 .

Мы имеем одно симметричное колебание с некоторой частотой ω_1 , для которого получаем, полагая $q^{(FI)} = q^{(FII)} = q^{(FIII)} = 0$,

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = \frac{1}{2} q^{(A)}. \quad (10,3)$$

При симметричном колебании углы не меняются*).

Сложнее обстоит дело для остальных координат, которые принадлежат к так называемым вырожденным координатам. Рассмотрим подробнее их свойства. Полагая $q^{(A)} = 0$ и последовательно $q^{(FII)} = q^{(FIII)} = 0$, $q^{(FI)} = q^{(FIII)} = 0$ и $q^{(FI)} = q^{(FII)} = 0$ [ср. (8,9) и (8,10)], получаем:

$$\text{при изменении } q^{(FI)} \quad q_1 = -q_2 = -q_3 = q_4 = \frac{1}{2} q^{(FI)}, \quad (10,4)$$

$$\text{при изменении } q^{(FII)} \quad q_1 = -q_2 = q_3 = -q_4 = \frac{1}{2} q^{(FII)}, \quad (10,5)$$

$$\text{при изменении } q^{(FIII)} \quad q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = \frac{1}{2} q^{(FIII)}. \quad (10,6)$$

Смещения (10,4), (10,5) и (10,6) симметричны относительно осей x , y и z соответственно (рис. 19, а, б, в). Совершенно также для угловых координат имеем:

$$\text{при изменении } \gamma^{(FI)} \quad \gamma_{14} = -\gamma_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(FI)}, \quad (10,7)$$

$$\text{при изменении } \gamma^{(FII)} \quad \gamma_{13} = -\gamma_{24} = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(FII)}, \quad (10,8)$$

$$\text{при изменении } \gamma^{(FIII)} \quad \gamma_{12} = -\gamma_{34} = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(FIII)}, \quad (10,9)$$

т. е. смещения (10,7), (10,8) и (10,9) симметричны относительно осей x , y , z соответственно (рис. 19, г, д, е). В силу различной симметрии координаты типа I, II и III между собой не взаимодействуют

*) Для симметричной угловой координаты $\gamma^{(A)}$ имело бы место соотношение

$$\gamma_{12} = \gamma_{13} = \gamma_{14} = \gamma_{23} = \gamma_{24} = \gamma_{34} = \frac{1}{\sqrt{6}} \gamma^{(A)}.$$

В силу (5,12) получаем $\gamma^{(A)} = 0$.

и получаются три независимые колебательные задачи для пар координат $q^{(FI)}$, $\gamma^{(FI)}$; $q^{(FII)}$, $\gamma^{(FII)}$; $q^{(FIII)}$, $\gamma^{(FIII)}$. Например, для координат $q^{(FI)}$ и $\gamma^{(FI)}$ мы будем иметь полную энергию

$$H^{(FI)} = \frac{1}{2} T_q^{(F)} \dot{q}^{(FI)2} + \frac{1}{2} T_\gamma^{(F)} \dot{\gamma}^{(FI)2} + T_{q\gamma}^{(F)} \dot{q}^{(FI)} \dot{\gamma}^{(FI)} + \frac{1}{2} k_q^{(F)} q^{(FI)2} + \frac{1}{2} k_\gamma^{(F)} \gamma^{(FI)2} + k_{q\gamma}^{(F)} q^{(FI)} \gamma^{(FI)}. \quad (10,10)$$

Мы получаем вековое уравнение второй степени, решая которое найдём две частоты ω_2^2 и ω_3^2 колебаний FI и, соответственно, $q^{(FI)}$ и $\gamma^{(FI)}$ выразятся через две нормальные координаты

$$\left. \begin{aligned} q^{(FI)} &= C_2 Q_2^{(I)} + C_3 Q_3^{(I)}, \\ \gamma^{(FI)} &= D_2 Q_2^{(I)} + D_3 Q_3^{(I)}. \end{aligned} \right\} \quad (10,11)$$

Однако, в физическом отношении все три пары координат ничем не отличаются; единственная разница между ними состоит в том, что

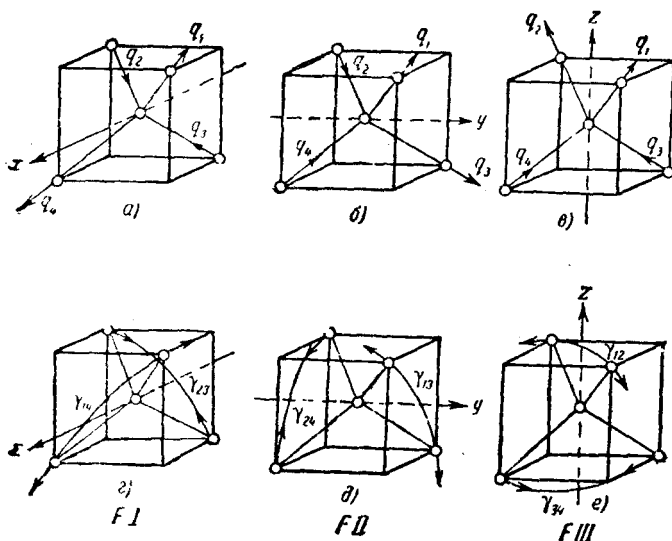


Рис. 19. Симметрия смещений для трижды вырожденных колебаний.

