

**М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН,
М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ,
Б. И. СТЕПАНОВ**

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ

**ТОМ ПЕРВЫЙ
ГЕОМЕТРИЯ И МЕХАНИКА
КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1949 ЛЕНИНГРАД**

АННОТАЦИЯ

Настоящая работа представляет собой монографию, посвящённую теории колебания молекул. По богатству охваченного материала монография является единственной в мировой литературе. Значительная её часть является оригинальной работой авторов. Работа разбита на два тома. В первом томе изложены геометрия и механика колебания молекул. С целью сделать книгу доступной наиболее широкому кругу читателей в её текст включены необходимые математические сведения; так, в первом томе излагаются элементы теории групп.

Монография предназначена для физиков и химиков, научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, занимающихся экспериментальным и теоретическим изучением строения молекул.

Редактор *Г. А. Зисман.*

Техн. редактор *Н. Я. Мурашова.*

Подписано к печати 23/VII 1949 г. 37,5 печ. л.+4 вклейки. 49,62 уч.-изд. л. 52422 тир. зн. в печ. л. А-04398. Тираж 4000 экз. Цена книги 29 р. 75 коп. Переплёт 2 р. Заказ № 4593.

4-я типография им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	9

Часть I

ГЕОМЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Глава 1. Равновесная конфигурация молекулы	20
Общие свойства и количественная характеристика равновесной конфигурации молекулы	21
Основные представления о расположении атомов в молекуле	22
Свободное вращение и взаимное расположение частей молекулы	31
Методы определения расстояний между атомами в молекулах	33
Формы молекул и численные значения расстояний между атомами и углов между связями	35
Выводы о форме молекул на основании свойств колебаний	43
Математическая характеристика равновесной конфигурации молекулы	43
Глава 2. Симметрия равновесной конфигурации	47
Общие понятия теории групп и точечные группы симметрии	49
Классификация групп симметрии	61
Классификация эквивалентных расстояний и углов	82
Глава 3. Колебательные координаты	87
Введение естественных колебательных координат	87
Классификация колебаний молекул	90
Выражения естественных координат q и γ через смещения атомов	99
Вывод дополнительных соотношений между естественными координатами	101
Выражения естественных координат ρ и χ через смещения атомов	104
Глава 4. Симметрия колебаний	111
Эквивалентные естественные координаты	111
Координаты симметрии	114
Типы колебаний и координаты симметрии для простейших групп	125
Типы колебаний и координаты симметрии для групп с выделенной осью симметрии порядка не ниже третьего	132
Типы колебаний и координаты симметрии для групп с несколькими осями симметрии порядка не ниже третьего	153
Координаты симметрии для других видов естественных координат	159
Неприводимые представления групп симметрии и типы симметрии колебаний	160
Определение коэффициентов симметрии	176

Часть II

МЕХАНИКА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Глава 5. Уравнения движения и вековое уравнение для колебаний многоатомной молекулы	179
Коэффициенты взаимодействия	182
Свойства инвариантности коэффициентов взаимодействия	185
Нормальные координаты	189
Учёт свойств симметрии при решении колебательной задачи	194
Доказательство основной формулы (5.84)	201
Основные этапы решения задачи о колебаниях	204
Глава 6. Определение коэффициентов взаимодействия	205
Метод определения кинематических коэффициентов	205
Коэффициенты кинематического взаимодействия естественных координат q и γ	208
Таблицы коэффициентов кинематического взаимодействия	211
Кинематические коэффициенты для неплоских и вращательных колебаний	221
Определение динамических коэффициентов и два основных типа задач	223
Число постоянных потенциальной энергии и возможность их определения из известных значений частот колебаний	224
Классификация динамических коэффициентов	226
Учёт дополнительных соотношений между координатами	230
Глава 7. Составление вековых уравнений	233
Учёт свойств симметрии для коэффициентов полного взаимодействия	235
Учёт свойств симметрии для коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия	247
Учёт дополнительных соотношений между координатами	254
Составление и свойства вековых уравнений для изотопических молекул	269
Глава 8. Решение вековых уравнений и определение формы колебаний	271
Упрощение векового уравнения путём преобразования координат	271
Метод последовательной диагонализации	279
Определение формы нормальных колебаний	294
Методы итерации	297
Метод Гопштейна	299
Метод Маянца	303
Зависимость частот и формы колебаний от различных параметров	319
Нормировка и амплитуды нормальных колебаний	324
Размерность коэффициентов и применяемая система единиц	326
Глава 9. Методы определения постоянных потенциальной энергии	331
Число постоянных и число частот	331
Основные гипотезы	335
Принципы расчёта	340
Обзор работ по расчёту постоянных	341

Глава 10. Постоянные потенциальной энергии и спектры метана и этана	346
Вековые уравнения метана и его дейтеропроизводных	346
Определение постоянных	350
Форма колебаний молекулы метана	353
Постоянные потенциальной энергии этана	359
Вековое уравнение этана	363
Расчёт постоянных этана	367
Глава 11. Постоянные потенциальной энергии и спектры производных метана и этана	372
Галоидопроизводные метана	372
Смешанные галоидопроизводные метана	385
Изотопический эффект в CCl_4 и CH_3Cl	394
Метилловый спирт	400
Меркаптан	405
Аммиак	406
Туннельный эффект в молекуле аммиака	410
Метиламин	416
Глава 12. Постоянные потенциальной энергии и спектр этилена	418
Вековые уравнения	418
Определение постоянных	422
Глава 13. Методика быстрого расчёта частот сложных молекул	430
Таблицы полных коэффициентов взаимодействия для быстрого составления вековых уравнений	430
Упрощение вековых уравнений сложных молекул путём использования приближённой симметрии	441
Учёт периодичности в строении молекулы	447
Приближённые методы расчёта частот	451
Таблицы для составления приближённых вековых уравнений в координатах приближённой симметрии	453
Приближённый расчёт спектра бутана	468
Глава 14. Расчёт и интерпретация спектров сложных молекул	476
Пропан	476
Бутан	480
Пентан	483
Поворотные изомеры нормальных парафинов	487
Изобутан	495
Изопентан	500
Тетраметилметан	506
Частоты групп CH_3 , CH_2 и CH	508
Галоидозамещённые этана	514
Глава 15. Силовая модель молекулы	532
Модели валентных и центральных сил	532
Вычисление постоянных галоидометанов для модели центральных сил	534
Зависимость частот колебаний от величины постоянных взаимодействия	536

Влияние постоянных взаимодействия на величину полных коэффициентов	548
Глава 16. Квантовомеханическая теория колебаний и учёт ангармоничности	552
Решение квантовомеханической задачи для гармонических колебаний двухатомной молекулы	553
Учёт ангармоничности для колебаний двухатомной молекулы	558
Задача о колебаниях большой амплитуды.	566
Решение квантовомеханической задачи для гармонических колебаний многоатомных молекул	572
Учёт ангармоничности для колебаний многоатомной молекулы	578
Резонансное расщепление	592

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая монография посвящена одному из актуальных вопросов химической физики — теории колебаний молекул. Задача книги — дать в руки физикам и химикам, занимающимся вопросами строения молекул и их колебательными спектрами, руководство, содержащее достаточно полное изложение современного состояния теории колебаний молекул.

Монография содержит в основном результаты работ, выполненных авторами с 1939 по 1947 г. и публиковавшихся в различных советских журналах. Вместе с тем уделено внимание и исследованиям других советских учёных.

Главы 1—8 и 16 написаны М. А. Ельяшевичем,
главы 9—15, 26, 29, 30 — Б. И. Степановым,
главы 17—20, 22—25, 27, 28, 31 — М. В. Волькенштейном,
глава 21 — М. В. Волькенштейном и М. А. Ельяшевичем.

М. А. Ельяшевичем написаны разделы, посвящённые правилам отбора в главах 18 и 23, и Б. И. Степановым — два первых раздела главы 24.

Предметный указатель и указатель химических соединений даны во втором томе.

Мы сердечно благодарим члена-корреспондента АН СССР И. В. Обреимова за ряд ценных замечаний, сделанных им при чтении рукописи книги, академика С. И. Вавилова и академика В. А. Фока за внимание к нашей работе.

Ленинград
13 февраля 1948 г.

*М. Волькенштейн
М. Ельяшевич
Б. Степанов*

ВВЕДЕНИЕ

Изучение строения молекул — одна из важнейших задач современной физики и химии. В разнообразных свойствах газов, жидкостей и твёрдых тел проявляются свойства частиц, из которых они построены, — атомов и молекул. Исследование физических и химических свойств вещества позволило установить само существование молекул и понять законы их строения. С точки зрения современной науки молекула есть реальная физическая система, состоящая из определённого числа ядер и электронов. Внутренняя энергия молекулы может быть приближённо представлена как сумма энергии электронов и энергии колебательного движения ядер. Кроме того, молекула как целое обладает энергией вращательного и поступательного движения. Наличие колебательных и вращательных степеней свободы, отсутствующих у изолированных атомов, специфично для молекулы как сложной системы.

Для исследования строения молекул применяются различные физические и химические методы. Химия, которая впервые ввела представление о молекуле как сложной системе определённого состава и строения, позволяет, путём изучения реакций, установить строение весьма сложных молекул, состоящих из большого числа атомов. Представления химии находят блестящее подтверждение в результатах исследований структуры молекул прямыми методами электронографии и рентгенографии. Эти методы дают возможность определить действительные расстояния между ядрами и углы между связями. Термохимия позволяет найти термодинамические постоянные молекул, непосредственно связанные с их строением — теплоёмкости, теплоты образования и энергии диссоциации. Электрические и магнитные методы применяются для нахождения важнейших постоянных молекул, определяющих не только электрические и магнитные, но и оптические свойства молекул, а именно, электрических моментов, поляризуемостей и магнитных восприимчивостей. Ценную информацию даёт изучение молекулярно-оптических явлений: преломления света, релеевского рассеяния, оптической активности, явления Керра и т. д.

Однако самым важным источником наших сведений о строении атомов и молекул, об их энергетических состояниях и вероятностях переходов между этими состояниями являются спектры. Как известно, именно изучение атомных спектров сыграло главную роль при

создании квантовой механики. Исследование атомных спектров является лучшим методом изучения строения электронных оболочек атомов. Исследование молекулярных спектров позволяет изучить как значительно более сложное строение электронных оболочек молекул, так и особенности колебательного и вращательного движений молекул.

Настоящая монография посвящена колебаниям молекул. Как уже указывалось, колебательные процессы специфичны для молекулы. В отличие от вращательных процессов они непосредственно связаны с её внутренним строением. В колебаниях ярко отражаются как геометрическая структура молекулы, так и взаимодействия атомов, образующих молекулу. Вместе с тем, колебательные процессы, строго говоря, неотделимы от электронных и вращательных. Колебания играют существенную роль во всех многообразных свойствах молекул, изучение колебаний даёт ключ к решению важных вопросов строения вещества. Особенностью колебательных движений является их сравнительная простота. В настоящее время удалось успешно интерпретировать имеющийся экспериментальный материал и построить более или менее полную теорию колебаний молекул.

Основные сведения о колебаниях молекул получают из спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров и до некоторой степени из спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях. Косвенную информацию о колебаниях даёт изучение термодинамических свойств вещества, а также явлений дисперсии света, поглощения ультразвука и т. д.

Экспериментальное исследование инфракрасных колебательных спектров и комбинационного рассеяния позволяет получить данные различного рода. Уже простой подсчёт числа линий или полос, наблюдаемых в спектрах, даёт в ряде случаев возможность установить симметрию молекулы и другие её структурные особенности (например, наличие поворотной изомерии). Однако наиболее существенным является определение численных параметров двух типов для каждой линии или полосы: во-первых, значения соответствующей частоты колебаний и, во-вторых, значений интенсивности и поляризации. Из этих экспериментальных данных можно получать важные физические величины, характеризующие строение молекул. Из значений частот колебаний находятся механические параметры молекулы — постоянные в выражении для потенциальной энергии («силовые постоянные»), определяющие свойства молекулы как сложной механической системы, состоящей из атомов. Из значений интенсивностей и поляризаций находятся электрооптические параметры молекулы — дипольный момент и поляризуемость в их зависимости от колебаний. Механические и электрооптические параметры определяются свойствами электронной оболочки молекулы и дают её важную характеристику.

В настоящее время путём исследований колебательных спектров и другими методами накоплен весьма обширный экспериментальный

материал, относящийся к колебаниям молекул. Для физической интерпретации этого материала и выяснения сущности колебательных процессов, происходящих внутри молекул и при их взаимодействиях, необходимо построение хорошо разработанной теории. Подобная теория должна охватывать решение механической задачи определения частот и формы колебаний и электрооптической задачи определения интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах. Теория должна одновременно служить основой разрешения ряда физико-химических проблем, в том числе и практических задач молекулярного спектрального анализа.

Наиболее простая теоретическая задача — это задача о колебаниях двухатомных молекул, которая решена с достаточной полнотой. Но главной и наиболее актуальной, хотя и несравненно более сложной, является задача построения теории колебаний многоатомных молекул. В принципе задача о колебаниях любой многоатомной молекулы, как и все задачи теории атомов и молекул, может быть решена методами квантовой механики. В волновом уравнении молекулы можно приближённо разделить переменные, описывающие электронное, колебательное и вращательное движения, и произвести квантование. В результате квантования получаются уровни энергии — стационарные состояния молекул. В принципе также возможен квантовомеханический расчёт вероятностей оптических переходов между уровнями энергии и связанных с этими вероятностями электрооптических параметров молекул.

Колебательные уровни молекулы можно найти путём решения 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

$$\overline{E}(\xi, x) = V(x), \quad (1)$$

где ξ — совокупность электронных координат, а x — совокупность колебательных координат, описывающих смещение ядер из положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии

$$V_{\text{мин}} = V(0). \quad (2)$$

Для малых отклонений от положения равновесия потенциальную энергию молекулы, обладающей n колебательными степенями свободы, можно приближённо представить, разлагая её в ряд по степеням смещений и ограничиваясь квадратичными членами, в виде

$$V(x) = V(x_1, x_2, \dots, x_n) = V(0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n K_{ij} x_i x_j, \quad (3)$$

где силовые постоянные

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \quad (4)$$

определяются видом функции $V(x) = \overline{E(\xi, x)}$. В случае двухатомной молекулы (3) сводится к выражению

$$V(x) = V(0) + \frac{1}{2} Kx^2 \quad (5)$$

потенциальной энергии гармонического осциллятора, где $K = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0$ — постоянная квазиупругой силы, действующей между атомами, образующими молекулу. Даже для простейшего случая молекулы водорода H_2 точный квантовомеханический расчёт этой постоянной представляет весьма трудную математическую задачу, а для более сложных случаев расчёт силовых постоянных (4) при помощи последовательных квантовомеханических методов вообще практически невыполним.

Аналогичное положение имеет место и при расчёте других физических и химических постоянных молекул. Однако значение квантовомеханических методов в теории молекул заключается не в точном расчёте постоянных. Главное значение квантовой теории для учения о строении молекул в том, что она даёт основные физические представления о молекулах и позволяет понять сущность основных закономерностей, связывающих различные свойства молекул, в частности, позволяет объяснить происхождение их механических и электрооптических свойств. В настоящее время нельзя рассчитывать на уничтожение разрыва, существующего между тем, что может дать квантовая теория, и всей совокупностью опытных физических и химических данных, относящихся к свойствам молекул. Однако задача теории молекул состоит не только в решении общих проблем, но и в получении конкретных результатов для сложных молекул, в физическом истолковании экспериментального материала, что имеет большое значение как теоретическое, так и прикладное. Эта задача — задача действительных расчётов свойств молекул — может быть разрешена и должна разрешаться на основе правильно разработанных общих 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 из опыта. Таким образом, следует применять полуэмпирические методы. Именно подобным полуэмпирическим методом является определение механических и электрооптических параметров молекулы из экспериментальных данных для частот колебаний и для интенсивностей и поляризаций.

Во-вторых, применение полуэмпирических методов в качестве основных должно включать в себя учёт всех тех закономерностей, которые найдены путём изучения молекул разнообразными 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, основывающиеся на валентной схеме химии. В случае расчёта колебаний это приводит к естественному выбору в качестве колебательных координат изменений длин связей и изменений величин валентных углов и в качестве механических и электрооптических параметров силовых постоянных, дипольных моментов и поляризуемостей связей.

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 теории колебаний многоатомных молекул. Для молекул с большим числом колебательных степеней свободы учёт свойств 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. Численные расчёты свойств молекул 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 с достаточной точностью численные характеристики свойств молекул. В частности, выделение валентных связей в качестве структурных элементов определяет для обширного круга задач подобное физически разумное приближение, которое берётся в качестве нулевого, а взаимодействия связей, дающие отклонения от аддитивности, учитываются в следующих приближениях. Вообще, успешный расчёт свойств многоатомных молекул возможен только на основе правильного построения приближённых методов. 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 (3), как чисто гармонических, что возможно для основных частот малых колебаний. При решении механической и электрооптической задач теории колебаний применение методов, основанных на аддитивности свойств связей, приводит к вполне определённым нулевым приближениям — к «валентно-силовой» модели (в потенциальной энергии сохраняются лишь члены, содержащие квадраты изменений длин связей и величин валентных углов) и к «валентно-оптической» модели (каждая связь характеризуется независимыми значениями поляризуемости и дипольного момента и их производных).

Наконец, в-пятых, необходимо особо подчеркнуть, что ввиду большой сложности задач теории молекул и трудности их доведения до получения конкретных численных результатов весьма существенно разработать общие схемы расчётов, возможно упростить и стандартизовать применяемую методику и самую технику расчётов. Только при этих условиях теория будет практически применима 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 стандартной расчётной техники. Для разрешения задачи возможно полной интерпретации экспериментальных данных по спектрам комбинационного рассеяния 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 дальнейшее упрощение её решения совершенно необходимо.

Наряду с выполнением перечисленных общих требований к методам расчёта чрезвычайно важное значение в теории колебаний молекул имеет возможность применения классических и полуклассических методов. Эта возможность связана с большой массой ядер по сравнению с массой электронов.