они симметричны относительно различных, но равноценных осей (ср. рис. 19, а, г, рис. 19, б, д и рис. 19, в, е). Поэтому как для колебаний $q^{(FII)}$, $\gamma^{(FII)}$, так и для колебаний $q^{(FIII)}$, $\gamma^{(FIII)}$ получаются те же частоты колебаний ω_2 , ω_3 , что и для $q^{(FI)}$, $\gamma^{(FI)}$. В результате каждая частота повторяется три раза — будет трёхкратно вырожденной. Шести степеням свободы соответствуют только две разные

частоты. Для колебаний FII и $FIII$ мы получаем

$$\left. \begin{aligned} q^{(FII)} &= C_2 Q_2^{(II)} + C_3 Q_3^{(II)}, \\ \gamma^{(FII)} &= D_2 Q_2^{(II)} + D_3 Q_3^{(II)} \end{aligned} \right\} \quad (10,12)$$

и

$$\left. \begin{aligned} q^{(FIII)} &= C_2 Q_2^{(III)} + C_3 Q_3^{(III)}, \\ \gamma^{(FIII)} &= D_2 Q_2^{(III)} + D_3 Q_3^{(III)}, \end{aligned} \right\} \quad (10,13)$$

с теми же коэффициентами, что и в (10,11). Частоте ω_2 соответствуют три нормальные координаты $Q_2^{(I)}$, $Q_2^{(II)}$, $Q_2^{(III)}$, частоте ω_3 — три нормальные координаты $Q_3^{(I)}$, $Q_3^{(II)}$, $Q_3^{(III)}$.

Координаты $\gamma^{(EI)}$ и $\gamma^{(EII)}$ также вырождены и притом дважды; они не взаимодействуют, для каждой из этих координат получается задача для одной степени свободы с той же самой частотой колебаний ω_4 , являющейся таким образом двукратно вырожденной.

В результате, мы для молекулы XY_4 имеем не 9 различных частот колебаний, а всего лишь 4. Они определяются путём решения трёх задач — двух задач для одной степени свободы каждая и одной задачи для двух степеней свободы, что представляет собой чрезвычайное упрощение первоначальной задачи для девяти степеней свободы.

Практическое составление вековых уравнений выполняется по методу, описанному в конце предыдущего параграфа, причём применяются формулы (9,28), (9,29) и (9,26). Коэффициенты симметрии берутся из формул (10,1), (10,2), представляющих частный случай формул (8,21). Для вырожденных колебаний достаточно брать лишь один из вырожденных типов (I или II или III для F и I или II для E). Коэффициенты кинематического взаимодействия легко определить, применяя таблицу 1. Мы имеем взаимодействия типов 1, 2, 3, 4, 6, 7 и 9. Скалярные произведения векторов e , f и F легко вычислить, принимая во внимание, что все углы $Y-X-Y$ тетраэдрические

($\vartheta = 109^\circ 28'$, $\cos \vartheta = -\frac{1}{3}$, $\sin \vartheta = \frac{\sqrt{8}}{3}$). Векторы F направлены по

осям x , y , z и равны по величине

$$\frac{1}{s} 2 \sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{2}{s} \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{1}{s} \sqrt{\frac{8}{3}}$$

(см. рис. 20); поэтому

$$F_{12} F_{13} = 0 \text{ [взаимодействие } (\gamma_{12}, \gamma_{13})],$$

а

$$e_1 F_{23} = -\frac{1}{s} \sqrt{\frac{8}{3}} \cos \frac{\vartheta}{2} = -\frac{1}{s} \frac{\sqrt{8}}{3} \text{ [взаимодействие } (q_1, \gamma_{23})].$$

Для векторов $\vec{f}$ имеем $\vec{f}_{12}\vec{f}_{13} = \cos 120^\circ = -\frac{1}{2}$. Получающиеся коэффици-

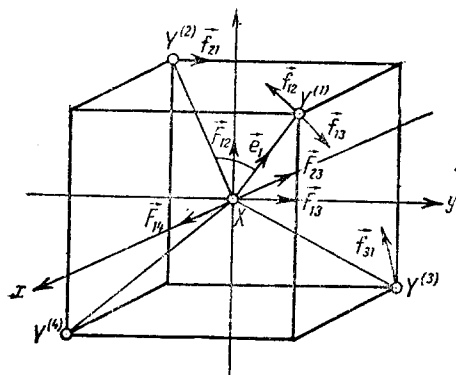


Рис. 20. Соотношения векторов $\vec{e}$, $\vec{f}$ и $\vec{F}$ для молекулы типа XY_4 .

циенты кинематического взаимодействия выписаны в таблице 3 для одного из эквивалентных изменений q длин связей, а именно для q_1 , и для одного из эквивалентных изменений γ валентных углов, а именно для γ_{12} . Далее приведены соответствующие коэффициенты динамического взаимодействия и, наконец, коэффициенты симметрии, согласно (10,1) и (10,2), причём взяты типы EI и $FIII$.

Перемножая, согласно (9,28) и (9,29), для координат q и координат γ в отдельности, коэффициенты взаимодействия координатам (от 1 до 4 для q и от 1 до 6 для γ), получаем искомые

Коэффициенты взаимодействия

Типы коэффициентов	Координаты	Эквивалентные изменения длин связей $X - Y$			
		$x_{q1} = q_1$	$x_{q2} = q_2$	$x_{q3} = q_3$	$x_{q4} = q_4$
Коэффициенты кинематического взаимодействия	q_1	$\frac{1}{M} + \frac{1}{m}$	$-\frac{1}{3} \frac{1}{M}$	$-\frac{1}{3} \frac{1}{M}$	$-\frac{1}{3} \frac{1}{M}$
	γ_{12}	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$
Коэффициенты динамического взаимодействия	q_1	k_q	h	h	h
	γ_{12}	a	a	b	b
Коэффициенты симметрии	симметричные колебания дважды вырожденные колебания трижды вырожденные колебания	$c_{q1}^{(A)} = \frac{1}{2}$	$c_{q2}^{(A)} = \frac{1}{2}$	$c_{q3}^{(A)} = \frac{1}{2}$	$c_{q4}^{(A)} = \frac{1}{2}$
		0	0	0	0
		$c_{q1}^{(F)} = \frac{1}{2}$	$c_{q2}^{(F)} = \frac{1}{2}$	$c_{q3}^{(F)} = -\frac{1}{2}$	$c_{q4}^{(F)} = -\frac{1}{2}$

M — масса атома X , m — масса атома Y ,

приведённые коэффициенты взаимодействия. Например, для трижды вырожденных колебаний

$$D_{i,q}^F = \frac{1}{1/\sqrt{2}} \left[-\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms} \cdot \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms} \cdot \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{8}}{2} \frac{1}{Ms} \cdot \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms} \cdot \frac{1}{2} \right] = -\frac{8}{3} \frac{1}{Ms}.$$

Окончательно имеем для симметричных колебаний А:

кинематическое
взаимодействие

$$q \left| \frac{1}{m} \right|$$

динамическое
взаимодействие

$$q |k_q + 3h|, \quad (10,14)$$

откуда

$$\omega_1^2 = \frac{1}{m} (k_q + 3h). \quad (10,15)$$

Таблица 3

и коэффициенты симметрии для молекулы XY_4

координаты					
изменения валентных углов $Y-X-Y$					
$x_{\gamma_1} = \gamma_{12}$	$x_{\gamma_2} = \gamma_{13}$	$x_{\gamma_3} = \gamma_{14}$	$x_{\gamma_4} = \gamma_{23}$	$x_{\gamma_5} = \gamma_{24}$	$x_{\gamma_6} = \gamma_{34}$
$-\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms}$
$\frac{2}{s^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{4}{3} \frac{1}{M} \right)$	$-\frac{1}{2} \frac{1}{Ms^2}$	$-\frac{1}{2} \frac{1}{Ms^2}$	$-\frac{1}{2} \frac{1}{Ms^2}$	$-\frac{1}{2} \frac{1}{Ms^2}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \frac{1}{Ms^2}$
a	a	a	b	b	b
k_γ	l	l	l	l	v
0	0	0	0	0	0
$c_{\gamma_1}^{(E)} = \frac{1}{2}$	$c_{\gamma_2}^{(E)} = -\frac{1}{2}$	$c_{\gamma_3}^{(E)} = 0$	$c_{\gamma_4}^{(E)} = 0$	$c_{\gamma_5}^{(E)} = -\frac{1}{2}$	$c_{\gamma_6}^{(E)} = \frac{1}{2}$
$c_{\gamma_1}^{(F)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$	$c_{\gamma_2}^{(F)} = 0$	$c_{\gamma_3}^{(F)} = 0$	$c_{\gamma_4}^{(F)} = 0$	$c_{\gamma_5}^{(F)} = 0$	$c_{\gamma_6}^{(F)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$
s — длина связи $X-Y$.					

Для трижды вырожденных колебаний F получаем:

кинематические коэффициенты	динамические коэффициенты
$q \quad \gamma$	$q \quad \gamma$
$q \left \frac{1}{m} + \frac{4}{3} \frac{1}{M} \right $	$q \left k_q - h \right $
$\gamma \left -\frac{8}{3} \frac{1}{Ms} \right $	$\gamma \left V\sqrt{2} (a' - b) \right $
$\gamma \left -\frac{8}{3} \frac{1}{Ms} \right $	$\gamma \left k'_1 - v \right $
$\gamma \left \frac{2}{s^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{8}{3} \frac{1}{M} \right) \right $	$\gamma \left V\sqrt{2} (a' - b) \right $

$$\left(\begin{array}{c} q \\ \gamma \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} k_q - h \\ V\sqrt{2} (a' - b) \end{array} \right) = 0 \quad (10,16)$$

Соответствующее вековое уравнение для определения ω_2^2 и ω_3^2 будет

$$\left| \begin{array}{c} \left(\frac{1}{m} + \frac{4}{3} \frac{1}{M} \right) (k_q - h) - \frac{8V\sqrt{2}}{3} \frac{1}{Ms} (a' - b) - \omega^2 V\sqrt{2} \left(\frac{1}{m} + \frac{4}{3} \frac{1}{M} \right) (a' - b) - \frac{8}{3} \frac{1}{Ms} (k'_1 - v) \\ - \frac{8}{3} \frac{1}{Ms} (k_q - h) + \frac{2V\sqrt{2}}{s^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{8}{3} \frac{1}{M} \right) (a' - b) - 8 \frac{V\sqrt{2}}{3} \frac{1}{Ms} (a' - b) + \frac{2}{s^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{8}{3} \frac{1}{M} \right) (k'_1 - v) - \omega^2 \end{array} \right| = 0 \quad (10,17)$$

Наконец, для дважды вырожденных колебаний E :

кинематическое взаимодействие	динамическое взаимодействие
γ	γ
$\gamma \left 3 \cdot \frac{1}{m} \right $	$\gamma \left k'_1 - 2l' + v \right $

$$\gamma \left| 3 \cdot \frac{1}{m} \right| \quad \gamma \left| k'_1 - 2l' + v \right| \quad (10,18)$$

откуда

$$\omega_4^2 = 3 \frac{1}{m} [(k'_1 - v) - 2(l' - v)]. \quad (10,19)$$

Таким образом, задача составления вековых уравнений полностью решена.

Частоты являются функциями пяти независимых постоянных, а именно: k_q , h , $k'_1 = k'_1 - v$, $l = l' - v$ и $a = a' - b$ *). Так как

*) Появление разностей $k'_1 - v$, $l' - v$ и $a' - b$ связано с наличием дополнительного условия (5,12) для угловых координат. Число независимых постоянных есть число постоянных $k_{\lambda\mu}^{(R)}$, когда потенциальная энергия выражена в координатах симметрии. Если обозначить через n_R число колебаний типа R , то число постоянных для колебаний этого типа равно $n_R(n_R + 1)/2$, а общее число независимых постоянных

$$\sum_R \frac{n_R(n_R + 1)}{2}, \quad (10,20)$$

что даёт для метана $1 + 1 + 3 = 5$, а для этана $6 + 6 + 6 + 3 = 21$. Это число всегда больше числа частот, равного просто $\sum_R n_R$

число частот равно четырём, то постоянные не могут быть определены полностью только по этим частотам.