Весьма существенно, что механическая задача расчёта частот основных колебаний молекул может быть решена чисто классическими методами. Волновое уравнение гармонического осциллятора для одной степени свободы имеет вид:

$$\{T(x) + V(x)\} u_v(x) = \\ = \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} Kx^2 \right\} u_v(x) = E_v u_v(x), \quad (5)$$

где оператор кинетической энергии $T(x) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ содержит постоянную Планка \hbar и массу осциллятора M (для двухатомной молекулы — приведённую массу $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, где m_1 и m_2 — массы ядер), а потенциальная энергия $V(x) = \frac{1}{2} Kx^2$ согласно (5) [постоянная $V(0)$ положена равной нулю]. Решение уравнения (6) даёт уровни энергии

$$E_v = \hbar \nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad v = 0, 1, 2, \dots, \quad (7)$$

где постоянная

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (8)$$

Каждый уровень, соответствующий колебательному квантовому числу ν , принимающему целые значения $0, 1, 2, \dots$, описывается собственной функцией u_ν . Согласно правилам отбора для гармонического осциллятора в испускании, поглощении и рассеянии возможны лишь переходы с изменением квантового числа ν на ± 1 ($\nu = 1 \leftrightarrow \nu = 0$, $\nu = 2 \leftrightarrow \nu = 1$ и т. д.), дающие частоту $\frac{E_{\nu+1} - E_\nu}{\hbar} = \nu$, определяемую формулой (8). Эта частота совпадает с классической частотой колебания гармонического осциллятора с энергией

$$H(x) = T(x) + V(x) = \frac{1}{2M} p^2 + \frac{1}{2} Kx^2, \quad (9)$$

где $T(x)$ — кинетическая энергия, соответствующая оператору $T(x)$, а $p = M\dot{x}$ — импульс, сопряжённый с координатой x , соответствующий оператору $p = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$. Таким образом, имеется далеко идущая аналогия квантовомеханической задачи (6) и классической задачи с энергией (9) и получается совпадение частот, найденных путём квантовомеханического и классического расчётов. Эта аналогия сохраняется и в случае малых колебаний системы с n степенями свободы. Решение классической задачи даёт те же n частот нормальных колебаний (основных частот), что и решение квантовомеханической задачи с потенциальной энергией (3). Поэтому частоты основных колебаний многоатомных молекул и можно рассчитывать чисто классически. Необходимо подчеркнуть, что в силу указанных правил отбора для гармонического осциллятора спектр системы таких осцилляторов должен содержать частоты нормальных колебаний системы, т. е. совпадать со спектром, рассчитанным на основе классических представлений. Расчёт основных частот многоатомных молекул является центральной проблемой всей теории колебаний молекул. С одной стороны, из экспериментальных данных об основных колебаниях наиболее непо-

средственно получаются при помощи полуэмпирической теории механические и электрооптические параметры молекул. С другой стороны, в спектрах комбинационного рассеяния, дающих наиболее богатый и доступный для интерпретации опытный материал, проявляются со значительной интенсивностью именно основные колебания¹⁾.

Для решения другой важнейшей задачи — электрооптической, т. е. для расчёта интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах, применимы полуклассические методы, основанные на принципе соответствия. В этом случае также наиболее важным является расчёт электрооптических свойств основных колебаний.

Удовлетворяющая всем изложенным требованиям теория колебаний молекул должна лечь в основу практических применений явлений, с ними связанных. К таким применениям, в первую очередь, относятся анализ структуры молекул по их спектрам, идентификация чистых веществ и молекулярный спектральный анализ их смесей, исследование хода различных химических и физико-химических процессов, а также термодинамических свойств вещества.

За последние двадцать-двадцать пять лет вопросам теории колебаний молекул было посвящено большое число работ, касавшихся, с одной стороны, расчёта частот колебаний многоатомных молекул, а с другой стороны, — связи между свойствами симметрии молекул и правилами отбора в колебательных спектрах. Эти работы были вызваны к жизни накоплением обширного экспериментального материала.

Особенно большую роль сыграло открытие комбинационного рассеяния света, сделанное в 1928 г. одновременно и независимо советскими физиками Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом и индийским физиком Раманом и позволившее исследовать колебательные спектры нескольких тысяч соединений. Развитие инфракрасной спектроскопии, особенно за последние годы, открыло не менее ценные возможности. Целью многочисленных теоретических работ по колебаниям молекул явилась в первую очередь интерпретация колебательных спектров многоатомных молекул, спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров. Удалось систематизировать очень большой экспериментальный материал, относящийся к разнообразным типам молекул, интерпретировать значительное число колебательных спектров, установить характеристические частоты различных структурных групп и связей в молекулах и найти определённые закономерности в спектрах гомологических рядов соединений.

Учёт свойств симметрии молекул, не требующий специальных дополнительных предположений, позволил установить весьма общие

¹⁾ Обертоны в спектрах комбинационного рассеяния слабы. В инфракрасных спектрах основные частоты также интенсивнее обертонов, но лежат в далёкой области, что затрудняет получение экспериментальных данных. Следует, однако, иметь в виду, что для интерпретации обертонов необходимо знание свойств основных колебаний.

закономерности. Были разработаны методы классификации колебаний молекул по их свойствам симметрии и установлены правила отбора в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Однако все эти работы, необходимые на первой стадии исследования, не удовлетворяли совокупности требований к теории колебаний молекул, которые мы попытались сформулировать выше. Расчёты частот колебаний, основанные на упрощённых и зачастую произвольных допущениях, не давали правильного представления о действительных силах взаимодействия в молекулах и часто приводили к ошибочной интерпретации спектров. Сами методы расчёта частот колебаний обычно были весьма громоздкими, и для каждой молекулы применялся свой специфический метод, выработанный для данного частного случая. Отсутствовал достаточно простой общий метод решения основной задачи составления вековых уравнений для нахождения частот колебаний. С другой стороны, теория свойств симметрии колебаний, хотя и позволила установить правила отбора, но не привела к действительному истолкованию интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах.

Авторы данной монографии поставили перед собой задачу создания общих методов расчёта и интерпретации частот колебаний и интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах. Были разработаны общие методы составления вековых уравнений для частот колебаний¹⁾ и их решения²⁾ и общие методы расчёта интенсивностей и поляризаций³⁾. На основе этих методов, построенных с учётом совокупности всех требований к теории колебаний молекул, удалось произвести численные расчёты частот и формы колебаний большого числа молекул и определить их механические постоянные. С другой стороны, удалось связать интенсивности и поляризации в колебательных спектрах с формой колебаний и определить электрооптические постоянные для ряда связей.

Параллельно с этими работами велись работы в том же направлении многими исследователями — Вильсоном и его сотрудниками⁴⁾, которые получили ряд аналогичных результатов, но не довели их до удобной расчётной схемы и ограничились узкой областью их применения. Вопросами электрооптики колебаний зарубежные авторы почти не занимались.

¹⁾ М. А. Ельяшевич, ДАН 28, 605 (1940); ЖФХ 14, 1381 (1940); 15, 831, 847 (1941); ЖЭТФ 13, 65 (1943).

²⁾ М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, ДАН 32, 48 (1941); Б. И. Степанов, ЖФХ 15, 865 (1941); М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, ЖФХ 17, 145 (1943).

³⁾ М. В. Волькенштейн, ДАН 32, 185 (1941); ЖЭТФ 11, 642 (1941); М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич, ДАН 41, 380 (1943); 42, 55 (1944); ЖЭТФ 15, 35 (1945).

⁴⁾ E. Wilson, J. Chem. Phys. 7, 1047 (1939); 9, 76 (1941); E. Wilson a. B. Crawford, J. Chem. Phys. 9, 329 (1941); B. Crawford a. S. Brinkley, J. Chem. Phys. 9, 69 (1941).

Настоящая книга представляет собой систематическое изложение теории колебаний молекул в той форме, которую она приняла в работах авторов. Книга разбита на два тома и состоит из пяти частей.

Первая часть первого тома (главы 1—4) является вводной, она посвящена геометрии колебаний молекул и содержит подробное изложение вопросов, связанных с симметрией молекул и их колебаний. В главе 1 рассмотрены методы определения и способы характеристики равновесных конфигураций молекул, а в главе 2 — свойства симметрии этих конфигураций. Следующие две главы посвящены смещённым конфигурациям, возникающим при колебаниях молекул, причём в главе 3 вводятся естественные колебательные координаты, применяемые для описания этих колебаний, а глава 4 содержит изложение свойств симметрии колебаний. В дальнейших частях книги широко применяется даваемая в первой части классификация равновесных конфигураций молекул и колебаний молекул, основанная на свойствах симметрии.

Вторая часть первого тома (главы 5—16) посвящена механике колебаний молекул и занимает в книге центральное место. В ней подробно рассматриваются методы решения основной задачи расчёта частот колебаний многоатомных молекул на основе классической теории малых колебаний и ряд приложений к конкретным молекулам. Сперва разбираются свойства и методы составления вековых уравнений для колебаний молекул (главы 5—7), затем излагаются методы решения этих уравнений и определения постоянных потенциальной энергии (главы 8—12) и даётся методика быстрого расчёта частот сложных молекул (глава 13). Глава 14 содержит результаты расчёта и интерпретации колебательных спектров значительного числа сложных молекул, а в главе 15 рассмотрен ряд общих вопросов, связанных с силовой моделью молекулы. В последней главе части (глава 16) изложены квантовомеханическая теория колебаний молекул и методы учёта ангармоничности.

Материал первых двух частей книги, составляющий содержание первого тома, даёт основу для решения задач электрооптики колебаний молекул и для многочисленных приложений теории колебаний, что составляет содержание второго тома.

Первая часть второго тома посвящена электрооптике колебаний молекул — интенсивностям и поляризациям в колебательных спектрах. Сперва рассмотрены общие вопросы интенсивности колебательных спектральных линий (глава 17). Далее излагается полуклассическая теория интенсивностей (глава 18) и на основе идеи аддитивности дипольного момента и поляризуемости связей строятся методы решения электрооптической задачи (главы 19—21). В главе 22 эти методы применяются к конкретным случаям. В последней главе третьей части (глава 23) разбираются вопросы электрооптики обертонов и составных тонов.

Вторая часть второго тома посвящена различным приложениям теории колебаний молекул к физико-химическим вопросам: связи колебательных спектров с природой химической связи (глава 24) и с межмолекулярным взаимодействием (глава 25) спектроскопии водородной связи (глава 26), зависимости термодинамических свойств вещества от колебаний молекул (глава 27) и, наконец, внутреннему вращению и поворотной изомерии (глава 28).

Последняя часть второго тома посвящена непосредственному практическому применению колебательных спектров молекул — молекулярному спектральному анализу. После общего разбора вопроса о характеристичности частот (глава 29) подробно рассмотрены характеристические частоты сложных парафиновых углеводородов (глава 30) и вопросы структурного анализа при помощи колебательных спектров (глава 31). В этой части приведён большой численный материал по частотам колебаний многоатомных молекул применительно к задачам молекулярного спектрального анализа.

В книге охвачен весьма обширный круг вопросов, однако, разумеется, многие из них изложены неполно. Это в значительной степени связано с тем, что в теории колебаний молекул ещё имеется много неразрешённых задач. Дальнейшая работа в области теории колебаний молекул должна идти как по пути развития и более широкого применения методов, изложенных в настоящей книге, так и по пути создания теории колебаний с большой амплитудой, необходимой для изучения кинетики химических процессов.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ГЕОМЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

ГЛАВА I

РАВНОВЕСНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ

В основе геометрии молекул лежит представление о молекуле, как о системе тяжёлых частиц — ядер, определённым образом расположенных в пространстве друг относительно друга. Вокруг ядер распределяются лёгкие частицы — электроны, образуя электронные оболочки атомов, составляющих молекулу, и общую электронную оболочку молекулы, как целого ¹⁾. Для каждой устойчивой молекулы существует взаимное расположение ядер, соответствующее минимуму энергии молекулы, т. е. существует равновесная (нормальная)

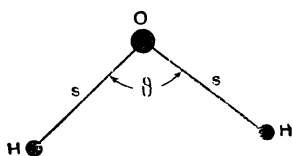


Рис. 1. Молекула H_2O $s = 0,950 \text{ \AA}$, $\varphi = 104^\circ 30'$.

конфигурация рассматриваемой системы ядер (см. Введение, стр. 13), определяющая форму и размеры молекулы. Например, молекула воды H_2O имеет нормальную конфигурацию в виде равнобедренного треугольника (рис. 1) с длиной боковых сторон $s_{\text{OH}} = 0,950 \text{ \AA}$ (расстояние ядер водорода от ядра кислорода) и углом при вершине $\varphi_{\text{HON}} = 104^\circ 30'$.

Нормальная конфигурация молекулы метана CH_4 (рис. 2) обладает тетраэдрической симметрией и характеризуется расстояниями C—H , равными $1,09 \text{ \AA}$, и углами между направлениями C—H , равными $109^\circ 28'$ (тетраэдрические углы).

Колебания молекулы представляют собой периодические изменения конфигурации системы ядер. В отличие от поступательного движения и вращения, при которых молекула перемещается как целое, при колебаниях изменяется взаимное расположение ядер. Конфигурация колеблющейся молекулы в каждый момент времени характеризуется смещениями ядер из их равновесных положений ²⁾.

1) Разумеется, разделение электронов на связанные с отдельными ядрами (атомные электроны) и на «коллективные», связанные с несколькими атомами одновременно (молекулярные электроны), является лишь приближённым. Строго говоря, в молекуле все электроны являются молекулярными. Практически, однако, состояния электронов внутренних оболочек атомов, образующих молекулу, не изменяются при вхождении в молекулу.

2) В дальнейшем мы обычно будем говорить о равновесных и смещённых положениях атомов, подразумевая при этом равновесные и смещённые положения ядер, образующих скелет молекулы.

Геометрическому изучению колебаний молекул, иначе говоря, изучению свойств смещённых конфигураций должно, естественно, предшествовать рассмотрение свойств равновесной конфигурации, являющейся для колебаний исходной. Поэтому мы сперва остановимся на свойствах равновесной конфигурации, а затем перейдём к разбору свойств смещённых конфигураций молекулы. Как при изучении равновесной конфигурации, так и при изучении смещённых конфигураций весьма существенен учёт свойств симметрии. Равновесные конфигурации большего числа молекул обладают определённой пространственной симметрией, как, например, равновесные конфигурации молекул H_2O и CH_4 , изображённые на рис. 1 и 2. Со свойствами симметрии равновесной конфигурации связаны и свойства симметрии смещённых конфигураций, наличие которых позволяет классифицировать колебания по их симметрии.

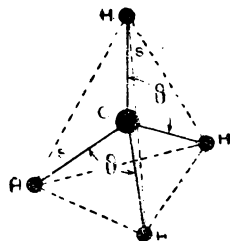


Рис. 2. Молекула CH_4
 $s = 1,09 \text{ \AA}$, $\theta = 109^\circ 28'$.

Общие свойства и количественная характеристика равновесной конфигурации молекулы

Первый вопрос, касающийся равновесных конфигураций и, естественно, встающий прежде всего, — это вопрос о методах, которыми можно определить, какую именно равновесную конфигурацию имеет молекула заданного состава. В принципе равновесная конфигурация молекулы, состоящей из заданных атомов, может быть полностью определена путём решения соответствующей квантовомеханической задачи о движении электронов вокруг неподвижных ядер и нахождения минимума энергии подобной системы, рассматриваемой как функция расстояний между ядрами [см. стр. 11, формула (1)]. Однако, как уже указывалось во Введении, такая задача очень сложна даже для простейшей двухатомной молекулы — молекулы водорода H_2 — и практически неразрешима для многоатомных молекул. Поэтому для определения равновесной конфигурации конкретных молекул совершенно необходимо основываться на химических и физических данных для рассматриваемого соединения. При этом возможны два различных подхода, в зависимости от того, что нас интересует — общие свойства равновесной конфигурации или же её количественная характеристика, — численные значения равновесных расстояний и углов.

Общие свойства равновесной конфигурации и, например, зигзагообразную или циклическую структуру молекулы, различные свойства пространственной симметрии и т. д., иначе говоря, общий характер взаимного расположения атомов в молекуле, можно определить на основании данных классической стереохимии в сочетании с представлениями современной квантовой теории валентности.

Количественную характеристику равновесной конфигурации можно получить, лишь применяя физические методы исследования молекул, позволяющие определять численные значения расстояний между атомами; к числу таких методов относятся методы интерференции рентгеновских лучей и электронов и спектроскопические методы. Существенно отметить, что их применение предполагает знание некоторых общих свойств равновесной конфигурации.

В настоящей главе в первую очередь рассмотрен вопрос об общем характере расположения атомов в молекуле и дана конкретизация соответствующих представлений для случаев, которые нас будут интересовать в дальнейшем. Затем приведена краткая характеристика физических методов определения расстояний между атомами и численные данные, полученные при помощи этих методов.

Основные представления о расположении атомов в молекуле

Определённые представления о взаимном расположении атомов в молекуле следуют уже из учения структурной химии о строении химических соединений, которое находит своё выражение в структурных формулах. Наличие химической связи двух атомов, изобра-

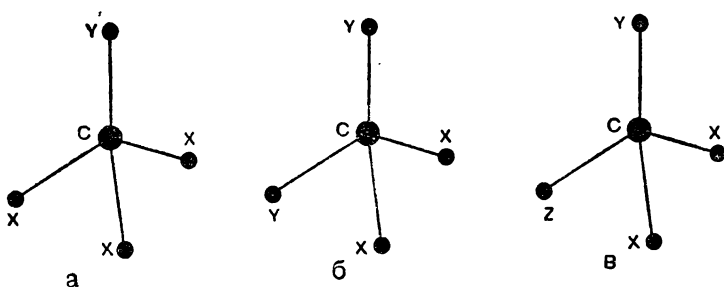


Рис. 3. Молекулы типа CX_3Y , CX_2Y_2 и CX_2YZ .