Рассмотренный пример молекулы XY_4 наглядно показывает значение учёта свойств симметрии. Чем выше симметрия, тем больше эффект этого учёта. При этом весьма существенно наличие вырождения колебаний, благодаря чему число различных частот колебаний меньше числа колебательных степеней свободы. Дважды вырожденные колебания получаются для всех молекул, имеющих одну ось симметрии порядка n не ниже третьего, т. е. такую ось, при повороте вокруг которой на угол $2\pi/n$ ($n \geq 3$) молекула переходит сама в себя. Дважды вырожденные колебания имеют, например, пирамидальная молекула XY_3 типа аммиака NH_3 (ось симметрии третьего порядка), молекула X_2Y_6 типа этана (тоже ось третьего порядка), молекула бензола C_6H_6 (ось симметрии шестого порядка). При наличии симметрии тетраэдра (рассмотренный пример молекулы XY_4) и октаэдра (ионы типа XY_6 , например SiCl_6^{--}), обладающих несколькими осями порядка не ниже третьего, получаются не только дважды вырожденные, но и трижды вырожденные колебания. Для молекул, обладающих лишь плоскостями симметрии, центром симметрии и осями симметрии второго порядка, все колебания являются невырожденными, и число различных частот колебаний равно числу колебательных степеней свободы.

§ 11. РАСЧЁТ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ МЕТАНА И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЁННЫХ

Вековые уравнения определяют связь частот колебаний молекулы с её силовыми постоянными. Применяя вековые уравнения, полученные по описанному методу, можно решать два типа задач:

I. Из экспериментальных данных для частот колебаний определять силовые постоянные. Знание силовых постоянных позволяет делать важные физические выводы о строении молекул.

II. По известным значениям силовых постоянных рассчитывать частоты колебаний. Знание частот колебаний позволяет интерпретировать экспериментальные данные и предсказывать частоты неизвестных колебательных спектров.

Конкретные приложения изложенной теории к решению этих двух основных типов задач показали эффективность разработанных методов решения проблем механики колебаний.

Наиболее важной и первоочередной задачей является определение из экспериментальных данных силовых постоянных. Знание этих постоянных необходимо не только для расчёта частот колебаний, но и для расчёта интенсивностей и поляризаций, которые зависят от конкретной формы колебаний². Как мы уже подчёркивали (§ 3, см. также конец предыдущего параграфа), число силовых постоянных для отдельной молекулы всегда превышает число основных частот

колебаний, а определение лишь части постоянных, применяя упрощенные силовые модели, в большинстве случаев приводит к совершенно неверным результатам. Поэтому для определения силовых постоянных следует пользоваться одновременно данными для ряда молекул, содержащих те же структурные элементы. Можно ожидать, что одинаковые структурные элементы в разных молекулах будут характеризоваться теми же или, по крайней мере, близкими постоянными. Таким образом, число различных постоянных резко сокращается и, выбирая рациональным образом совокупность молекул определенного типа (например, простейшие углеводороды и их галоидозамещенные), мы получаем для них общее число наблюдаемых частот, значительно превышающее число постоянных, благодаря чему эти постоянные могут быть определены достаточно надежным образом. В этом отношении наиболее благоприятным является случай изотопических молекул, в первую очередь дейтерозамещенных соединений. Различные дейтерозамещенные молекулы, получающиеся при замене различного числа атомов водорода в исходной молекуле атомами дейтерия, обладают отличающимися частотами при в точности одинаковых силовых постоянных. Именно подобный случай был рассмотрен Б. И. Степановым³³. Он рассчитал колебания метана и всех его дейтерозамещенных, а именно: CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 , и определил с большой точностью силовые постоянные этих молекул. Рассмотрим этот случай подробнее.

Потенциальная энергия всех пяти рассматриваемых молекул одинакова и содержит, как мы видели (см. § 10), пять силовых постоянных: k_q , k_r , h (взаимодействие связей), a (взаимодействие связи с углом) и l (взаимодействие углов).

Мы имеем для отдельных молекул следующее число частот:

CH_4 и CD_4 . Эти молекулы типа XY_4 , рассмотренного в § 10, и для них получается по четыре частоты (1 симметричная A , 1 дважды вырожденная E и 2 трижды вырожденные F), которые определяются формулами (10,15) и (10,19) и вековым уравнением (10,17). Для первой молекулы нужно положить $m = m_{\text{H}}$, для второй $m = m_{\text{D}} = 2m_{\text{H}}$.

CH_3D и CHD_3 . Эти молекулы типа XY_3Z и обладают осью симметрии третьего порядка, т. е. молекула переходит сама в себя при повороте на 120° вокруг связи $\text{X}-\text{Z}$ (рис. 21). Естественными координатами являются:

$$\begin{aligned} q_1, q_2, q_3 & \text{— изменения длин связей } \text{X}-\text{Y}, \\ q_0 & \text{— изменение длины связи } \text{X}-\text{Z}, \\ \gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31} & \text{— изменения углов } \text{Y}-\text{X}-\text{Y}, \\ \delta_1, \delta_2, \delta_3 & \text{— изменения углов } \text{Z}-\text{X}-\text{Y}. \end{aligned}$$

Координата q_0 является симметричной: $q_0 = q_0^{(A)}$. Три эквивалентные координаты q_1, q_2, q_3 выражаются через симметричную координату $q^{(A)}$ и дважды вырожденные координаты $q^{(E1)}$ и $q^{(E2)}$; появление дважды вырожденных координат связано с наличием одной оси третьего порядка (см. § 10). Аналогично $\gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31}$ выражаются через

координаты симметрии $\gamma^{(A)}$, $\gamma^{(E_I)}$, $\gamma^{(E_{II})}$, а δ_1 , δ_2 , δ_3 — через координаты симметрии $\delta^{(A)}$, $\delta^{(E_I)}$, $\delta^{(E_{II})}$. В результате мы имеем четыре взаимодействующие симметричные координаты $q_0^{(A)}$, $q^{(A)}$, $\gamma^{(A)}$ и $\delta^{(A)}$, из них три независимые в силу дополнительного соотношения между шестью изменениями углов. Это даёт одно вековое уравнение третьей степени для определения трёх частот симметричных колебаний. Для взаимодействующих координат симметрии $q^{(E_I)}$, $\gamma^{(E_I)}$ и $\delta^{(E_I)}$ получается

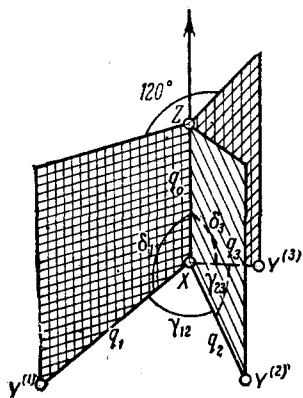


Рис. 21. Симметрия молекулы типа XY_3Z .