жаемое валентным штрихом, означает, что атомы располагаются рядом. Образование одним атомом связей с несколькими другими атомами означает, что эти атомы располагаются вокруг исходного атома. Общий характер получающегося пространственного расположения атомов в молекуле вытекает из представлений стереохимии. Наиболее отчетливо представления классической стереохимии выражены в учении о тетраэдрическом строении соединений углерода, согласно которому четырехвалентный атом углерода может образовать с соседними атомами четыре простые связи по направлениям, соединяющим цент

тетраэдра с его вершинами¹⁾. В случае, когда все четыре атома одинаковы, как в рассмотренном примере молекулы метана CH_4 (см. рис. 2), они должны располагаться в вершинах правильного тетраэдра и углы между связями будут точно тетраэдрическими ($109^\circ 28'$). При различных атомах углы между связями могут уже отличаться от тетраэдрических, но общий характер структуры молекулы остаётся прежним. Число пространственных изомеров находится в согласии с тетраэдрической теорией. В частности,

для соединений типа CX_3Y , CX_2Y_2 и CX_2YZ получается по одной пространственной форме (рис. 3, а, б и в), а для соединения типа CXYZU , содержащего асимметричный атом углерода, — две формы, являющиеся зеркально-симметричными (рис. 4 а, и б), что, как известно, приводит к появлению оптической активности. В молекулах, содержащих ряд атомов углерода, соединённых между собой простыми связями, цепочки этих атомов образуют скелет молекулы, который и определяет её общую форму.

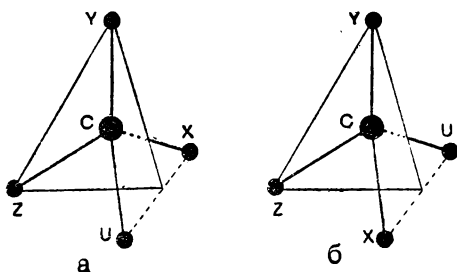


Рис. 4. Две формы молекулы типа CXYZU .

В случае открытых цепей, простых и разветвлённых (нормальные парафины и их изомеры), при тетраэдрических или близких к ним углах между соседними простыми связями $\text{C}-\text{C}$ эти цепи будут иметь зигзагообразную форму. Например, для нормальных парафинов скелет молекулы может представлять собой плоскую зигзагообразную цепочку (рис. 5); к вопросу о форме молекул с открытыми цепями мы вернёмся несколько ниже более подробно (см. раздел «Свободное вращение и взаимное расположение частей молекулы», стр. 31). В случае замкнутых цепей — на-

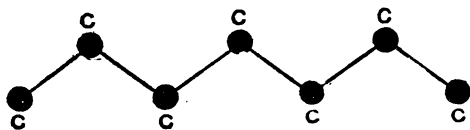


Рис. 5. Скелет молекулы нормального парафина (n -гептана).

сыщенные циклические соединения — для трёхчленных, четырёхчленных и пятичленных колец согласно представлениям стереохимии получается плоскостное расположение атомов в кольце (рис. 6, а, б и в). При этом углы между связями $\text{C}-\text{C}$ отклоняются от тетраэдрических (на $109^\circ 28' - 60^\circ = 49^\circ 28'$ для циклопропана C_3H_6 , на

¹⁾ В классической стереохимии широко применяют формальные модели, в которых четыре заместителя расположены в вершинах тетраэдра. Согласно современным представлениям следует рассматривать реальные направления связей углерода с соседними атомами.

$109^{\circ}28' - 90^{\circ} = 19^{\circ}28'$ для циклобутана C_4H_8 и на $109^{\circ}28' - 108^{\circ} = 1^{\circ}28'$ для циклопентана C_5H_{10}); согласно теории напряжений отклонение углов от тетраэдрических приводит к увеличению энергии молекулы, что проявляется в повышении теплот сгорания, рассчитанных на одну группу CH_2 .

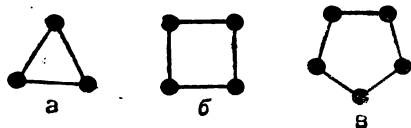


Рис. 6. Циклические молекулы: *а* — циклопропан, *б* — циклобутан, *в* — циклопентан.

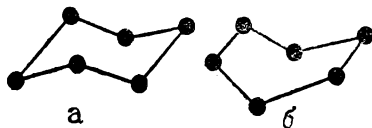


Рис. 7. Молекула циклогексана: *а* — форма «кресла», *б* — форма «ванны».

Для колец, содержащих шесть и более звеньев, могут осуществляться неплоские формы без «напряжений», т. е. с тетраэдрическими углами между связями $C-C$. В частности, для молекулы циклогексана C_6H_{12} возможны две такие формы — форма «кресла» и форма «ванны», изображённые на рис. 7, *а* и *б*.

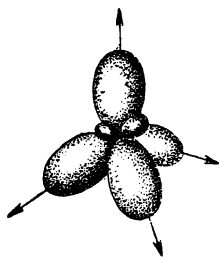


Рис. 8. Валентное состояние атома углерода.

С точки зрения квантовой теории валентности образование атомом углерода четырёх простых связей под тетраэдрическими углами определяется свойствами валентного состояния этого атома. Как известно, простая ковалентная (гомополярная) связь двух атомов осуществляется парой электронов, по одному валентному электрону от каждого из атомов, участвующих в образовании данной связи. Число валентных электронов определяет число простых связей, которое может образовать рассматриваемый атом, а его валентное состояние характеризуется состояниями

отдельных валентных электронов. Для атома углерода валентное состояние, приводящее к образованию четырёх простых связей, характеризуется наличием четырёх направлений под тетраэдрическими углами, вдоль которых концентрируются одноэлектронные волновые функции валентных электронов (рис. 8).

Тетраэдрические волновые функции могут быть представлены как линейные комбинации одноэлектронных атомных волновых функций. Как известно, для s -электрона (азимутальное квантовое число $l=0$) волновая функция Ψ_s обладает сферической симметрией, что изображено наглядно на рис. 9, *а*. Для p -электронов возможны три независимые волновые функции, которые могут быть выбраны, как показано на рис. 9, *б*; каждая из этих функций концентрируется вдоль одной из трёх взаимно перпендикулярных осей. Валентное состояние углерода, образующего четыре простые связи, соответствует электронной конфигурации sp^3 ; в этом состоянии из одной s -функции

и трёх p -функций образуется четыре равноценные независимые линейные комбинации; соответствующие волновые функции и изображены на рис. 8. Мы имеем «гибридизацию» типа sp^3 .

Отметим, что понятие о валентном состоянии относится не к свободному атому, а к атому, образующему связи в молекуле. При помощи этого понятия приближённо (в нулевом приближении с одноэлектронными атомными функциями) описываются свойства данного атома по отношению к образованию связей.

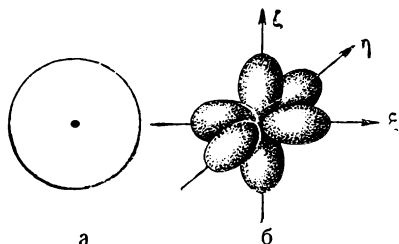


Рис. 9. Одноэлектронные волновые функции: a — функция s -электрона, b — функции p -электронов.

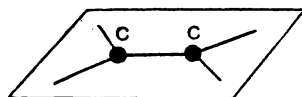


Рис. 10. Плоская структура для двойной связи.

Образование связей происходит в направлениях максимальной концентрации волновых функций и зависит от наложения одноэлектронных функций соединяющихся атомов, соответствующих электронам, образующим пару.

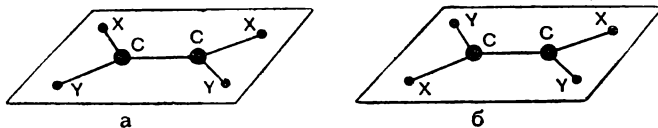


Рис. 11. Стереизомеры молекулы $YXC-CXY$.

Случай двойной связи $C=C$ со стереохимической точки зрения резко отличается от случая простых связей $C-C$. Для двойной связи $C=C$ характерным является образование плоской структуры — все четыре простые связи атомов углерода лежат в одной плоскости, проходящей через двойную связь (рис. 10). Соответственно этому для молекул типа $YXC=CXY$, в которых каждый из углеродов связан с двумя разными атомами или группами, получается два стереоизомера, отличающихся взаимным расположением заместителей в обеих частях молекулы, соединённых двойной связью (рис. 11). В частном случае молекул типа $YXC=CXY$, например дихлорэтилена $HCIC=CClH$, мы имеем цис- и транс-форму (рис. 12).

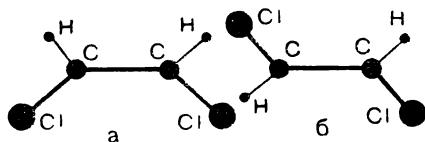


Рис. 12. Стереизомеры молекулы $C1H1C1=C1H1$: a — цис-форма, b — транс-форма.

Валентное состояние атома углерода, соответствующее образованию двойной связи, характеризуется наличием выделенного направления,

вдоль которого концентрируется одна из одноэлектронных волновых функций, и трёх направлений в перпендикулярной плоскости, вдоль которых симметричным образом концентрируются остальные три одноэлектронные функции, являющиеся равноценными (рис. 13). В результате сочетания двух атомов углерода в подобных валентных состояниях образуется система, в которой связь осуществляется двумя парами электронов (рис. 14); для одной пары берутся волновые функции по оси, соединяющей атомы углерода, для другой пары — волно-

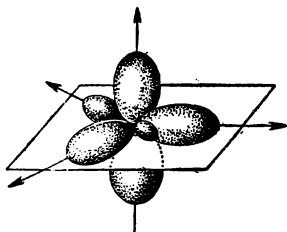


Рис. 13. Валентное состояние, соответствующее образованию двойной связи.

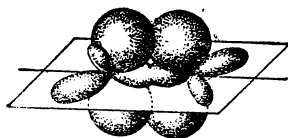


Рис. 14. Образование двойной связи.

вые функции, концентрирующиеся вдоль перпендикулярных направлений. Согласно описанному представлению простые связи образуют углы по 120° между собой и с двойной связью.

Рассмотренный случай, так же как и случай образования простых связей, соответствует исходной электронной конфигурации атома углерода sp^3 . Вдоль выделенной оси концентрируется одна из трёх p -функций, а остальные две p -функции и s -функция дают три равноценные линейные комбинации; именно эти волновые функции и концентрируются вдоль трёх направлений, лежащих в плоскости и образующих между собой углы по 120° . Мы имеем «гибридизацию» типа sp^2 .

Молекулярные волновые функции, соответствующие наложению двух атомных функций, расположенных по оси, соединяющей атомы углерода, симметричны относительно плоскости и обладают осевой симметрией, подобно молекулярным волновым функциям для простой связи. В обоих случаях мы имеем связь при помощи пары σ -электронов. Молекулярные волновые функции, соответствующие наложению перпендикулярных p -функций, антисимметричны относительно плоскости. Мы имеем связь при помощи пары π -электронов. Двойная связь осуществляется, таким образом, парой σ -электронов и парой π -электронов.

Отметим, что точная осевая симметрия электронных функций будет иметь место лишь для линейных молекул ¹⁾. Для нелинейных молекул осевая симметрия σ -электронов будет лишь приближённой. Это следует иметь в виду, когда идёт речь о свойствах простых связей, в частности о поляризуемости простых связей в различных направлениях. Для двойных связей вообще аксиальная симметрия электронных волновых функций отсутствует в силу наличия π -электронов.

Разумеется, для двойной связи, рассматриваемой изолированно, нет выделенной плоскости, проходящей через прямую, соединяющую два атома угле-

¹⁾ При этом при пренебрежении влиянием вращения молекулы.

рода, и все направления, перпендикулярные к этой линии, являются равноценными. Однако в нелинейной молекуле, содержащей двойную связь, такая выделенная плоскость появляется и свойства связи в различных направлениях, перпендикулярных направлению связи, оказываются резко различными.

В отношении углов между связями следует подчеркнуть, что, в силу неравноценности направлений $C-X$, $C-Y$ и $C=C$, при образовании атомом углерода трёх связей, лежащих в одной плоскости, можно ожидать отклонений величин углов $X-C-Y$, $X-C=C$ и $Y-C=C$ от значения 120° .



Рис. 15. Линейная структура для тройной связи.

Для третьего случая связи углеродных атомов между собой, тройной связи $C \equiv C$, получается линейная структура; две простые связи, образованные атомами углерода, соединёнными между собой тройной связью, лежат на одной прямой (рис. 15). В частности, мы имеем линейную структуру для молекулы ацетилена $H-C \equiv C-H$.

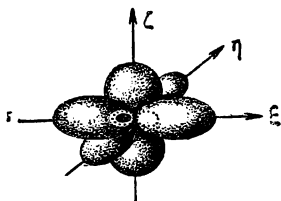


Рис. 16. Валентное состояние, соответствующее образованию тройной связи.

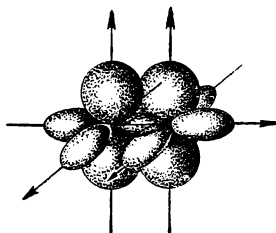


Рис. 17. Образование тройной связи.

Валентное состояние атома углерода, приводящее к образованию тройной связи, опять соответствует исходной конфигурации электронов sp^3 и характеризуется двумя p -функциями со взаимно перпендикулярными осями и двумя линейными комбинациями третьей p -функции и s -функции (рис. 16). Мы имеем «гибридизацию» типа sp . В молекуле тройная связь образуется за счёт наложения двух функций по оси, соединяющей атомы углерода, и двух пар функций вне этой оси (рис. 17). Мы имеем, соответственно, одну пару σ -электронов и две пары π -электронов со взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии.

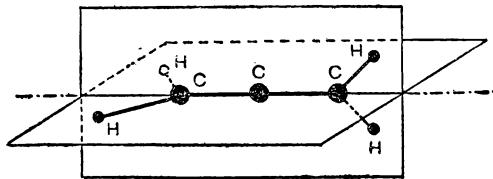


Рис. 18. Структура молекулы аллена C_3H_4 .

Представление о гибридизации типов sp и sp^2 позволяет наглядно описать образование молекулы аллена C_3H_4 , имеющего структуру, изображённую на рис. 18, при которой три атома углерода лежат на одной оси, а связи $C-H$ расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, проходящих через эту ось.

Центральный атом углерода находится в валентном состоянии, подобном изображённому на рис. 16, с двумя взаимно перпендикулярными p -функциями и двумя гибридными функциями sp , расположенными по оси; крайние

атомы углерода находятся в валентных состояниях, подобных изображённым на рис. 13, соответствующих гибридизации sp^2 во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 19). В результате получаются две двойные связи со взаимно перпендикулярными выделенными плоскостями.

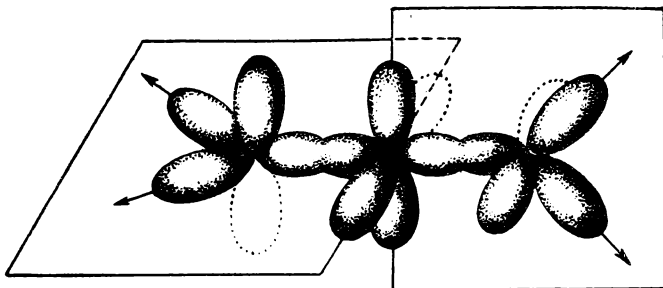


Рис. 19. Образование двойных связей в молекуле аллена.

Важным является случай сопряжённых двойных связей, когда двойные связи $C=C$ разделены простыми связями $C-C$. Для получающихся структур типов $C=C-C=C$, $C=C-C=C-C=C$ и более сложных можно представить себе различные взаимные расположения двойных связей в пространстве, в частности, возможны плоские структуры с расположением транс и цис (рис. 20). Как указывают экспериментальные данные, в частности, исследование электронной интерференции для бутадиена, в действительности осуществляется плоская структура с расположением транс, что для длинных цепей с сопряжёнными связями приводит к структуре, изображённой на рис. 21.

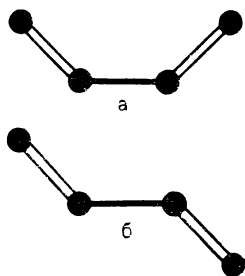


Рис. 20. Плоские структуры для сопряжённых связей: *a* — цис-положение, *b* — транс-положение.

Особый случай связи атомов углерода между собой осуществляется, как известно, для ароматических соединений, основной структурной единицей которых является бензольное кольцо. В бензоле атомы углерода образуют плоский равносторонний шестиугольник, в котором все шесть связей $C-C$ являются равноценными, а связи $C-H$, также равноценные, лежат в той же плоскости (рис. 22).

Плоская структура получается и для ароматических соединений, содержащих несколько бензольных колец, в частности, для нафталина, антрацена и фенантрена (рис. 23, *a*, *b* и *в*).

Структуру бензольного кольца легко интерпретировать, исходя из валентного состояния углеродного атома типа, изображённого на рис. 13, с тремя равноценными «гибридными» функциями sp^2 . В бензоле происходит наложение таких функций в кольце, с образованием шести связей, осуществляемых

шестью парами электронов (рис. 24, а). Третья функция sp^2 каждого атома участвует в образовании связи С—Н. Остаётся шесть одноэлектронных p -функций с осями, перпендикулярными к плоскости кольца (рис. 24, б).



Рис. 21. Плоская структура для длинных цепей.

Соответствующие шесть электронов можно рассматривать как принадлежащие бензольному кольцу в целом¹⁾.

Следует иметь в виду, что отделение этих шести электронов от остальных, благодаря наличию плоскости симметрии, является совершенно общим и не связано с применением приближённых методов; соответствующая шести-электронная волновая функция антисимметрична относительно плоскости молекулы.

Общее число электронов, осуществляющих связь в бензольном кольце, равно восемнадцати, т. е. на каждую отдельную связь приходится по три электрона, что соответствует «полуторной» связи. К тому же представлению о шести равноценных связях в бензоле можно прийти, исходя из предположения о наложении двух структур Кекуле (рис. 25) с сопряжёнными связями и учитывая «электронный резонанс».

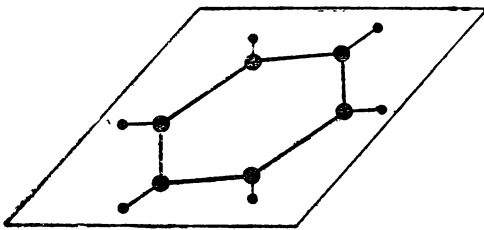


Рис. 22. Структура молекулы бензола.

Как известно, понятие резонанса в настоящее время широко применяется²⁾. При этом действительные электронные состояния молекулы приближённо описываются, как наложение двух или нескольких электронных структур (например, двух структур Кекуле

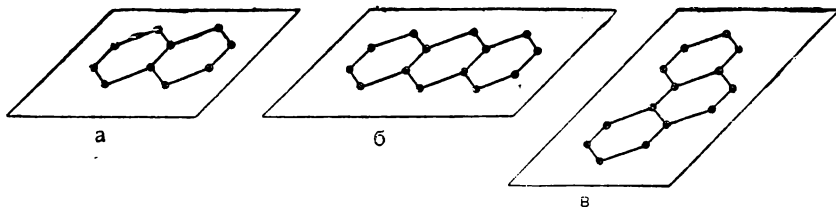


Рис. 23. Структура ароматических полициклических соединений:
а — нафталин, б — антрацен, в — фенантрен.

для бензола в упомянутом случае). Разность действительной энергии образования молекулы и энергии, вычисленной, исходя из отдельных валентных структур, называют резонансной энергией и рассматривают как результат резонанса

¹⁾ Это находится в соответствии с методом молекулярных орбит. Молекулярные функции могут быть приближённо построены, как линейные комбинации шести атомных p -функций.

²⁾ См., например, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.

этих структур. Следует, однако, помнить, что речь идёт не о реальном резонансе действительно существующих структур, а о формальном описании действительных состояний на основании грубого нулевого приближения, даваемого валентной схемой химии. Подобное описание может быть рацио-

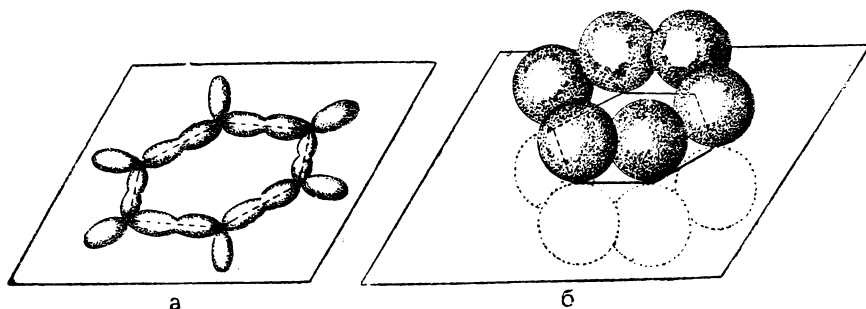


Рис. 24. Образование равноценных связей в бензоле: *a* — наложение функций sp^2 , *б* — наложение p -функций.

нальным в случаях, не укладывающихся в валентную схему, как непосредственно примыкающее к обычным представлениям химиков, и мы будем им иногда пользоваться.

Различают внутренний электронный резонанс, когда рассматривается наложение различных структур, относящихся к данной связи между двумя атомами, и внешний электронный резонанс структур, относящихся к нескольким связям.

В разобранных случаях рассматривались соединения углерода. Для других элементов также можно отметить ряд важных результатов, касающихся пространственного строения их соединений.

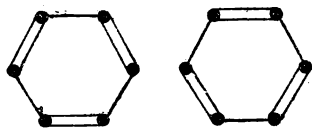


Рис. 25. Структуры Кекуле.

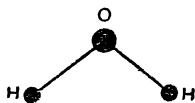


Рис. 26. Структура молекулы воды.

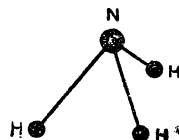


Рис. 27. Структура молекулы аммиака.

Для двухвалентного кислорода получается треугольное расположение атомов (рис. 26, молекула воды), для трёхвалентного азота — пирамидальное расположение (рис. 27, молекула аммиака). Углы между связями в соответствующих соединениях обычно несколько превышают прямой угол и бывают близки к тетраэдрическому; благодаря последнему обстоятельству атомы кислорода и азота часто замещают углерод в углеродных кольцах (гетероциклические соединения); при подобном замещении углы между связями мало изменяются.

С точки зрения теории валентности строение соединений двухвалентного кислорода и трёхвалентного азота определяется тем, что их валентные состояния соответствуют электронным конфигурациям p^2 и p^3 с двумя и тремя одноэлектронными волновыми функциями соответственно, концентрирующимися вдоль взаимно перпендикулярных направлений (см. рис. 9, б). Подобным валентным состояниям соответствует образование связей под прямыми углами друг к другу; вследствие взаимодействия присоединённых атомов действительные углы отклоняются от прямых. В частности, для молекул воды и аммиака благодаря отталкиванию атомов водорода получаются углы, превышающие 100° .

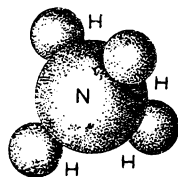


Рис. 28. Тетраэдрическая структура иона NH_4^+ .

Помимо валентных состояний с участием s - и p -электронов, могут осуществляться и валентные состояния с участием d - и f -электронов; возможны многочисленные типы таких состояний, обладающие различной симметрией. Отклонение углов между связями от прямых для соединений кислорода и азота можно формально описать путём наложения на состояния p^2 и p^3 валентных состояний с участием d -электронов.

К соединениям, пространственное строение которых уже не может быть описано при помощи валентной схемы химии, относятся комплексные соединения. Основной характеристикой связи в этих соединениях является, как известно, координационное число, дающее число заместителей, соединяющихся в комплексный ион с атомом, являющимся центром сродства. Обычно встречаются координационные числа 3, 4 и 6. Соответственно этому заместители располагаются вокруг центрального атома в виде равностороннего треугольника или пирамиды (координационное число 3), в виде тетраэдра или квадрата (координационное число 4) и в виде октаэдра (координационное число 6). Примерами могут

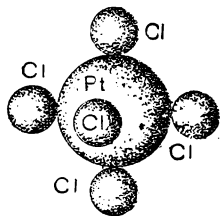


Рис. 29. Октаэдрическая структура иона PtCl_6^- .

служить, например, ион аммония NH_4^+ , обладающий тетраэдрической структурой (рис. 28), и ион PtCl_6^- , обладающий октаэдрической структурой (рис. 29).

Свободное вращение и взаимное расположение частей молекулы

Очень существенным вопросом строения органических молекул является вопрос о взаимном расположении частей молекулы при наличии атомов углерода, соединённых между собой простыми связями. Для простой связи $\text{C}-\text{C}$, когда у каждого из атомов углерода остаются свободными по три валентности, принципиально возможны различные расположения тетраэдров, образуемых углеродными группами, соединёнными простой связью (рис. 30). Эти расположения будут отличаться углами χ между плоскостями, проходящими через

направление С—С и закреплёнными в тетраэдрах. Естественно встаёт вопрос о том, какие значения углов χ реально осуществляются. Потенциальная энергия молекулы будет, вообще говоря, функцией от угла χ .

$$V = V(\chi). \quad (1.1)$$

Лишь в частном случае, когда V не зависит от χ , все взаимные расположения углеродных групп энергетически равноценны; тогда будет иметь место свободное внутреннее вращение вокруг простой связи. В общем же случае должны существовать определённые минимумы функции $V(\chi)$ при некоторых значениях угла χ , каждому из которых будет соответствовать определённый поворотный изомер.

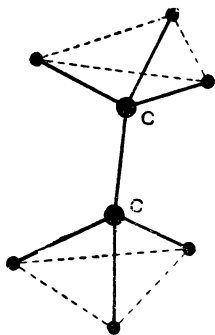


Рис. 30. Взаимное расположение углеродных групп, соединённых простой связью.

Следует подчеркнуть, что предположение о существовании поворотных изомеров отнюдь не противоречит тому факту, что подобные изомеры не удаётся выделить и что они не обнаруживаются обычными методами. Для объяснения этого факта достаточно допустить, что энергетические барьеры, отделяющие минимумы функции $V(\chi)$, малы по сравнению с химическими энергиями и поэтому различные поворотные изомеры могут легко переходить друг в друга при столкновениях. Именно так и обстоит дело. В действительности происходит не свободное, а заторможенное вращение, характер которого определяется видом потенциала (1.1). Вопросы о заторможенном вращении

и о поворотных изомерах подробно рассмотрены в главе 28. Сейчас для нас существенно, что в молекулах, части которых соединены простыми связями, имеет реальный смысл говорить об определённой взаимной ориентации этих частей молекулы. В то время как с точки зрения классической стереохимии безразлично, имеет ли место реально свободное вращение или получаются поворотные изомеры, легко переходящие друг в друга, при изучении колебаний молекул существенно знание действительной конфигурации молекулы.

Встаёт вопрос о том, какие именно конфигурации, отличающиеся взаимной ориентацией частей молекулы, соответствуют минимуму энергии и реально осуществляются. Для случая двух тетраэдрических групп, соединённых простой связью, следует ожидать, исходя из общих соображений симметрии, что минимум энергии, как функции угла χ , будет получаться либо для цис-конфигурации («зеркальной» конфигурации, рис. 31, а), либо для транс-конфигурации («центросимметричной» конфигурации, рис. 31, б¹). В первом случае связи,

¹) Термины цис- и транс- мы здесь применяем по аналогии с цис- и транс-формой в случае производных этилена (см. стр. 25).

образуемые двумя атомами углерода, расположены симметрично относительно плоскости, перпендикулярной простой связи, во втором случае — симметрично относительно середины этой связи. В обоих случаях мы имеем по две связи, образованные атомами углерода, лежащие в одной плоскости; однако в первом случае они находятся в цис-положении (рис. 32, *a*), во втором случае — в транс-положении (рис. 32, *б*). Разумеется, при этом играет существенную роль, с какими именно атомами или группами атомов связаны два исходных атома углерода и какие именно связи лежат в одной плоскости. Как пока-

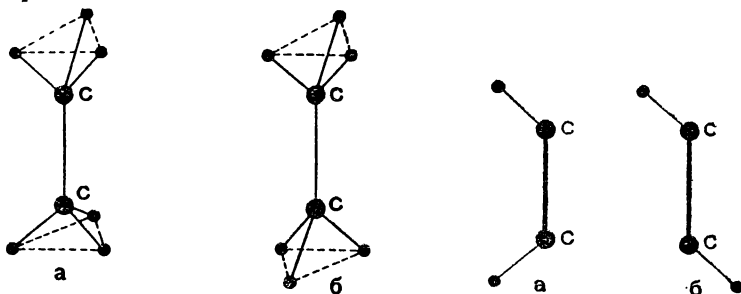


Рис. 31. Цис- и транс-конфигурации углеродных групп, соединённых простой связью: *a*—цис-форма, *б*—транс-форма.

Рис. 32. Два расположения связей в плоскости: *a* — цис-, *б* — транс-положение.

зывают данные, полученные различными методами, как правило, осуществляется транс-конфигурация (см., в частности, главу 6, стр. 217 и главу 28, т. II, стр. 310). Она физически соответствует тому, что атомы, связанные с разными атомами углерода, например на рис. 32, *б*, стремятся расположиться на максимальном расстоянии, т. е. соответствует наличию сил отталкивания между ними. Транс-расположение связей С—С в углеродной цепи и приводит к плоской модели для нормальных предельных углеводородов (рис. 5) и их производных. Как мы указывали выше, для сопряжённых связей также получается плоская модель с расположением транс (см. рис. 21).

Методы определения расстояний между атомами в молекулах

Примерные величины расстояний между атомами в молекулах могут быть получены из сопоставления размеров молекул и составляющих их атомов. Они также могут быть в простейших случаях приближённо рассчитаны квантовомеханическими методами; однако практически только для молекулы водорода можно получить сравнительно точные результаты.

Для определения действительных значений расстояний между атомами в молекуле, точнее говоря, между ядрами атомов, применяют интерференционные и спектроскопические методы.

Основным методом определения расстояний является метод интерференции (интерференция рентгеновских лучей и интерференция

электронов). Как известно, по наблюдающейся интерференционной картине, состоящей из максимумов и минимумов и получающейся при рассеивании в исследуемом веществе рентгеновских лучей или электронов, могут быть определены как межмолекулярные, так и внутримолекулярные расстояния. Мы не будем останавливаться на методах определения расстояний по наблюдаемой интерференционной картине, которые подробно описаны в других работах ¹⁾. Здесь существенно подчеркнуть, что для определения внутримолекулярных расстояний — расстояний между атомами в молекулах — наилучшим методом является исследование интерференции электронов при их рассеянии молекулами газа. Важным преимуществом применения электронов по сравнению с применением рентгеновских лучей является возможность получения снимков при очень малых экспозициях, порядка секунд, в то время как для рентгеновских лучей при исследовании газов требуются экспозиции, измеряемые часами. Далее, при интерференции электронов рассеяние происходит в основном ядрами атомов, тогда как рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомных оболочек, а тяжёлые ядра в нём практически не участвуют; для определения расстояний ядер интерференция электронов имеет преимущество и по этой причине ²⁾. Точность определения расстояний атомов в молекулах методом интерференции электронов при рассеянии в газах составляет от $0,01 \text{ \AA}$ до $0,05 \text{ \AA}$, в зависимости от тщательности исследования и сложности молекулы; чем сложнее молекула, тем большее число параметров определяет кривые распределения интенсивности в интерференционной картине и, следовательно, тем большее число параметров должно быть найдено из этой картины.

Для простейших молекул расстояния между атомами могут быть очень надёжно и точно определены спектроскопически из вращательной структуры электронных, колебательных и вращательных спектров, позволяющей найти с большой точностью моменты инерции молекулы, которые непосредственно выражаются через массы ядер и расстояния между ними. Для двухатомных молекул из значения момента инерции сразу находится расстояние между ядрами. В этом случае точность определения расстояний обычно не ниже $0,01 \text{ \AA}$ и может доходить до $0,001 \text{ \AA}$. Для многоатомных молекул, представляющих симметричный волчок, из спектров находятся два момента инерции — относительно оси волчка и перпендикулярной к ней оси — и из них могут быть получены два параметра, определяющие размеры молекулы. Для общего случая молекулы с тремя различными

¹⁾ См., например, Г. С. Жданов, Основы рентгеноструктурного анализа, ОНТИ, 1940.

²⁾ Для исследования распределения электронов подходят именно рентгеновские лучи; с помощью рентгеновских лучей получают очень детальные данные о распределении электронов.

моментами инерции, представляющей собой асимметричный волчок, из спектров могут быть найдены три параметра, определяющие размеры молекулы.

Мы до сих пор говорили об определении расстояний между атомами. Величины углов между связями находятся из расстояний между атомами, образующими соответствующие связи. Например, для молекулы воды из расстояний $O-H$ и $H-H$, полученных путём исследования вращательной структуры колебательных спектров, находится и угол $H-O-H$.

Отметим в заключение данного раздела, что другие физические методы исследования молекул, хотя и не позволяют получить точных численных данных о расстояниях между атомами и углах между связями, но могут дать ряд важных сведений о форме молекул. Особенно ценным методом является исследование дипольных моментов.

Для простейших молекул наличие или отсутствие электрического момента в ряде случаев позволяет сделать определённые заключения о форме молекулы. В частности, симметричная трёхатомная молекула типа XY_2 , имеющая отличный от нуля дипольный момент, не может быть линейной. Величина электрического момента позволяет отличать цис- и транс-формы органических молекул. Например, для дихлорэтана момент имеет лишь цис-форма (рис. 33, а), а транс-форма (рис. 33, б) его не имеет. По наличию или отсутствию вращения плоскости поляризации также можно в конкретных случаях отличать различные возможные модели молекулы.

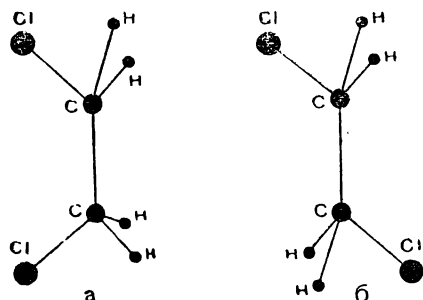


Рис. 33. Две формы дихлорэтана: а — цис-форма, б — транс-форма.

Формы молекул и численные значения расстояний между атомами и углов между связями

Мы приводим в таблице 1 данные о форме ряда молекул и численные значения расстояний и углов. Данные о расстояниях и углах получены различными методами, главным образом, при помощи электронографии и вращательных инфракрасных спектров. Приводимая таблица не является исчерпывающей и охватывает в первую очередь те молекулы, колебания которых в дальнейшем будут рассматриваться. Более подробные данные могут быть найдены в обзоре Брокуэя ¹⁾, книге Сыркина и Дяткиной ²⁾ и других работах.

¹⁾ Л. Брокуэй, УФН 17, 175, 280, 1937.

²⁾ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946.

Междуатомные расстояния и углы между связями

1. Двухатомные молекулы							
Молекула	r_0 (Å) ¹⁾	Молекула	r_0 (Å)	Молекула	r_0 (Å) ¹⁾	Молекула	r_0 (Å)
А. Симметрия $D_{\infty h}$ ²⁾							
H ₂	0,74	F ₂	1,46	P ₂	1,86	Br ₂	2,28
N ₂	1,10	Cl ₂	2,00	S ₂	1,92	J ₂	2,66
O ₂	1,20						
Б. Симметрия $C_{\infty v}$							
CO	1,15	NaCl	2,51	CH	1,12	RbBr	3,06
NO	1,14	NaBr	2,64	NH	1,04	RbJ	3,26
HF	0,92	NaJ	2,90	OH	0,97	CsCl	3,06
HCl	1,28	KCl	2,79	PN	1,49	CsBr	3,14
HBr	1,42	KBr	2,94	LiH	1,60	CsJ	3,41
HJ	1,62	KJ	3,23	NaN	1,89		
JCl	2,30	RbCl	2,89	KH	2,24		
2. Трёхатомные молекулы							
Молекула	Связь	r_0 (Å)	Молекула	Связь	r_0 (Å)		
А. Симметрия $D_{\infty h}$							
CO ₂	C = O	1,13	HgCl ₂	Hg—Cl	2,28		
CS ₂	C = S	1,54	HgBr ₂	Hg—Br	2,38		
N ₃ ⁻	N—N	1,15	HgJ ₂	Hg—J	2,55		
			CdCl ₂	Cd—Cl	2,23		
Б. Симметрия $C_{\infty v}$							
COS	C = O	1,16	HCN	C ≡ N	1,15		
	C = S	1,56		C—H	1,06		
N ₂ O	N—N	1,10	ClCN	C—Cl	1,67		
	N—O	1,22		C ≡ N	1,13		

1) Точность определения междуатомных расстояний во всей таблице ± (0,02—0,03) Å.