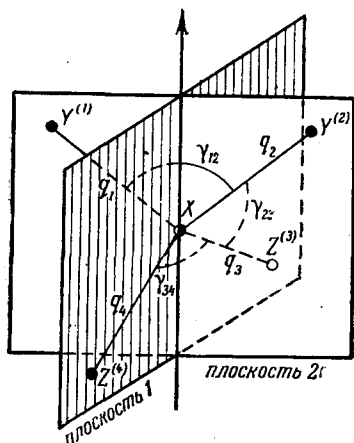


Рис. 22. Симметрия молекулы типа XY_2Z_2 .

также вековое уравнение третьей степени для определения трёх частот колебаний; то же самое уравнение дают координаты $q^{(E_{II})}$, $\gamma^{(E_{II})}$ и $\delta^{(E_{II})}$. Мы получаем три дважды вырожденные частоты. Всего имеем для каждой из молекул CH_3D и CHD_3 по шесть частот колебаний.

CH_2D_2 . Эта молекула типа XY_2Z_2 и обладает двумя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии (рис. 22). Естественными координатами являются:

- q_1 , q_2 — изменения длин связей $X—Y$,
- q_3 , q_4 — изменения длин связей $X—Z$,
- γ_{12} — изменение угла $Y—X—Y$,
- γ_{34} — изменение угла $Z—X—Z$,
- γ_{13} , γ_{14} , γ_{23} , γ_{24} — изменения углов $Y—X—Z$.

Возможны четыре типа колебаний:

A_1 — симметричные относительно обеих плоскостей (полностью симметричные),

A_2 — антисимметричные относительно обеих плоскостей,

B_1 — симметричные относительно плоскости 1 и антисимметричные относительно плоскости 2,

B_2 — симметричные относительно плоскости 2 и антисимметричные относительно плоскости 1.

γ_{12} и γ_{34} являются полностью симметричными координатами:

$$\gamma_{12} = \gamma_Y^{(A_1)}, \quad \gamma_{34} = \gamma_Z^{(A_1)},$$

q_1 и q_2 выражаются через координаты симметрии:

$$q_Y^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2), \quad q_Y^{(B_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2),$$

q_3 и q_4 — через:

$$q_Z^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_3 + q_4), \quad q_Z^{(B_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_3 - q_4).$$

Наконец, четыре координаты γ_{13} , γ_{14} , γ_{23} , γ_{24} выражаются через координаты симметрии

$$\gamma^{(A_1)} = \frac{1}{2} (\gamma_{13} + \gamma_{14} + \gamma_{23} + \gamma_{24}), \quad \gamma^{(A_2)} = \frac{1}{2} (\gamma_{13} - \gamma_{14} - \gamma_{23} + \gamma_{24}),$$

$$\gamma^{(B_1)} = \frac{1}{2} (\gamma_{13} - \gamma_{14} + \gamma_{23} - \gamma_{24}), \quad \gamma^{(B_2)} = \frac{1}{2} (\gamma_{13} + \gamma_{14} - \gamma_{23} - \gamma_{24}).$$

В результате мы имеем одно колебание типа A_2 (координата $\gamma^{(A_2)}$), по два колебания типов B_1 (взаимодействующие координаты $q_Z^{(B_1)}$ и $\gamma^{(B_1)}$) и B_2 (взаимодействующие координаты $q_Y^{(B_2)}$ и $\gamma^{(B_2)}$) и, наконец, четыре колебания A_1 (пять взаимодействующих координат $q_Y^{(A_1)}$, $q_Z^{(A_1)}$, $\gamma_{12}^{(A_1)}$, $\gamma_{34}^{(A_1)}$ и $\gamma^{(A_1)}$, из которых независимыми являются четыре). Их частоты определяются, соответственно, из одного векового уравнения первой степени, двух уравнений второй степени и одного уравнения четвертой степени.

Для всех пяти молекул мы имеем 29 частот колебаний. Для определения постоянных были взяты значения 15 частот, наблюдаемых Мак-Вудом и Юри⁴⁴ в рамановских спектрах. Это число частот превышает втрое число постоянных, что и позволило вычислить последние с достаточно большой точностью, несмотря на наличие больших ошибок в экспериментальных значениях (вследствие малой интенсивности соответствующих рамановских линий в опытах Мак-Вуда и Юри). Следующие значения постоянных наилучшим образом удовлетворяют всем 15 наблюдаемым частотам*):

$k_q = (5,32 \pm 0,02) \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ (квазиупругая постоянная связи С—Н),

$k_\gamma = (0,45 \pm 0,02) \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ (квазиупругая постоянная угла Н—С—Н),

$h = (0,032 \pm 0,004) \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ (взаимодействие двух связей С—Н),

$I = (0,022 \pm 0,004) \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ (взаимодействие двух смежных углов Н—С—Н),

$a = (0,32 \pm 0,02) \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ (взаимодействие связи С—Н с прилегающим углом Н—С—Н).

*) При этом угловые координаты измеряются дугой радиуса $s = 1,09 \text{ \AA}$.