2) О группах симметрии см. ниже, стр. 61

Продолжение

Молекула	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение ¹⁾	
В. Симметрия C_{2v}					
H ₂ O	O—H	0,97	H—O—H	105°	
Cl ₂ O	O—Cl	1,68	Cl—O—Cl	116°	
ClO ₂	O—Cl	1,53	O—Cl—O	137°	
F ₂ O	O—F	1,41	F—O—F	100°	
NO ₂	O—N	1,18	O—N—O	140°	
SO ₂	O—S	1,45	O—S—O	124°	
SeO ₂	O—Se	1,61			
O ₃	O—O	1,26	O—O—O	127°	
SF ₂	S—F	1,52	F—S—F		
SCl ₂	S—Cl	2,00	Cl—S—Cl	102°	
H ₂ S	S—H	1,35	H—S—H	92°20'	
SiO ₂	O—Si	1,60	O—Si—O		
Г. Симметрия C_s					
ONCl	N—O	1,14	O—N—Cl	126°	
	N—Cl	1,95			
ONBr	N—Br	2,14	O—N—Br	117°	
	N—O	1,15			
3. Четырёхатомные молекулы					
Молекула	Связь	r_0 (Å)	Молекула	Связь	r_0 (Å)
А и Б. Симметрия $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$					
C ₂ H ₂	C≡C	1,22	C ₂ J ₂	C≡C	1,18
	C—H	1,06		C—J	2,03
C ₂ Br ₂	C≡C	1,20	HCCHal	C≡C	1,20
	C—Br	1,80			
Молекула	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение	
В. Симметрия C_{3v}					
NH ₃	N—H	1,01	H—N—H	108°	
PF ₃	P—F	1,52	F—P—F	104°	
PCl ₃	P—Cl	2,00	Cl—P—Cl	101°	
PBr ₃	P—Br	2,23	Br—P—Br	100°	
PJ ₃	P—J	2,52	J—P—J	98°	
AsCl ₃	As—Cl	2,16	Cl—As—Cl	103°	
SbCl ₃	Sb—Cl	2,37	Cl—Sb—Cl	104°	
1) Точность определения угла ±2—5°.					

Продолжение

Молекула	Связь	r_0 (Å)	Молекула	Связь	r_0 (Å)
Г. Симметрия D_{3d}					
BCl_3	B — Cl	1,74	NO_3^-	N — O	1,21
CO_3^{--}	C — O	1,31	BO_3^-	B — O	1,35
Молекула	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение	
Д. Симметрия C_{2v}					
COCl_2	C = O	1,28	Cl — C — Cl	117°	
	C — Cl	1,68	Cl — C — O	121°30'	
COBr_2	C = O	1,13	Br — C — Br	110°	
	C — Br	2,05			
CSCl_2	C = S	1,63	Cl — C — Cl	116°	
	C — Cl	1,70			
H_2CO	C = O	1,15			
Молекула	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение	
Е. Симметрия C_2					
H_2O_2	O — O	2,05			
	O — H				
H_2S_2	S — S				
	S — H				
Ж. Симметрия C_s					
HN_3	N — N	1,13	H — N — N	120°	
PFCl_2	(H —)N — N	1,24	Cl — P — Cl	102°	
4. Пятиатомные молекулы					
Молекула	Связь	r_0 (Å)			
А. Симметрия $D_{\infty h}$					
C_3O_2	C = C	1,29			
	C = O	1,20			

Продолжение

Молекула	Связь	r_0 (Å)	Молекула	Связь	r_0 (Å)
Б. Симметрия T_d					
CH ₄	C — H	1,09	GeCl ₄	Ge — Cl	2,08
CF ₄	C — F	1,36	SnCl ₄	Sn — Cl	2,30
CCl ₄	C — Cl	1,755	SiO ₄ ⁻⁻⁻	Si — O	1,60
CBr ₄	C — Br	1,94	PO ₄ ⁻⁻⁻	P — O	1,55
CJ ₄	C — J	2,15	SO ₄ ⁻⁻⁻	S — O	1,51
SiF ₄	Si — F	1,54	ClO ₄ ⁻	Cl — O	1,48
SiCl ₄	Si — Cl	2,00			
Молекула	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение	
В. Симметрия C_{3v}					
CH ₃ F	C — Hal	1,42			
CH ₃ Cl	C — Hal	1,77			
CHCl ₃	C — Hal	1,77	Cl — C — Cl		112°
CH ₂ Br	C — Hal	2,06			
CHBr ₃	C — Hal	2,03	Br — C — Br		111°
CH ₃ J	C — Hal	2,28			
CHJ ₃	C — Hal	2,12			
SiHCl ₃	Si — Hal		Cl — Si — Cl		110°
SiHBr ₃	Si — Hal		Br — Si — Br		110°
PSCl ₃	P — Cl	2,01	Cl — P — Cl		107°
	P — S	1,94			
Г. Симметрия C_{2v}					
CH ₂ F ₂	C — Hal	1,42	F — C — F		110°
CH ₂ Cl ₂	C — Hal	1,77	Cl — C — Cl		112°
CH ₂ Br ₂	C — Hal	2,06	Br — C — Br		112°
Д. Симметрия C_s					
CH ₂ FCl			F — C — Cl		110°
Е. Симметрия C_1					
FONO ₂	O — F	1,42	O — N — O		125°
	N — O	1,29	O — N — O (F)		117° 30'
	(F —)O — N	1,39	N — O — F		105°

Продолжение

5. Некоторые органические соединения					
Молекула	Симметрия	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение
А. Насыщенные углеводороды					
C_2H_6	D_{3d}	C—C	1,55	H—C—C	$\sim T^1$
		C—H	1,09	H—C—H	$\sim T(111^\circ 30')$
C_3H_8	C_{2v}	C—C	1,54	C—C—C	$\sim T$
		C—C	1,54	H—C—H	$\sim T$
C_nH_{2n+2}	—	C—C	1,09	H—C—C	$\sim T$
		C—H	1,09	H—C—C	$\sim T$
Циклопропан	D_{3h}	C—C	1,53	C—C—C	$\sim T$
C_3H_6		C—C—C		60°	
Циклопентан	D_{5h}	C—C	1,52	C—C—C	108°
C_5H_{10}		C—C—C		$\sim T$	
Циклогексан	C_{3v}	C—C	1,53	C—C—C	$\sim T$
C_6H_{12}		C—C—C		$\sim T$	
Б. Производные предельных углеводородов ²⁾					
$(CH_3)_2O$	C_{2v}	C—O	1,42	C—O—C	111°
$(CH_3)_3N$	C_{3v}	C—N	1,47	C—N—C	108°
CH_3ONH_2	C_s	C—O	1,44	C—O—N	111°
		N—O	1,37		
CH_3NO_2	C_s	C—N	1,46	O—N—O	127°
		N—O	1,21		
CH_3COH	C_s	C—C	1,51	C—C—O	122°
		C=O	1,20		
CH_3COCl	C_s	C—C	1,54		
		C=O	1,14		
		C—Cl	1,82		
		C—C	1,55		
CH_3CN	C_{3v}	C—C	1,55		
		C≡N	1,16		
CH_3NC	C_{3v}	C—C	1,48		
		N≡C	1,17		
Молекула	Симметрия	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение
В. Непредельные углеводороды и их производные					
H_2CCH_2	V_h	C=C	1,34	H—C—H	110°
		C—H	1,06		
H_2CClCl	C_s	C=C	1,38	C—C—Cl	122°
		C—Cl	1,69		

1) T —тетраэдрический угол, равный $109^\circ 28'$.

2) Галоидопроизводные, см. 4.

Продолжение

Молекула	Симметрия	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение
H_2CCHBr	C_s	C = C	1,34	C — C — Br	121°
H_2CCHJ	C_s	C — Br	1,86		
		C = C	1,34	C — C — J	122°
(1,1) — $C_2H_2Cl_2$	C_{2v}	C — J	2,03		
		C = C	1,38	Cl — C — Cl	116°
Цис- $C_2H_2Cl_2$	C_{2v}	C — Cl	1,69		
		C = C	1,38	Cl — C — C	123°, 5
		C — Cl	1,67		
Транс- $C_2H_2Cl_2$	C_{2h}	Cl — Cl	3,22		
		C = C	1,38	Cl — C — C	122°, 5
		C — Cl	1,69		
		Cl — Cl	4,27		
C_2Cl_4	V_h	C = C	1,38	Cl — C — C	123° 45'
		C — Cl	1,73		
C_2Br_4	V_h	C = Br	1,91		
C_2J_2	V_h	C — J	2,10		
Аллен H_2CSCCH_2	C_2	C = C	1,34	H — C — H	T
		C — H	1,06		
Бутадиен $H_2C \equiv CH - CH \equiv CH_2$	C_{2h}	C = C	1,35	C — C — C	124°
		C — C	1,46		
		C — H	1,06		
		C = C	1,22		
$HC \equiv C - C \equiv CH$	$D_{\infty h}$	C = C	1,19		
		C — C	1,36		
$H_3C \cdot C \equiv CH$	C_{3v}	C = C	1,20		
		C — CH ₃	1,46		
		C — H	1,09		
$H_3C \cdot C \equiv C \cdot CH = CH_2$		C — CH	1,42		

Молекула	Симметрия	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение
Г. Ароматические соединения и гетероциклы					
C_6H_6	D_{6h}	C — C	1,39	C — C — C	120°
		C — H	1,08	H — C — C	120°
C_6H_5F	C_{2v}	C — F	1,34		
C_6H_5Cl	C_{2v}	C — Cl	1,69		
1,4 · $C_6H_4Br_2$	C_{2v}	C — Br	1,88		
1,4 · $C_6H_4J_2$	C_{2v}	C — J	2,03		
C_6Cl_6	D_{6h}	C — C	1,41		
		C — Cl	1,70		
Фуран C_4H_4O	C_{2v}	C =	1,35	C — O — C	107°
		C —	1,46	O — C — C	109°
	C_{2v}	C — O	1,41	C — C — C	107°

Продолжение

Молекула	Сим-метрия	Связь	r_0 (Å)	Угол	Его равновесное значение
Тиофен C_4H_4S		C = C	1,35	C — S — C	91°
		C — C	1,44	S — C — C	112°
		C — S	1,74	C — C — C	113°
Пиррол C_4H_4NH	C_{2v}	C = C	1,35	C — N — C	105°
		C — C	1,44	N — C — C	110°
		C — N	1,42	C — C — C	108°
		C — H	1,09		
Пиридин C_5H_5N	C_{2v}	C — C	1,39		
		C — N	1,37		
		C — H	1,09		

6. Длины связей

Связь	Соединения	r_0 (Å)	Связь	Соединения	r_0 (Å)
C — C	Алифатические Алмаз	1,54	C — N	$(CH_3)_3N$	1,47
C = C	Этиленовые	1,34	C = N		
C ≡ C	Ацетилен	1,20	C ≡ N	CH_3CN	1,16
C — C	Бензол Графит	1,39	C — F	CH_3F	1,42
C — H	Алифатические	1,09	C — Cl	CH_3Cl	1,77
C — H	Этиленовые	1,06	C — Br	CH_3Br	1,91
C — H	Ацетиленовые	1,06	C — J	CH_3J	2,12
C — H	Ароматические	1,08	O — H	H_2O	0,97
C — O	Эфиры	1,44	S — H	H_2S	1,35
C = O	Кетоны	1,20	N — H	Амины	1,01
C — S	Меркаптаны	1,82	N — N		1,48
C = S	COS	1,56	N = N	Азотетан	1,24

Выводы о форме молекул на основании свойств колебаний

В дальнейшем данные о форме молекулы и о расстояниях между атомами и углах между связями будут положены в основу расчётов её колебаний. Эти расчёты производят, исходя из определённой модели молекулы. Сравнение результатов расчётов с опытными данными по частотам и интенсивностям в колебательных спектрах соответствующей молекулы позволяет сделать заключение о правильности выбранной модели. В случаях, когда для молекулы предлагается несколько моделей, часто можно на основании свойств колебаний сделать выбор между этими моделями. В частности, можно по колебательным спектрам установить существование поворотных изомеров (см. гл. 25). Выводы о структуре молекул на основании данных о колебательных спектрах будут неоднократно рассматриваться нами в дальнейшем; этот вопрос специально разобран в главах 30 и 31, посвящённых структурному анализу.

Таким образом, изучение колебаний молекул является одним из методов определения формы молекул, наряду с методами, изложенными выше.

Математическая характеристика равновесной конфигурации молекулы

До сих пор мы излагали методы определения равновесной конфигурации молекулы. Для дальнейшего необходимо рассмотреть вопрос о том, как характеризовать равновесную конфигурацию молекулы заданием определённых параметров.

Равновесную конфигурацию молекулы можно характеризовать заданием расстояний между атомами и углов между связями. Эти величины являются естественными параметрами, описывающими равновесную конфигурацию. Встаёт вопрос о числе независимых параметров. Их число n равно числу внутренних степеней свободы, т. е. общему числу степеней свободы атомов, составляющих молекулу, за вычетом числа степеней свободы поступательного и вращательного движений. Следовательно, оно равно

$$n = 3N - 6 \quad \text{для } N\text{-атомной нелинейной молекулы,}$$

$$n = 3N - 5 \quad \text{для } N\text{-атомной линейной молекулы.}$$

Задание этого числа параметров полностью определяет равновесную конфигурацию. Для двухатомной молекулы она однозначно характеризуется просто заданием равновесного расстояния $s = r_0$ между атомами ($N = 2$, $n = 1$).

В выборе независимых параметров всегда, за исключением простейшего случая двухатомной молекулы, имеется известный произ-

вол — можно выбирать в качестве параметров различные расстояния и углы. Например, для нелинейной трёхатомной молекулы XYZ (рис. 34) в качестве трёх независимых параметров можно выбрать два расстояния s_1 (X—Y), s_2 (X—Z) и угол ϑ (Y—X—Z) или же три расстояния s_1 (X—Y), s_2 (X—Z) и s_3 (Y—Z).



Рис. 34. Нелинейная молекула XYZ.

Помимо скалярных параметров s — расстояний между атомами — и ϑ — углов между связями, весьма удобно применять для описания равновесной конфигурации и её положения в пространстве векторные величины. Мы введём их следующим образом ¹⁾. Пусть дана молекула произвольной формы, состоящая из атомов X, Y, Z, U, ... (рис. 35). Их положение мы определим радиус-векторами $\mathbf{a}_X, \mathbf{a}_Y, \mathbf{a}_Z$. Относительное положение пары атомов X и Y мы зададим вектором \mathbf{a}_{XY} и выразим его через единичный вектор \mathbf{e}_{XY} , направленный от атома X к атому Y, и через расстояние s_{XY} этих атомов

$$\mathbf{a}_{XY} = \mathbf{a}_Y - \mathbf{a}_X = \mathbf{e}_{XY} s_{XY}. \quad (1.2)$$

Отсюда обратно

$$s_{XY} = \mathbf{a}_{XY} \mathbf{e}_{XY}. \quad (1.3)$$

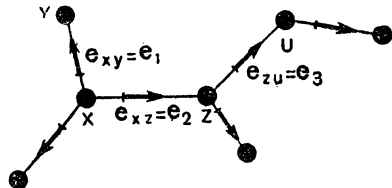


Рис. 35. Описание равновесной конфигурации молекулы.

Величина равновесного угла ϑ_{XZ} между направлениями X—Y и Z—U определится формулой

$$\mathbf{e}_{XY} \mathbf{e}_{ZU} = \cos \vartheta_{XY, ZU}. \quad (1.4)$$

В случае, когда рассматривается угол Y—X—Z между направлениями X—Y и X—Z, проходящими через общий атом X, мы имеем

$$\mathbf{e}_{XY} \mathbf{e}_{XZ} = \cos \vartheta_{YZ}^{(X)}. \quad (1.5)$$

Нумеруя расстояния X—Y, X—Z, Z—U и т. д. просто индексами 1, 2, 3, ..., мы можем обозначить $\mathbf{e}_{XY} = \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_{XZ} = \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_{XU} = \mathbf{e}_3, \dots$ и тогда угол между направлениями i и k запишется в виде

$$\mathbf{e}_i \mathbf{e}_k = \cos \vartheta_{ik}, \quad (1.6)$$

в частности, (1.5) перепишется как

$$\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2 = \cos \vartheta_{12}. \quad (1.7)$$

Наряду с векторами \mathbf{e} , характеризующими направления, проходящие через пары атомов, мы введём вспомогательные единичные век-

¹⁾ М. А. Е л ь ш е в и ч, ДАН, 28, 605 (1940).

торы f , лежащие в плоскости угла e_1, e_2 и перпендикулярные направлениям e_1 и e_2 (рис. 36). Вектор, перпендикулярный к вектору e_1 и направленный от e_1 к e_2 , мы обозначим через f_{12} ; вектор, перпендикулярный к вектору e_2 и направленный от e_2 к e_1 , мы обозначим через f_{21} . Как легко видеть из чертежа (рис. 37),

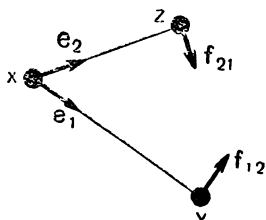


Рис. 36. Введение единичных векторов f .

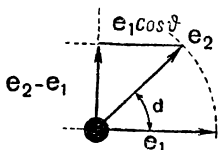


Рис. 37. Соотношение между вектором f_{12} и векторами e_1 и e_2 .

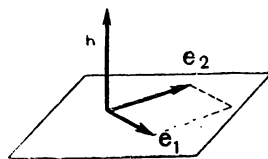


Рис. 38. Введение единичного вектора h .

дикулярный к вектору e_2 и направленный от e_2 к e_1 , мы обозначим через f_{21} . Как легко видеть из чертежа (рис. 37),

$$f_{12} \sin \vartheta = e_2 - e_1 \cos \vartheta_{12}, \quad (1.8)$$

откуда

$$f_{12} = \frac{1}{\sin \vartheta_{12}} (e_2 - e_1 \cos \vartheta_{12}). \quad (1.9)$$

Аналогично

$$f_{21} = \frac{1}{\sin \vartheta_{12}} (e_1 - e_2 \cos \vartheta_{12}). \quad (1.10)$$

Векторы f_{12} и f_{21} образуют между собой угол, дополнительный к углу ϑ_{12} :

$$\begin{aligned} f_{12} f_{21} &= \frac{1}{\sin^2 \vartheta_{12}} (e_2 - e_1 \cos \vartheta_{12}) (e_1 - e_2 \cos \vartheta_{12}) = \\ &= \frac{1}{\sin^2 \vartheta_{12}} (\cos \vartheta_{12} - 2 \cos \vartheta_{12} + \cos^3 \vartheta_{12}) = -\cos \vartheta_{12} = \\ &= \cos (180^\circ - \vartheta_{12}). \end{aligned} \quad (1.11)$$

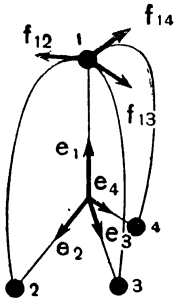
Наконец, положение самой плоскости угла (1, 2) может быть определено перпендикулярным к ней единичным вектором h . Очевидно (см. рис. 38),

$$h = \frac{1}{\sin \vartheta_{12}} e_1 \times e_2 \quad (1.12)$$

или, если этот вектор выразить через векторы e_1 и f_{12} или e_2 и f_{21} ,

$$h_{12} = e_1 \times f_{12} = e_2 \times f_{21}. \quad (1.13)$$

Примером введения единичных векторов может служить равновесная конфигурация тетраэдрической молекулы XY_4 типа метана (рис. 39). Направление связей определяется единичными векторами e_1, e_2, e_3, e_4 , образующими между собой одинаковые углы. Мы имеем, в силу симметрии,



$$e_1 + e_2 + e_3 + e_4 = 0, \quad (1.14)$$

откуда

$$e_i e_1 + e_i e_2 + e_i e_3 + e_i e_4 = 0. \quad (1.15)$$

Следовательно,

$$\cos \vartheta = e_i e_2 = e_i e_3 = e_i e_4 = -\frac{e_i e_1}{3} = -\frac{1}{3}, \quad (1.16)$$

а значение тетраэдрического угла равно

$$\vartheta = 109^\circ 28'. \quad (1.17)$$

Рис. 39. Единичные векторы для равновесной конфигурации молекулы метана.

Векторы f лежат в плоскостях (e_1, e_2) , (e_1, e_3) и т. д. Мы имеем согласно (1.9), (1.14) и (1.16) для каждой тройки векторов f соотношения типа

$$f_{12} + f_{13} + f_{14} = 0, \quad (1.18)$$

откуда вытекает, что углы между ними равны 120° :

$$f_{12} \cdot f_{13} = f_{12} \cdot f_{14} = f_{13} \cdot f_{14} = -\frac{1}{2} = \cos 120^\circ. \quad (1.19)$$

Для вывода формулы (1.19) достаточно умножить (1.18) скалярно на f_{12} , f_{13} и f_{14} .

ГЛАВА 2

СИММЕТРИЯ РАВНОВЕСНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

Выше уже подчёркивалась важность учёта свойств симметрии. Сейчас мы рассмотрим свойства симметрии равновесной конфигурации.

Мы говорим, что молекула обладает симметрией, если для равновесной конфигурации атомы расположены симметрично относительно некоторых плоскостей, осей или центра. Например, нормальная конфигурация молекулы воды H_2O симметрична относительно плоскости σ (рис. 40, *а*), нормальная конфигурация молекулы аммиака NH_3 симметрична относительно оси C_3 (рис. 41, *а*), нормальная конфигу-

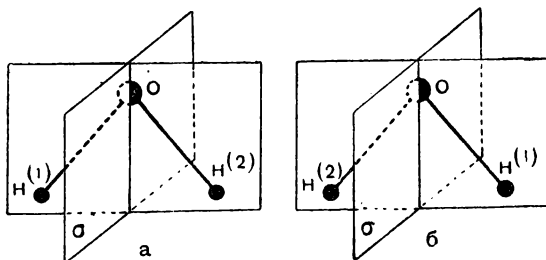


Рис. 40. Симметрия молекулы H_2O : *а* — исходная конфигурация, *б* — отражённая конфигурация (отражение в плоскости).

рация бензола C_6H_6 симметрична относительно центра (рис. 42, *а*). Молекулы могут, таким образом, иметь *плоскости симметрии*, *оси симметрии* и *центр симметрии*.

При отражениях в плоскостях симметрии или в центре симметрии и при поворотах вокруг оси симметрии атомы либо остаются на месте, либо переставляются местами, а нормальная конфигурация в целом переходит сама в себя. Так, при отражении молекулы H_2O в плоскости σ (рис. 40, *б*) атом O сохраняет своё положение, а атомы $\text{H}^{(1)}$ и $\text{H}^{(2)}$ меняются местами. При повороте молекулы NH_3 вокруг оси C_3 на 120° (рис. 41, *б*) атом N остаётся на месте, атом $\text{H}^{(1)}$ становится на место атома $\text{H}^{(2)}$, атом $\text{H}^{(2)}$ — на место атома $\text{H}^{(3)}$ и, наконец, атом $\text{H}^{(3)}$ — на место атома $\text{H}^{(1)}$ (циклическая или круговая перестановка). При отражении молекулы C_6H_6 в центре

(рис. 42, б) попарно переставляются местами как атомы углерода ($C^{(1)}$ и $C^{(4)}$, $C^{(2)}$ и $C^{(6)}$, $C^{(3)}$ и $C^{(5)}$), так и атомы водорода ($H^{(1)}$ и $H^{(4)}$, $H^{(2)}$ и $H^{(6)}$, $H^{(3)}$ и $H^{(5)}$). При повороте этой же молекулы на 60° (рис. 42, в) вокруг оси, проходящей через центр и перпендикулярной к плоскости молекулы,

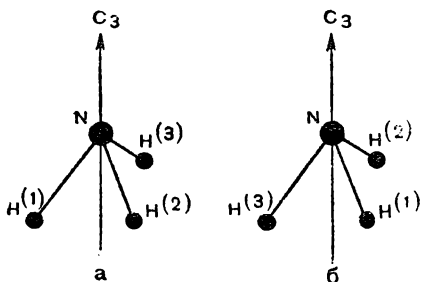


Рис. 41. Симметрия молекулы NH_3 : а — исходная конфигурация, б — повёрнутая конфигурация (поворот на 120°).

каждый атом С или Н становится на место соседнего атома того же рода — $C^{(1)}$ на место $C^{(2)}$, $C^{(2)}$ на место $C^{(3)}$, $C^{(3)}$ на место $C^{(4)}$ и т. д., $H^{(1)}$ на место $H^{(2)}$, $H^{(2)}$ на место $H^{(3)}$ и т. д.; мы имеем циклическую перестановку шести атомов С и такую же перестановку шести атомов Н.

Атомы, меняющиеся местами при отражениях и поворотах, мы будем называть эквивалентными. Таким образом, эквивалентными являются два атома Н в H_2O , три атома Н в NH_3 , шесть атомов С и, аналогично,

шесть атомов Н в C_6H_6 . Эквивалентными могут быть, разумеется, лишь атомы одного сорта, но отнюдь не обязательно все атомы одного сорта, входящие в состав молекулы, являются эквивалентными друг другу. Например, в молекуле пропана C_3H_8 (рис. 43) эквивалентными являются два атома $H^{(1)}$ и $H^{(8)}$ (переставляются при отра-

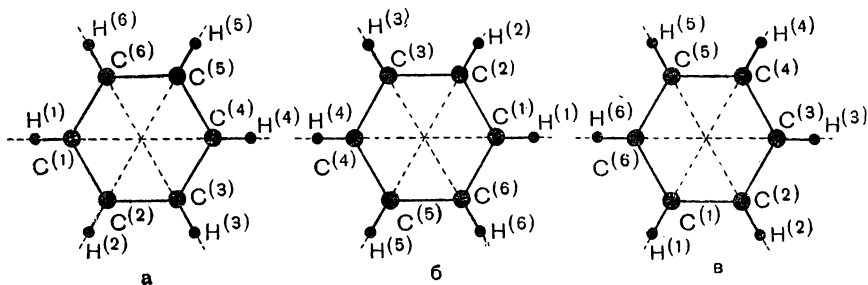


Рис. 42. Симметрия молекулы C_6H_6 : а — исходная конфигурация, б — отражённая конфигурация (отражение в центре), в — повёрнутая конфигурация (поворот на 60°).

жении в плоскости $\sigma^{(1)}$, далее, четыре атома $H^{(2)}$, $H^{(3)}$, $H^{(6)}$ и $H^{(7)}$ (переставляются при отражениях в плоскостях $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$) и, наконец, два атома $H^{(4)}$ и $H^{(5)}$ (переставляются при отражении в плоскости $\sigma^{(2)}$). Мы имеем в данном случае три различных рода эквивалентных атомов водорода. Эквивалентные атомы одного рода расположены вполне аналогичным образом относительно нормальной конфигурации моле-

кулы, рассматриваемой в целом, и играют в ней совершенно одинаковую роль.

С наличием в молекулах, обладающих симметрией, эквивалентных атомов связано и наличие эквивалентных расстояний и эквивалентных углов, т. е. расстояний и углов, меняющихся местами при отражениях и поворотах. Например, в молекуле NH_3 эквивалентными расстояниями являются три расстояния s_1 , s_2 и s_3 ($\text{N}-\text{H}^{(1)}$, $\text{N}-\text{H}^{(2)}$, $\text{N}-\text{H}^{(3)}$), а эквивалентными углами — три угла ϑ_1 , ϑ_2 и ϑ_3 ($\text{H}^{(2)}-\text{N}-\text{H}^{(3)}$, $\text{H}^{(3)}-\text{N}-\text{H}^{(1)}$, $\text{H}^{(1)}-\text{N}-\text{H}^{(2)}$) (рис. 44). И те и другие при повороте на 120° вокруг оси C испытывают

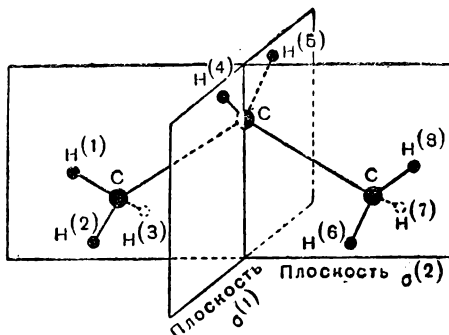


Рис. 43. Молекула пропана C_3H_8 .

циклическую перестановку. Численные значения эквивалентных расстояний или углов одинаковы; в частности, для молекулы NH_3 имеем: $s_1 = s_2 = s_3 = s$ и $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta$. Как мы видели в главе 1, заданием значений равновесных расстояний и углов можно характеризовать нормальную конфигурацию. Распадение совокупности

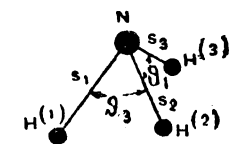


Рис. 44. Эквивалентные расстояния и углы для молекулы NH_3 .

этих параметров на отдельные совокупности эквивалентных параметров — эквивалентных расстояний и эквивалентных углов — приводит к их удобной классификации. Подобная классификация очень существенна при решении задачи о колебаниях молекул и может быть установлена, исходя из классификации молекул, точнее говоря, нормальных конфигураций молекул, по типам симметрии. В настоящей главе мы сперва рассмотрим классификацию молекул по типам симметрии, которая основана на общем учении о пространственной симметрии — о группах симметрии, а затем, исходя из полученных результатов, произведём классификацию эквивалентных расстояний и углов.

Общие понятия теории групп и точечные группы симметрии

Нормальная конфигурация каждой молекулы может быть отнесена к определённой пространственной группе симметрии. Понятие о группе симметрии является весьма общим; изложенная ниже классификация групп симметрии относится к любым симметричным телам и поэтому применима к нормальным конфигурациям моле-

кул, которые мы и будем иметь в виду при дальнейшем изложении. Для молекул эта классификация имеет важное значение при изучении не только колебательных, но и электронных спектров многоатомных молекул, так как свойствами симметрии равновесной конфигурации определяются свойства симметрии и колебательных и электронных уровней молекулы.

Математический аппарат учения о пространственных группах симметрии — это аппарат теории групп, в основе которой лежит чрезвычайно широкое понятие группы, частным случаем которого является понятие группы симметрии. Мы в дальнейшем в основном тексте книги излагаем и применяем лишь самые элементарные понятия теории групп, а некоторые вопросы, требующие более детального знакомства с теорией групп, даны петитом, который может быть опущен читателем, интересующимся лишь конечными результатами, а не их доказательством.

Мы начнем наше изложение с понятий элементов симметрии и операций симметрии.

Как мы видели, равновесная конфигурация молекулы может иметь плоскости симметрии, оси симметрии и центр симметрии; их называют *элементами симметрии*. Каждому элементу симметрии соответствуют повороты и отражения — *операции симметрии*, оставляющие элемент симметрии неизменным и переводящие нормальную конфигурацию саму в себя. Плоскости симметрии соответствует отражение в плоскости, центру симметрии — отражение в центре, оси симметрии *n*-го порядка — операции поворота вокруг этой оси на углы, кратные $\frac{2\pi}{n}$ (например, оси третьего порядка соответствуют повороты на углы, кратные $\frac{2\pi}{3} = 120^\circ$, а именно, на $1 \cdot 120^\circ = 120^\circ$ и на $2 \cdot 120^\circ = 240^\circ$). Рассматриваемая молекула может иметь одновременно ряд элементов симметрии, и нормальная конфигурация будет переходить сама в себя при операциях симметрии, им соответствующих. Симметрию молекулы можно характеризовать заданием совокупности элементов симметрии и соответствующей ей совокупностью операций симметрии, переводящих нормальную конфигурацию саму в себя. Рассмотрим подробнее молекулы воды и аммиака.

Для молекулы воды H_2O мы имеем три элемента симметрии — плоскость молекулы $\sigma^{(1)}$, перпендикулярную ей плоскость $\sigma^{(2)}$ (σ на рис. 40) и, наконец, ось симметрии, образованную пересечением этих плоскостей (рис. 45). Им соответствуют три операции симметрии: отражение в плоскости $\sigma^{(1)}$ (при котором все атомы остаются на своих местах), отражение в плоскости $\sigma^{(2)}$ (при котором переставляются атомы $\text{H}^{(1)}$ и $\text{H}^{(2)}$) и поворот вокруг оси симметрии на угол $\frac{2\pi}{2} = 180^\circ$; ось симметрии является, таким образом, осью *второго* порядка и поэтому обозначена на рис. 45 через C_2 . К этим

трьём операциям симметрии мы добавим, как это всегда принято, единичную или тождественную операцию — отсутствие отражения или поворотов; её можно рассматривать как поворот на угол 0° (или $2\pi \cdot n$, где n — любое целое число, например, при $n = 1$ на угол 360°). Обозначая операции симметрии теми же символами, что

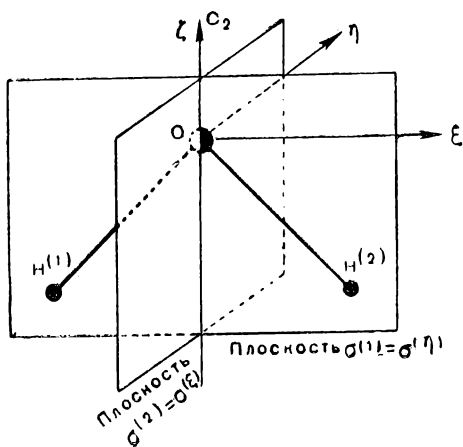


Рис. 45. Ось симметрии для молекулы H_2O .

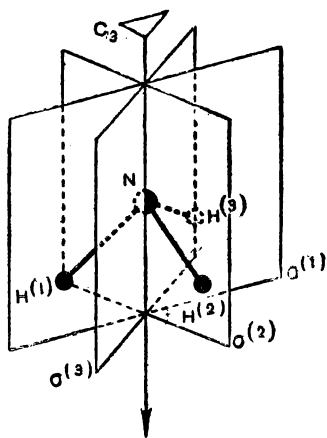


Рис. 46. Элементы симметрии для молекулы NH_3 .

и элементы симметрии, а тождественную операцию через C_1 , мы имеем совокупность операций симметрии для молекулы H_2O , состоящую из четырёх операций:

$$\left. \begin{array}{l} C_1 \text{ — поворот на } 0^\circ, \\ \sigma^{(1)} \text{ — отражение в плоскости молекулы } \sigma^{(1)}, \\ \sigma^{(2)} \text{ — отражение в плоскости } \sigma^{(2)}, \\ C_2 \text{ — поворот на } 180^\circ \text{ вокруг оси } C_2. \end{array} \right\} \quad (2.1)$$

Первые две операции оставляют все атомы на своих местах, последние две операции переставляют эквивалентные атомы $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$, оставляя атом O на месте.

Для молекулы аммиака NH_3 мы имеем следующие элементы симметрии: ось симметрии C_3 , три проходящие через неё плоскости симметрии $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ и $\sigma^{(3)}$ (рис. 46). Операциями симметрии являются повороты вокруг оси третьего порядка C_3 на 120° (C_3) и на 240° (C_3') и три отражения в плоскостях симметрии ($\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ и $\sigma^{(3)}$). Вместе с тождественной операцией C_1 мы получаем совокупность шести операций симметрии

$$C_1, C_3, C_3', \sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)}. \quad (2.2)$$

Атом N при всех операциях остаётся на своём месте. Атомы $H^{(1)}$, $H^{(2)}$ и $H^{(3)}$ при поворотах C_3 и C_3' все три меняются местами, при отражениях $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(3)}$ один атом водорода остаётся на месте (атом $H^{(4)}$ при операции $\sigma^{(4)}$), а остальные два обмениваются местами.