Таблица 4

Результаты расчёта частот метана и его дейтеропроизводных

Молекула	Тип симметрии колебаний	Род колебаний	Вычисленная частота $\omega_{\text{выч.}}$ (в см^{-1})	Наблюдаемая частота $\omega_{\text{набл.}}$ (в см^{-1})	Разность $\omega_{\text{выч.}} - \omega_{\text{набл.}}$ (в см^{-1})
CH_4	A — симметричные	$\text{C} - \text{H}$	2914	2914	0
	E — дважды вырожденные	$\text{H} - \text{C} - \text{H}$	1536	—	—
	F — трижды вырожденные	$\text{H} - \text{C} - \text{H}$ $\text{C} - \text{H}$	1304 3022	1304 3022	0 0
CH_3D	A — симметричные	$\text{H} - \text{C} - \text{H}$ $\text{C} - \text{D}$ $\text{C} - \text{H}$	1309 2196 2962	1330 2200 2950 (I)	— 21 — 4 12
	E — дважды вырожденные	$\text{H} - \text{C} - \text{D}$ $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ $\text{C} - \text{H}$	1143 1486 3021	1156 (I) 1474 (I) 3031 (I)	— 13 12 — 10
CH_2D_2	A_1 — полностью симметричные	$\text{D} - \text{C} - \text{D}$ $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ $\text{C} - \text{D}$ $\text{C} - \text{H}$	1032 1434 2164 2973	1033 1450 (I) 2139 2974	— 1 — 16 25 — 1
	B_1 — антисимметричные относительно плоскости $\text{D} - \text{C} - \text{D}$	$\text{H} - \text{C} - \text{D}$ $\text{C} - \text{H}$	1091 3020	1091 (I) 3020 (I)	0 0
	B_2 — антисимметричные относит. плоскости $\text{H} - \text{C} - \text{H}$	$\text{H} - \text{C} - \text{D}$ $\text{C} - \text{D}$	1260 2255	1286 2255 (I)	— 26 0
	A_2 — антисимм. относит. $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ и $\text{D} - \text{C} - \text{D}$	$\text{H} - \text{C} - \text{D}$	1336	1333	3
CHD_3	A — симметричные	$\text{H} - \text{C} - \text{D}$ $\text{C} - \text{D}$ $\text{C} - \text{H}$	1010 2147 2990	938 (I) 2141 3000 (I)	22 6 — 10
	E — дважды вырожденные	$\text{D} - \text{C} - \text{D}$ $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ $\text{C} - \text{D}$	1035 1300 2255	— 1299 2269	— 1 — 14
CD_4	A — симметричные	$\text{C} - \text{D}$	2085	2085	0
	E — дважды вырожденные	$\text{D} - \text{C} - \text{D}$	1098	—	—
	F — трижды вырожденные	$\text{D} - \text{C} - \text{D}$ $\text{C} - \text{D}$	1000 2255	938 (I) 2258	12 — 3

Для каждой постоянной указана её погрешность — пределы изменений постоянной, вне которых значительно ухудшается совпадение наблюдаемых и вычисленных частот. В таблице 4 приведены вычисленные частоты всех 29 колебаний^{83,46} и экспериментальные значения частот, полученные из рамановских спектров (использованные для определения постоянных напечатаны жирным шрифтом) и полученные из инфракрасных спектров⁴⁵ (отмечены буквой *I*). Для каждого колебания указан тип симметрии и связи или углы, которые, главным образом, изменяются при этом колебании *) и, таким образом, характеризуют род колебаний (валентные или деформационные колебания различных связей и углов). Как показывает таблица, имеется хорошее согласие вычисленных частот не только с частотами, наблюдаемыми в рамановских спектрах, но и с частотами, определёнными из инфракрасных спектров, которые не были использованы для нахождения силовых постоянных; это служит хорошей дополнительной проверкой правильности определения постоянных.

§ 12. РАСЧЁТ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Для очень сложных молекул, имеющих десятки колебательных степеней свободы, получаются вековые уравнения высоких степеней, в силу чего определение неизвестных силовых постоянных из этих алгебраических уравнений становится практически уже невозможным. Однако, соответствующие постоянные могут быть определены для

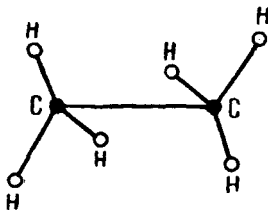


Рис. 23. Конфигурация молекулы этана C_2H_6 .

более простых молекул, содержащих те же структурные элементы. Беря численные значения силовых постоянных, мы получаем и вековые уравнения в численном виде (см. § 8), причём неизвестными являются лишь частоты колебаний; применяя специально разработанную методику^{34,1}, можно решать вековые уравнения с численными коэффициентами даже очень высоких степеней **).

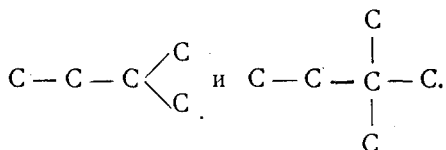
Частоты колебаний предельных углеводородов как нормальных (*n*-пропан, *n*-бутан, *n*-пентан и т. д.), так и разветвлённых (изобутан, тетраметилметан и т. д.), можно рассчитать, применяя систему постоянных, определённых из спектров метана и этана. Для этана (рис. 23) Б. И. Степанов³³ определил силовые постоянные, исходя из экспе-

*) Форма всех колебаний была рассчитана М. В. Волькенштейном⁴⁶.

**) При этом вековые уравнения для решения не раскрывают в виде степенных уравнений, а применяют метод постепенной диагонализации матрицы коэффициентов полного взаимодействия; ряд заключений можно сделать уже из общего вида вековых уравнений и путём приближённой оценки недиагональных членов.

риментальных данных для обычного этана C_2H_6 и для тяжёлого этана C_2D_6 , имеющих по 11 частот основных колебаний каждый. При расчёте были применены постоянные взаимодействия h , l и a , найденные для метана (§ 11); постоянная k_r оказалась имеющей прежнее значение, а квазиупругая постоянная k_q связей $C-H$ в группе CH_3 оказалась отличной от k_q для связей $C-H$ в группе CH_4 (5,15 вместо 5,32). Общее число постоянных для этана равно 21, и поэтому при расчёте был сделан ряд упрощающих предположений; часть постоянных, соответствующих взаимодействиям далёких связей и углов, например связей $C-H$ в разных группах CH_3 , была положена равной нулю, а некоторые другие постоянные были предположены одинаковыми, например, постоянные взаимодействия прилегающих углов $H-C-H$ между собой, углов $H-C-C$ между собой и углов $H-C-H$ с углами $H-C-C$. Благодаря этому число постоянных свелось к 10; все 22 частоты, вычисленные с помощью этих постоянных, очень хорошо (в пределах 10 см^{-1}) совпадают с наблюдаемыми частотами. При расчётах было предположено, что конфигурация молекулы этана такова, что группы CH_3 повернуты друг относительно друга на 60° (рис. 23).