Совокупность операций симметрии — поворотов и отражений, переводящих нормальную конфигурацию молекулы саму в себя, — образует группу симметрии. Так как понятия группы симметрии являются частным случаем общего математического понятия группы, что уже отмечалось выше, то мы прежде всего изложим основные определения теории групп. Вводимые ниже понятия будут постоянно применяться в дальнейшем.

Как известно, группой называется совокупность произвольных элементов (например, линейных преобразований, перестановок и т. д.), удовлетворяющих следующим условиям (групповым постулатам):

1. *Произведение*

$$c = ba \quad (2.3)$$

двух элементов a и b группы есть элемент группы. Произведение при этом понимается в обобщённом смысле, как сочетание двух элементов, дающее по определённому правилу третий. Для операций симметрии произведением является результат последовательного применения двух операций, что всегда даёт возможную операцию симметрии.

2. *Совокупность содержит единичный элемент e* , для которого

$$ae = ea = a, \quad (2.4)$$

где a — произвольный выбранный элемент совокупности. Для операций симметрии таким элементом является тождественная операция C_1 .

3. *Совокупность содержит наряду с элементом a и обратный элемент a^{-1}* , для которого

$$a \cdot a^{-1} = a^{-1} \cdot a = e. \quad (2.5)$$

Для любой операции симметрии существует и обратная операция, конкретным примером являются прямой и обратный повороты на угол φ и на угол $-\varphi$.

4. *Выполняется ассоциативный закон*

$$c(ba) = (cb)a, \quad (2.6)$$

т. е. безразлично, составить ли сначала произведение a на b и затем умножить его на c или умножить a на произведение b на c . Это условие всегда соблюдается для любой комбинации последовательных поворотов и отражений, представляющих собой линейное преобразование координат.

В самом деле, для любых трёх последовательных линейных преобразований

$$x'_j = \sum_i a_{ji} x_i, \quad x''_k = \sum_j b_{kj} x'_j, \quad x'''_l = \sum_k c_{lk} x''_k \quad (2.7)$$

имеем

$$x_i''' = \sum_{kji} c_{ik} b_{kj} a_{ji} x_i, \quad (2.8)$$

что можно представить как в виде

$$x_i''' = \sum_k c_{ik} x_k'', \quad \text{где} \quad x_k'' = \sum_j \left(\sum_i b_{kj} a_{ji} \right) x_i, \quad (2.9)$$

так и в виде

$$x_i'' = \sum_j \left(\sum_k c_{ik} b_{kj} \right) x_j', \quad \text{где} \quad x_j' = \sum_i a_{ji} x_i, \quad (2.10)$$

в соответствии с законом (2.6).

В силу (2.6) произведение трёх элементов группы можно записывать просто как *cba*.

Для совокупностей операций симметрии (2.1) и (2.2) групповые постулаты выполняются и поэтому эти совокупности являются приёмами групп.

Легко иллюстрировать более подробно групповые свойства операций симметрии.

Прежде всего поясним важнейшее понятие произведения двух операций. Произведение операций — результат последовательного применения двух операций симметрии — может быть получено непосредственно применением третьей операции симметрии из рассматриваемой совокупности. Для группы (2.1) например, отражение в плоскости $\sigma^{(1)}$ и последующее отражение в перпендикулярной плоскости $\sigma^{(2)}$ даёт поворот C_2 вокруг вертикальной оси (рис. 47 и 48, $a \rightarrow \sigma^{(1)}$), что можно записать в виде формулы

$$C_2 = \sigma^{(2)} \sigma^{(1)}, \quad (2.11)$$

которая является частным случаем формулы (2.3).

Для случая молекулы CH_2Cl_2 это означает, что конфигурация *b* (рис. 49) может быть получена из конфигурации *a* как путём двух последовательных отражений в плоскости $\sigma^{(1)}$ (что даёт конфигурацию *б*) и $\sigma^{(2)}$, так и сразу путём поворота вокруг вертикальной оси C_2 .

Результат повторного применения той же самой операции даёт также некоторую операцию симметрии; в частности, два последовательных отражения в той же плоскости или в центре дают исходную конфигурацию, т. е. их результатом является тождественная операция C_1 [единичный элемент *e* в формуле (2.4)]:

$$\sigma \cdot \sigma = \sigma^2 = C_1, \quad (2.12)$$

$$i \cdot i = i^2 = C_1, \quad (2.13)$$

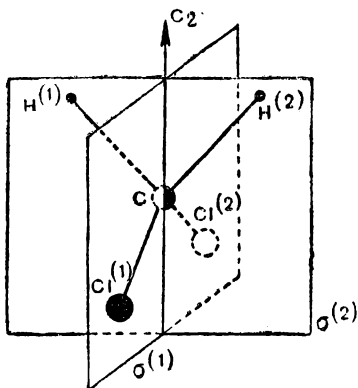


Рис. 47. Симметрия молекулы дихлорметана CH_2Cl_2 .

1) Для иллюстрации соотношений между операциями симметрии мы будем изображать преобразование тройки осей 1, 2, 3 при неизменных элементах симметрии равновесной конфигурации молекулы. Для данного случая сравнение рис. 48, *a* и 48, *б* показывает справедливость формулы (2.3).

Аналогично

$$C_2 \cdot C_2 = C_2^2 = C_1, \quad (2.14)$$

иначе говоря, два поворота вокруг заданной оси на 180° каждый дают поворот на $2 \cdot 180^\circ = 360^\circ$, т. е. исходную конфигурацию.

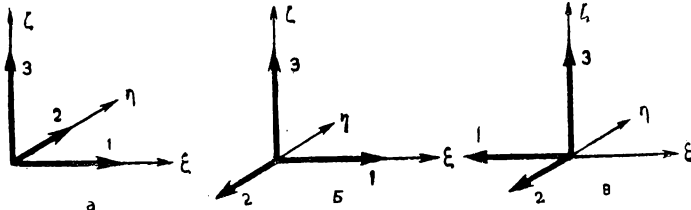


Рис. 48. Связь между отражениями и поворотами: *a* — исходное положение, *б* — результат отражения $\sigma^{(1)}$, *в* — результат поворота C_2 .

В общем случае результатом двух поворотов $C(\varphi_1)$ на угол φ_1 и $C(\varphi_2)$ на угол φ_2 вокруг заданной оси является поворот на угол $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$:

$$C(\varphi_2)C(\varphi_1) = C(\varphi_1 + \varphi_2). \quad (2.15)$$

Например, при наличии оси шестого порядка C_6 мы имеем

$$C_3C_6 = C(120^\circ)C(60^\circ) = C(180^\circ) = C_2, \quad (2.16)$$

$$C_6^2 = C(60^\circ)C(60^\circ) = C(120^\circ) = C_3 \quad (2.17)$$

и т. д.

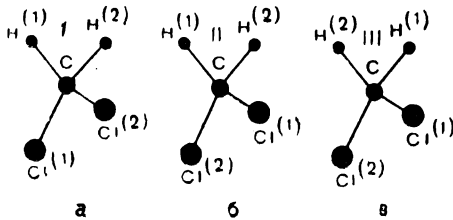
Легко видеть, что каждой операции симметрии соответствует и обратная операция, переводящая преобразованную нормальную конфигурацию в исходную. Так, повороту $C(\varphi)$ на угол φ соответствует поворот $C(-\varphi)$ на угол $-\varphi$:

$$C(-\varphi)C(\varphi) = C(0) = C_1. \quad (2.18)$$

Формула (2.18) является частным случаем формулы (2.5). Для группы (2.2) операцией, обратной операции $C_3 = C(120^\circ)$, является операция $C_3' = C(240^\circ) = C(-120^\circ)$, так как

$$\begin{aligned} C_3' C_3 &= C(240^\circ)C(120^\circ) = \\ &= C(-120^\circ)C(120^\circ) = \\ &= C(0) = C_1. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Рис. 49. Отражения для молекулы CH_2Cl_2 : *a* — исходная конфигурация, *б* — результат отражения $\sigma^{(1)}$, *в* — результат поворота C_2 .



Соответственно мы можем записать C_3' в виде

$$C_3' = C_3^{-1}. \quad (2.20)$$

Аналогично из (2.12), (2.13) и (2.14) следует

$$\sigma^{-1} = \sigma, \quad i^{-1} = i, \quad C_2^{-1} = C_2, \quad (2.21)$$

т. е. операции отражения в плоскости и в центре и операция поворота на 180° совпадают с обратными им операциями.

Характерным для каждой группы является число элементов и закон их сочетания.

По числу элементов группы распадаются на конечные, содержащие конечное число элементов (определяющее порядок группы r), и бесконечные, содержащие бесконечное число элементов. Бесконечные группы, элементы которых являются функциями непрерывно изменяющегося параметра, называют непрерывными. К конечным группам относятся все группы симметрии, получающиеся сочетанием отражений с поворотами вокруг осей конечного порядка, бесконечной непрерывной группой является группа поворотов вокруг оси симметрии на произвольный угол φ , меняющийся непрерывно от 0 до 2π . Для всех молекул, кроме линейных, нормальные конфигурации относятся к конечным группам; нормальные конфигурации линейных молекул относятся к непрерывным группам. Группа операций симметрии (2,1) является примером группы четвёртого порядка, а группа операций симметрии (2,2) — группы шестого порядка.

Закон сочетания элементов для конечной группы можно удобно задать при помощи групповой таблицы. Для группы (2.1) подобная таблица имеет вид:

$b \backslash a$	C_1	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	C_2	(2.22)
C_1	C_1	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	C_2	
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)}$	C_1	C_2	$\sigma^{(2)}$	
$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$	C_2	C_1	$\sigma^{(1)}$	
C_2	C_2	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(1)}$	C_1	

В каждой клетке таблицы стоит произведение элемента a , которому соответствует определённый столбец, на элемент b , которому соответствует определённая строка. В данном случае всегда

$$ba = ab, \tag{2.23}$$

например,

$$\sigma^{(2)}\sigma^{(1)} = \sigma^{(1)}\sigma^{(2)}, \tag{2.24}$$

т. е. произведение любых двух операций не зависит от их порядка — все операции *коммутируют* друг с другом. Такие группы, состоящие из коммутирующих элементов, называются *абелевыми*.

Более общим является случай, когда не все элементы группы коммутируют, т. е. ba может отличаться от ab , — такие группы называются *неабелевыми*. Группа (2.2) является примером такой группы. Её групповая таблица имеет вид:

$\begin{array}{c c} & a \\ \hline b & \end{array}$	C_1	C_3	C_3^{-1}	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	(2.25)
C_1	C_1	C_3	C_3^{-1}	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	
C_3	C_3	C_3^{-1}	C_1	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	
C_3^{-1}	C_3^{-1}	C_1	C_3	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	C_1	C_3	C_3^{-1}	
$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	C_3^{-1}	C_1	C_3	
$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	C_3	C_3^{-1}	C_1	

Мы имеем, например,

$$C_3 \sigma^{(1)} = \sigma^{(3)} \quad (2.26)$$

и

$$\sigma^{(1)} C_3 = \sigma^{(2)}, \quad (2.27)$$

что легко проверить (рис. 50).

Важным понятием теории групп является понятие *подгруппы*. Подгруппой называется часть элементов группы, образующая также группу (низшего порядка), т. е. удовлетворяющая групповым постулатам. Например, подгруппой группы (2.22) является группа поворотов вокруг оси второго порядка, состоящая из двух элементов C_1 и C_2 . Порядок подгруппы всегда является делителем порядка группы.

Элементы группы можно разбить на *классы элементов*, связанных между собой.

Математическая связь между элементами группы a и b , принадлежащими к одному классу, выражается следующим образом:

$$b = sac^{-1}, \quad (2.28)$$

где s — элемент группы. Беря различные элементы группы s , мы получим все элементы, содержащиеся в классе. Элемент b называется сопряжённым с элементом a , и класс можно определить как совокупность элементов, сопряжённых друг с другом.

Из (2.28) следует, что принадлежность различных элементов к тому же классу связана с некоммутативностью элементов группы. Действительно, если элемент a коммутирует с любым элементом группы c , то

$$ca = ac \text{ и } cac^{-1} = acc^{-1} = a. \quad (2.29)$$

Таким образом, элемент, коммутирующий со всеми элементами групп, сопряжён только сам с собой и образует отдельный класс. Поэтому для абелевых групп число классов просто равно порядку группы.

Рассмотрим теперь более подробно вопрос о группах интересующего нас типа — о группах симметрии, состоящих из совокупностей операций симметрии.

Все возможные группы симметрии можно получить, комбинируя элементы симметрии. Для каждой комбинации элементов симметрии получается совокупность операций симметрии — определённая группа

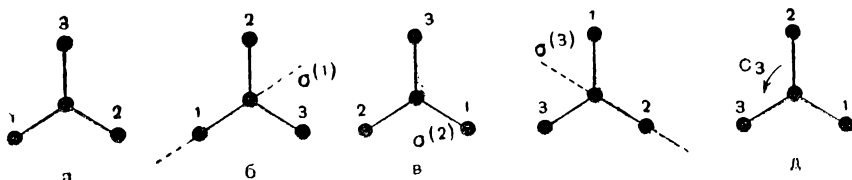


Рис. 50. Связь отражений и поворотов для группы с осью симметрии третьего порядка: a — исходное положение, b — результат отражения $\sigma^{(1)}$, $в$ — результат отражения $\sigma^{(2)}$, $г$ — результат отражения $\sigma^{(3)}$, $д$ — результат поворота C_3 .

симметрии. При этом элементы симметрии можно комбинировать лишь вполне определёнными способами, а не произвольно, например, комбинация двух взаимно перпендикулярных осей шестого порядка является невозможной. В теории групп показывается, какие именно комбинации осуществимы и, следовательно, какие группы симметрии возможны.

Отнесение конкретной молекулы к определённой группе симметрии определяется теми элементами симметрии, которыми обладает нормальная конфигурация этой молекулы. Молекулы, имеющие ту же совокупность элементов симметрии, относятся к одной и той же группе. Например, молекула CH_2Cl_2 (рис. 47), имеющая подобно молекуле воды две взаимно перпендикулярные плоскости симметрии и ось симметрии второго порядка, образованную их пересечением, принадлежит к той же группе симметрии, что и молекула воды — к группе, характеризующей совокупностью операций (2.1).

Рассмотренные операции симметрии обладают тем свойством, что они оставляют неподвижной по крайней мере одну точку в пространстве. При отражении в центре неподвижным является этот центр, при отражении в плоскости неподвижными являются все точки этой плоскости, при повороте вокруг оси неподвижными являются все точки этой оси. При сочетании нескольких элементов симметрии

одна точка обязательно остаётся неподвижной¹⁾. Поэтому группы симметрии, представляющие совокупность поворотов и отражений, переводящих нормальную конфигурацию (а в общем случае некоторое геометрическое тело) саму в себя, называют *точечными группами симметрии* или просто *точечными группами*.

Точечные группы симметрии подробно изучаются в математической кристаллографии. Классификация и обозначения групп симметрии, рассматриваемых в теории молекул, заимствованы именно из кристаллографии. В отличие от кристаллов, для которых возможны лишь 32 группы симметрии (группы «симметрии форм роста» или группы «поворотов кристаллического пространства»²⁾), для молекул осуществляются и другие группы, в частности, группа с осью симметрии пятого порядка (молекула циклопентана C_5H_{10} , рис. 6, в), невозможная для кристаллов, для которых могут осуществляться лишь оси симметрии второго, третьего, четвёртого и шестого порядков. Основная разница между симметрией молекул и симметрией кристаллов состоит в том, что для кристаллов правильная структура периодически повторяется в пространстве и помимо операций отражений и поворота приходится рассматривать операцию параллельного переноса (трансляцию), при которой кристаллическая решётка совмещается сама с собой.

В дальнейшем рассмотрении мы будем исходить из элементов симметрии и операций симметрии, возможных для нормальных конфигураций молекул.

В таблице 2 приведены элементы симметрии и операции симметрии, соответствующие каждому из них. Даны обозначения, обычно применяемые для молекул и представляющие собой несколько видоизменённые кристаллографические обозначения. Помимо плоскости симметрии σ , центра симметрии i и обычной поворотной оси симметрии C_n , мы имеем ещё один тип элементов симметрии — зеркально-поворотную ось. Для такой оси основная операция S_n состоит в повороте на угол $\frac{2\pi}{n}$ с одновременным отражением в перпендикулярной плоскости³⁾. Примером может служить зеркально-поворотная ось шестого порядка S_6 , которой обладает молекула этана




1) Неподвижная точка не обязательно совпадает в случае нормальной конфигурации молекулы с одним из атомов. Примером может служить молекула этилена C_2H_4 , для которой при операциях симметрии неподвижным остаётся центр симметрии, совпадающий с серединой двойной связи $C=C$.

2) См. А. Шубников, Б. Е. Флинт и Г. Б. Бокий, Основы кристаллографии, Изд. АН СССР, 1940; Б. Н. Делоне, Н. Н. Падуров и А. Д. Александров, Математические основы структурного анализа кристаллов, ГТТИ, 1934.

3) Достаточно рассматривать зеркально-поворотные оси симметрии чётного порядка. Зеркально-поворотные оси симметрии нечётного порядка являются просто сочетанием поворотной оси того же порядка с перпендикулярной плоскостью симметрии и не представляют собой независимых элементов симметрии.