Применяя постоянные, определённые из спектров метана и этана, можно уже вычислять частоты более сложных молекул*). Были рассчитаны колебательные спектры пропана и бутана³⁴, пентана³⁵, изобутана и тетраметилметана³⁶, причём получилось вполне удовлетворительное согласие вычисленных частот с наблюдаемыми и удалось интерпретировать полностью основные частоты в соответствующих рамановских и инфракрасных спектрах. В результате расчётов также выяснилось, что коэффициенты полного взаимодействия практически не меняются при переходе от одной молекулы к другой, и может быть составлена таблица этих коэффициентов³⁵, которая позволяет для любой молекулы предельных углеводородов очень быстро получать вековые уравнения. На основе произведённых расчётов можно с достаточной точностью предсказывать по аналогии, без дополнительных вычислений, спектры различных изомеров гексанов, гектанов и октанов, и что особенно существенно, установить характеристические признаки различных типов разветвлений, например, разветвлений типа



*) При этом нужно лишь ввести дополнительно постоянные связей $C-H$ в группах CH_2 и CH и угла $C-C-C$; их значения могут быть получены экстраполяцией и проверены сравнением вычисленных частот с наблюдаемыми. В действительности, конечно, и другие постоянные, помимо k_q и k_r , изменяются при переходе от молекулы к молекуле, однако, в пределах точности расчётов эти изменения не будут сказываться.

Расчёт частот колебаний галоидозамещённых предельных углеводородов можно произвести, применяя систему постоянных, полученных Б. И. Степановым из спектров простых галоидозамещённых метана³⁷. Были взяты экспериментальные данные для всех 12 молекул этого рода, а именно:

CH_3Br , CH_3Cl , CH_3F (молекулы типа XY_3Z , имеющие по 6 частот колебаний)

CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CH_2F_2 (молекулы типа XY_2Z_2 , имеющие по 9 частот колебаний)

CHBr_3 , CHCl_3 , CHF_3 (молекулы типа XYZ_3 , имеющие по 9 частот колебаний)

CBr_4 , CCl_4 , CF_4 (молекулы типа XZ_4 , имеющие по 4 частоты колебаний)

Эти молекулы тех же типов симметрии, что и рассмотренные в §§ 10 и 11 (метан и его дейтерозамещённые), и вековые уравнения для них составляются без труда. Была найдена система постоянных, дающая наилучшее согласие вычисленных и наблюдаемых частот. При этом существенную помощь оказывает тот факт, что значения постоянных определённого типа систематически меняются при замене $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$ в молекуле, содержащей заданное число атомов

Молекула	C—Br	C—Cl	C—F
CH_3Z	3,00	3,70	6,25
CH_2Z_2	3,05	3,76	6,80
CHZ_3	3,12	3,88	6,95
CZ_4	3,18	3,94	7,80

данного галоида, и при изменении числа атомов данного галоида. Примером могут служить данные для постоянной квазиупругой связи $\text{C}—\text{Z}$, где Z — атом галоида (постоянные выражены в 10^5 дин/см) (см. табл. слева).

Сравнение данных для связи $\text{C}—\text{Cl}$ (средний столбец) с данными, приведёнными в § 4 (стр. 17), показывает, насколько существенное значение

имеет правильный метод вычисления постоянных. Постоянные взаимодействия оказываются весьма значительными, особенно для фторозамещённых. Так, в CHF_3 квазиупругая постоянная угла $\text{H}—\text{C}—\text{F}$ равна $1,12 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$, а постоянная взаимодействия связи $\text{C}—\text{H}$ с углом $\text{H}—\text{C}—\text{F}$ равна $0,89 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$, т. е. лишь немногим меньше. В модели же валентных сил эта постоянная полагается равной нулю. Вообще, расчёты показали⁴⁷, что как модель валентных сил, так и модель центральных сил, совершенно непригодны для расчёта частот галоидозамещённых метана; без учёта взаимодействий различных связей и углов нельзя получить даже приблизительно правильных результатов.

Постоянные, найденные из спектров простых галоидозамещённых метана, были с успехом применены к расчёту смешанных галоидозамещённых метана (содержащих атомы различных галоидов, например, CCl_2Br_2 , CHClF_2 и т. д.) и ряда галоидозамещённых этана³⁸.

Значительный интерес представляет расчёт колебаний молекул так называемых поворотных изомеров⁴⁸, отличающихся взаимной ориентацией групп, связанных одиночной связью. Таковые, например, два поворотных изомера нормального бутана, для одного из которых все связи С—С расположены в одной плоскости, а для другого одна связь С—С повернута относительно плоскости двух других связей С—С (см. рис. 24), два поворотных изомера дихлорэтана $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (рис. 25). Колебательные спектры подобных молекул, химически

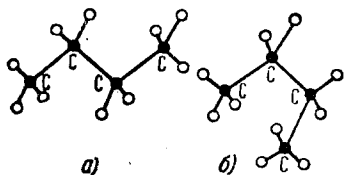


Рис. 24. Поворотные изомеры бутана:

а — плоская форма, б — повернутая форма.

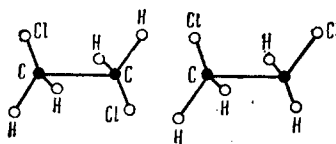


Рис. 25. Поворотные изомеры дихлорэтана.

тождественных, отличаются по своим частотам. Удалось рассчитать эти спектры, как в случаях бутана²⁵ и дихлорэтана⁴⁸, так и в других случаях. Учёт частот колебаний поворотных изомеров существенен при расчёте термодинамических свойств; для изомеров термодинамические функции получаются несколько отличными⁴⁹.

Произведённые расчёты колебаний сложных молекул показывают, что в настоящее время можно для любого типа сложных молекул достаточно быстро и надёжно определять, исходя из опытных данных для более простых молекул аналогичного типа, силовые постоянные, интерпретировать и предсказывать соответствующие колебательные спектры.

Задачей дальнейших исследований является⁵⁰, с одной стороны, расчёт основных колебаний конкретных типов молекул и, с другой стороны, разработка методов учёта ангармоничности колебаний как для основных частот, так, в особенности, и для обертонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ельяшевич. Решение основных задач теории колебательных спектров многоатомных молекул. Диссертация, 1944.
2. М. Волькенштейн. *Успехи Физических Наук*, **29**, вып. 1, 1946.
3. М. Ельяшевич. *Труды ГОИ*, **12**, вып. 106, 1938.
4. K. W. F. Kohlrausch. Der Smekal-Raman-Effect, 1931; *Ergänzungsband*, 1938.
5. J. Hibben. The Raman Effect and its Chemical Applications, 1939.
6. D. Dennison. The Infrared Spectra of Polyatomic Molecules, ч. II. *Rev. of Mod. Phys.*, **12**, 175, 1940.
7. G. Glockler. The Raman Effect, *Rev. of Mod. Phys.*, **15**, III, 1943.
8. J. Rosenthal. *Phys. Rev.*, **45**, 538, 1934.

9. S. Silver. *J. Chem. Phys.*, **8**, 919, 1940.
 10. P. Cross a. J. Van Vleck. *J. Chem. Phys.*, **1**, 350, 1933.
 11. E. Salanta. J. Rosenthal. *Phys., Rev.*, **42**, 812, 1933.
 12. J. Rosenthal a. H. Voge. *J. Chem. Phys.*, **4**, 134, 1936.
 13. B. Saksena. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **10**, 449, 1939.
 14. K. W. F. Kohlrusch. Der Smekal-Raman-Effekt, *Ergänzungsband*, 1938 (стр. 147).
 15. J. Wagner. *Zs. f. Phys. Chem. B.*, **45**, 69, 1940.
 16. J. Wagner. *Zs. f. Phys. Chem. B.*, **40**, 36, 1938.
 17. L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrusch. *Zs. f. Phys. Chem. B.*, **37**, 421, 1937.
 18. M. Born u. T. Kármán. *Phys. Zs.*, **13**, 297, 1912.
 19. E. Bartholomé u. E. Teller. *Zs. f. Phys. Chem.*, **B.**, **19**, 366, 1932.
 20. J. Kirkwood. *J. Chem. Phys.*, **7**, 506, 1939.
 21. F. Lechner. *Wien. Ber.*, **141**, 291, 1932.
 22. R. Mecke. *Zs. f. Phys.*, **104**, 291, 1937; *Handb. u. Jahrb. d. chem. Phys.*, **9**, 391, 1934.
 23. C. Manneback a. M. Hemptinne. *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **9**, 286, 1939.
 24. E. Wilson a. J. Howard. *J. Chem. Phys.*, **2**, 630, 1934.
 25. J. Rosenthal a. G. Murphy. Group Theory and the Vibrations of Polyatomic Molecules, *Rev. of Mod. Phys.*, **8**, 317, 1936.
 26. М. Ельяшевич. *ДАН*, **28**, 605, 1940.
 27. М. Ельяшевич. *Журн. Физ. Химии*, **14**, 1381, 1940.
 28. М. Ельяшевич. *Журн. Физ. Химии*, **15**, 847, 1941.
 29. E. Wilson. *J. Chem. Phys.*, **7**, 1047, 1939.
 30. E. Wilson. *J. Chem. Phys.*, **9**, 76, 1941.
 31. E. Wilson a. B. Crawford. *J. Chem. Phys.*, **9**, 329, 1941.
 32. B. Crawford a. S. Brinkley. *J. Chem. Phys.*, **9**, 69, 1941.
 33. Б. Степанов. *Журн. Физ. Химии*, **15**, 865, 1941.
 34. М. Ельяшевич и Б. Степанов. *ДАН*, **32**, 481, 1941; *Журн. Физ. Химии*, **17**, 145, 1943.
 35. Б. Степанов. *Acta, Phus. chim.* **15** (в печати), 1946 (колебания пентана и высших углеводородов, поворотная изомерия бутана).
 36. М. Ельяшевич. *ДАН* (в печати) 1946 (колебания тетраметилметана и изобутана).
 37. Б. Степанов. *ДАН*, **42**, 296, 1943; *ЖЭТФ*, **15**, 1945.
 38. Б. Степанов (в печати), 1946 (колебания смешанных галоидопроизводных метана и галоидопроизводных этана).
 39. W. Schaffer a. R. Newton. *J. Chem. Phys.*, **10**, 465, 1940.
 40. М. Ельяшевич. *Журн. Физ. Химии*, **14**, 461, 1940.
 41. R. Mecke. *Zs. f. Phys.*, **99**, 217, 1936.
 42. М. Ельяшевич. *ЖЭТФ*, **13**, 65, 1943.
 43. М. Ельяшевич. *Журн. Физ. Химии*, **15**, 831, 1941.
 44. E. Mac Wood a. H. Urey. *J. Chem. Phys.*, **4**, 402, 1936.
 45. W. Benedict, K. Morikowa, R. Barnes a. H. Taylor. *J. Chem. Phys.*, **5**, 1, 1937.
 46. М. Волькенштейн. *ЖЭТФ*, **15** (в печати), 1946 (колебательные спектры дейтерометанов).
 47. Б. Степанов. *I. of Phys.* **15** (в печати), 1946 (сравнение моделей валентных и центральных сил).
 48. М. Волькенштейн. Внутреннее вращение и ротационная изомерия, *Успехи Химии*, **13**, 234, 1944.
 49. М. Волькенштейн (в печати), 1946 (расчёт термодинам. свойств).
 50. М. Волькенштейн, М. Ельяшевич и Б. Степанов. *ЖЭТФ*, **15**, 35, 1945.
-