Таблица 2

Элементы симметрии и операции симметрии

Элемент симметрии		Операции симметрии	Число операций, соответствующих элементам симметрии (включая C_1)
Условное изображение	Название и обозначение		
	σ — плоскость симметрии	σ — отражение в плоскости $\sigma^2 = C_1$	2
	i — центр симметрии	i — отражение в центре $i^2 = C_1$	2
	C_n — поворотная ось симметрии n -го порядка	C_n — поворот на угол $\frac{2\pi}{n}$ C_n^2 — поворот на угол $2 \cdot \frac{2\pi}{n}$ C_n^3 — поворот на угол $3 \cdot \frac{2\pi}{n}$ C_n^{n-1} — поворот на угол $(n-1) \cdot \frac{2\pi}{n} = -\frac{2\pi}{n}$ $C_n^n = C_1$	n
	S_n — зеркально-поворотная ось симметрии n -го порядка (для чётных n)	S_n — поворот на угол $\frac{2\pi}{n}$ с отражением в перпендикулярной плоскости $S_n^2 = C_n^2$ — поворот на угол $2 \cdot \frac{2\pi}{n}$ S_n^3 — поворот на угол $3 \cdot \frac{2\pi}{n}$ с отражением S_n^{n-1} — поворот на угол $(n-1) \cdot \frac{2\pi}{n}$ с отражением $S_n^n = C_1$	n

с центросимметричной (транс-) конфигурацией, когда одна группа CH_3 повернута относительно другой группы CH_3 на 60° . При повороте молекулы на угол $\frac{2\pi}{6} = 60^\circ$ и отражении в перпендикулярной плоскости молекула переходит сама в себя. На рис. 51, б показан

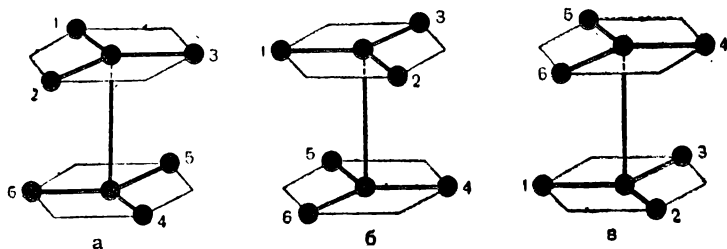


Рис. 51. Зеркально-поворотная ось шестого порядка; *a* — исходная конфигурация, *б* — результат поворота на 60° , *в* — результат поворота на 60° с отражением.

результат простого поворота на 60° , а на рис. 51, *в* — результат последующего отражения; операция S_6 непосредственно превращает *a* в *в*. Существенно, что в данном случае поворот C_6 на 60° сам по себе не является допустимой операцией симметрии группы, так как конфигурация *б* не совмещается с конфигурацией *a*. Молекула не обладает

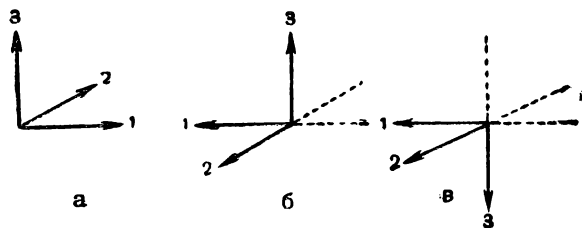


Рис. 52. Зеркально-поворотная ось второго порядка: *a* — исходное положение, *б* — результат поворота на 180° , *в* — результат последующего отражения в плоскости 1, 2.

поворотной осью шестого порядка, но имеет зеркально-поворотную ось шестого порядка.

Зеркально-поворотная ось второго порядка, как легко видеть (рис. 52), есть не что иное, как центр симметрии. В самом деле, поворот на 180° меняет направления осей 1 и 2 на обратные, а отражение в перпендикулярной плоскости меняет направление оси 3, т. е. в результате получается отражение в точке пересечения осей.

В таблице 2 указано число операций симметрии, соответствующих заданному элементу симметрии, включая тождественную опера-

цию C_1 . Для σ , i и C_2 оно равно двум. Поворотной оси n -го порядка соответствует n различных поворотов на углы, кратные $\frac{2\pi}{n}$, сочетающихся согласно закону (2.6). Зеркально-поворотной оси соответствует также n операций, причём операция S_n^k при чётном k даёт просто поворот на угол $k \cdot \frac{2\pi}{n}$ без отражения. Например, S_6^2 даёт поворот на угол 120° , т. е. просто C_3 .

Классификация групп симметрии¹⁾

Группы симметрии естественно классифицировать, начиная с наиболее простых, путём добавления новых элементов симметрии. Мы последовательно рассмотрим различные точечные группы, разбив их на три основных типа, для которых получается различная классификация колебаний (рассмотренная ниже в гл. 4). К первому типу мы отнесём группы, содержащие только простейшие элементы симметрии — плоскости симметрии, центр симметрии и оси второго порядка; ко второму типу — группы, содержащие одну ось порядка не ниже третьего, и к третьему типу — группы, содержащие несколько осей порядка не ниже третьего.

1. Группы, содержащие только простейшие элементы симметрии

Эти группы содержат такие элементы симметрии, каждому из которых соответствует лишь одна операция симметрии (помимо тождественной операции C_1), — элементы σ , i и C_2 (см. табл. 2).

Мы имеем, прежде всего, три группы, содержащие лишь по одному элементу симметрии из числа перечисленных:

группа C_s содержит плоскость симметрии σ ,

группа C_2 содержит ось симметрии второго порядка C_2 ,

группа C_i содержит центр симметрии i .

Это группы второго порядка; каждая из них состоит из двух операций симметрии — тождественной операции C_1 и операции, соответствующей элементу симметрии (σ , C_2 или i).

Более сложные группы рассматриваемого типа можно получить, комбинируя ось второго порядка C_2 с проходящей через неё плоскостью (вертикальная плоскость σ_v , рис. 53, а), с перпендикулярной плоскостью (горизонтальная плоскость σ_h , рис. 53, б) и, наконец, с перпендикулярной осью тоже второго порядка. Сочетание двух

¹⁾ В настоящем разделе дана классификация возможных групп симметрии, но не ставится задача вывода этой классификации; целью раздела является лишь систематическое описание свойств различных групп с точки зрения дальнейших применений изложенных результатов к теории колебаний молекул.

элементов симметрии ведёт к появлению третьего. Соответствующие операции симметрии, применённые последовательно, дают новую операцию симметрии, являющуюся их произведением. Мы имеем следующие результаты, легко получающиеся из наглядных соображений (рис. 54).

Исходные элементы симметрии	Результующие элементы симметрии	Закон сочетания операций симметрии	Обозначение получающейся группы
$C_2^{(\zeta)}, \sigma_v^{(\xi)}$	$\sigma_v^{(\eta)}$	$\sigma_v^{(\eta)} = \sigma_v^{(\xi)} C_2^{(\zeta)}$	C_{2v} (ось второго порядка и вертикальная плоскость)
$C_2^{(\zeta)}, \sigma_h$	i	$i = \sigma_h C_2^{(\zeta)}$	C_{2h} (ось второго порядка и горизонтальная плоскость)
$C_2^{(\zeta)}, C_2^{(\xi)}$	$C_2^{(\eta)}$	$C_2^{(\eta)} = C_2^{(\xi)} C_2^{(\zeta)}$	V (три взаимно перпендикулярные оси второго порядка)

Каждая из получающихся групп, обозначение которой приведено в последнем столбце таблицы, содержит четыре операции (включая тождественную). Значок v указывает плоскость, проходящую через ось (выбираемую вертикальной), значок h — плоскость, перпендикулярную к оси (горизонтальную), ξ, η, ζ дают направление прямоугольных осей, совпадающих с осью второго порядка или перпендикулярных к плоскости симметрии. Например, через $\sigma_v^{(\xi)}$ обозначена вертикальная плоскость, перпендикулярная к оси ξ .

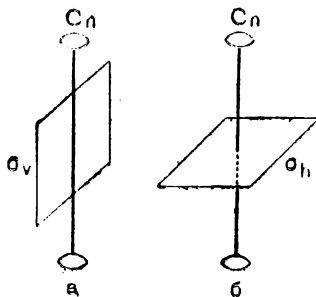


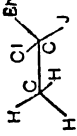

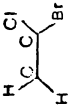
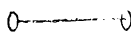
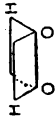
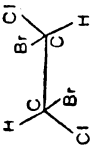
Рис. 53. Сочетание оси второго порядка с плоскостью симметрии: a — с вертикальной плоскостью σ_v , b — с горизонтальной плоскостью σ_h .

Добавление к любой из групп C_{2v}, C_{2h} или V любого независимого простейшего элемента симметрии даёт группу V_h , содержащую все возможные простейшие элементы симметрии — три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, три проходящие через них плоскости и центр симметрии. Эта группа состоит из восьми операций симметрии.

В таблице 3 приведены основные данные для рассмотренных групп, а также для тривиальной группы C_1 , содержащей лишь тождественную операцию, что означает отсутствие симметрии. В таблице для каждой группы даны примеры молекул, нормальные конфигурации которых обладают соответствующей симметрией.

Таблица 3

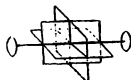

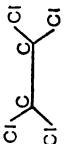
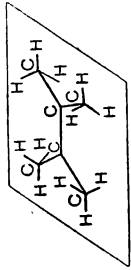
Группы, содержащие простейшие элементы симметрии (не содержащие осей симметрии порядка выше двух)

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Операции симметрии	Число операций симметрии (порядок группы)	Примеры молекул, принадлежащих к группе	
					Название молекулы	Пространственная структура
C_1		—	C_1	1	Все несимметричные неплоские молекулы, например $C_2H_3 \cdot ClBrI$	
C_s		Плоскость симметрии σ	$\sigma, \sigma^2 = C_1$	2	Все несимметричные плоские молекулы, например C_2H_3ClBr	
C_2		Ось симметрии C_2	$C_2, C_2^2 = C_1$	2	Перекись водорода H_2O_2	
C_i	•	Центр симметрии i	$i, i^2 = C_1$	2	1, 2-дихлордибромэтан $C_2H_2Cl_2Br_2$	

Продолжение

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Операции симметрии	Число операций симметрии (порядок группы)	Примеры молекул, принадлежащих к группе	
					Название молекулы	Пространственная структура
C_{2v}		Ось $C_2^{(v)}$, вертикальные плоскости, проходящие через ось, $\sigma_v^{(v)}$, $\sigma_v^{(v')}$	$C_1, C_2^{(v)}, \sigma_v^{(v)}, \sigma_v^{(v')}$	4	Вола H_2O , сероводород H_2S , формальдегид H_2CO , дихлорметан CH_2Cl_2	
C_{2h}		Ось $C_2^{(v)}$, горизонтальная плоскость, перпендикулярная к оси σ_h , центр симметрии i	$C_1, C_2^{(v)}, \sigma_h, i$	4	н-бутан C_4H_{10} , транс-дихлорэтилен $C_2H_2Cl_2$	
V		Три взаимно перпендикулярные оси $C_2^{(v)}, C_2^{(v')}, C_2^{(v'')}$	$C_1, C_2^{(v)}, C_2^{(v')}, C_2^{(v'')}, \sigma_h$	4	Частично повернутая форма этилена C_2H_4	

Продолжение

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Операции симметрии	Число операций симметрии (порядок группы)	Примеры молекул, принадлежащих к группе	
					Название молекулы	Пространственная структура
V_h		Три взаимно перпендикулярные оси $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$, три плоскости симметрии $\sigma^{(x)}$, $\sigma^{(y)}$, $\sigma^{(z)}$, центр симметрии i	C_1 , i , $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$, $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$, $\sigma^{(x)}$, $\sigma^{(y)}$, $\sigma^{(z)}$	8	Этилен C_2H_4 , тетрагидроэтилен C_2Cl_4 , тетраметилэтилен $C_2(SH_3)_4$	  

Особенность групп, содержащих лишь элементы симметрии типа σ , C_2 и i , состоит в том, что квадрат каждой из соответствующих операций симметрии даёт тождественную операцию и что все операции каждой группы коммутируют друг с другом, т. е. имеет место соотношение (2.23), — все эти группы абелевы. С коммутативностью

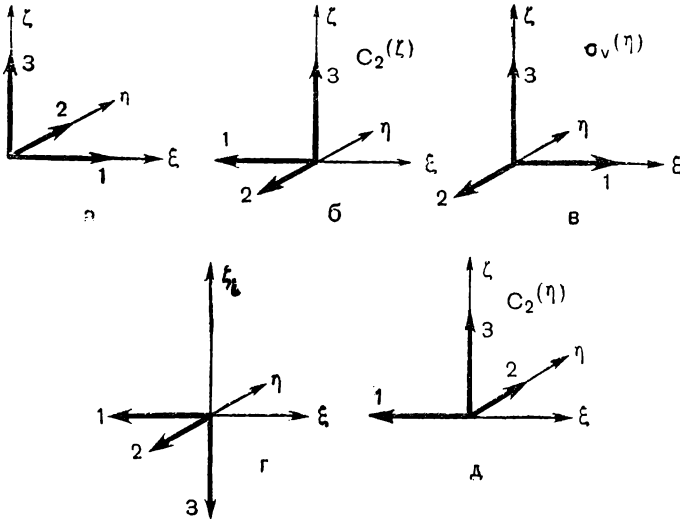


Рис. 54. Сочетание поворота с отражениями и поворотом: a — исходное положение, b — результат поворота $C_2^{(\xi)}$, c — результат отражения $\sigma_v^{(\eta)}$, d — результат отражения i , e — результат поворота $C_2^{(\eta)}$.

тесно связано и другое важное свойство — элементы симметрии при операциях симметрии переходят сами в себя. Для группы C_{2v} , например, плоскость $\sigma^{(\xi)}$ переходит сама в себя и при отражении в плоскости $\sigma^{(\eta)}$ и при повороте вокруг оси $C_2^{(\xi)}$.

Закон сочетания операций симметрии для групп C_s , C_2 и C_i одинаков; мы имеем простейшую групповую таблицу

	e	a
e	e	a
a	a	e

(2.30)

где $e = C_1$, а $a = \sigma, C_2, i$.

Закон сочетания для группы C_{2v} был уже нами приведён выше [см. (2.22)]. Совершенно аналогичному закону подчиняются операции групп C_{2h} и V . В общем виде этот закон можно задать групповой таблицей:

	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	e	c	b
b	b	c	e	a
c	c	b	a	e

(2.31)

Здесь для случая группы C_{2v} элементами a, b, c являются операции $\sigma^{(6)}, \sigma^{(7)}, C_2$, для группы C_{2h} — операции C_2, σ_h, i и для группы V — операции $C_2^{(5)}, C_2^{(7)}, C_2^{(9)}$. С точки зрения абстрактной теории групп, рассматривающей лишь законы сочетания элементов, но не конкретный вид операций, эти три группы одинаковы, так же как и три группы C_s, C_2 и C_i .

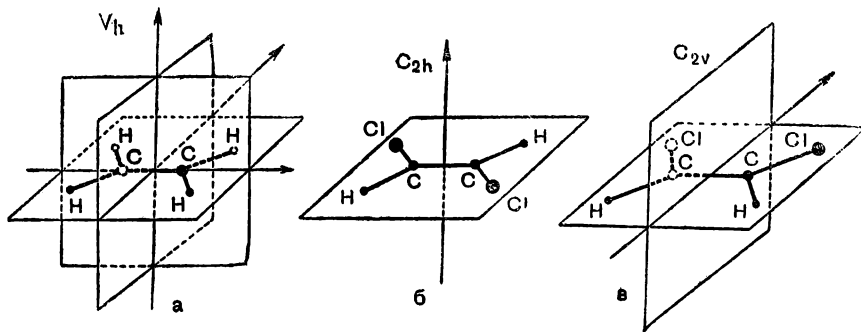


Рис. 55. Изменение симметрии молекулы при замещениях атомов: а — молекула этилена, б — транс-форма дихлорэтилена, в — цис-форма дихлорэтилена.

Наибольшей симметрией обладает группа восьмого порядка V_h . Она содержит все операции, возможные для остальных групп таблицы 3; последние являются её подгруппами (см. стр. 56). Группы $C_s, C_1, C_i, C_{2v}, C_{2h}, V$ являются различными подгруппами группы V_h . В свою очередь группа C_{2v} имеет подгруппы C_2 и C_s , группа C_{2h} — подгруппы C_2, C_s и C_i , группа V — подгруппы C_2 .

Понятие подгруппы имеет важное значение при рассмотрении симметрии молекул (и вообще симметрии атомных систем). При нарушении симметрии молекулы симметрия может исчезнуть либо полностью, либо частично, т. е. с сохранением части элементов симметрии. В последнем случае мы получаем симметрию, соответствующую подгруппе прежней группы симметрии. Например, при замене в молекуле этилена C_2H_4 (группа V_h) двух атомов водорода атомами хлора для транс-формы $C_2H_2Cl_2$ сохраняются ось симметрии $C_2^{(c)}$, перпендикулярная к плоскости симметрии $\sigma^{(c)}$, и центр симметрии (рис. 55, а) — получается группа C_{2h} , а для цис-формы $C_2H_2Cl_2$ сохраняется ось симметрии $C_2^{(n)}$ и плоскости симметрии $\sigma^{(c)}$ и $\sigma^{(s)}$ (рис. 55, б) — получается группа C_{2v} .

2. Группы, содержащие одну ось симметрии порядка не ниже третьего

Исходным элементом симметрии для этого типа групп является ось симметрии C_n (поворотная) или S_n (зеркально-поворотная) порядка не ниже третьего ($n \geq 3$).

Простейший случай представляют группы C_n ($n = 3, 4, 5, 6, \dots$), содержащие только один элемент симметрии — поворотную ось n -го порядка (без добавления других элементов симметрии) и состоящие из n операций

$$C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1} = C_n^{-1}, C_n^n = C_1. \quad (2.32)$$

Характерным для совокупности операций (2.32) является попарное соответствие операций

$$\left. \begin{array}{l} C_n^k = C(\varphi_k) \text{ (поворот на угол } \varphi_k) \\ \text{и} \\ C_n^{n-k} = C(2\pi - \varphi_k) = C(-\varphi_k) \text{ (поворот на угол } -\varphi_k), \end{array} \right\} \quad (2.33)$$

где

$$\varphi_k = \frac{2\pi}{n} \cdot k, \quad (2.34)$$

т. е. соответствие операций поворота на угол φ_k и обратного поворота на угол $-\varphi_k$. Например, при $n = 5$ (ось пятого порядка) получаем две пары операций:

$$\left\{ \begin{array}{ll} C_5 & \text{— поворот на угол } \frac{2\pi}{5} = 72^\circ, \\ C_5^4 = C_5^{-1} & \text{— поворот на угол } -\frac{2\pi}{5} = -72^\circ, \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{ll} C_5^2 & \text{— поворот на угол } 2 \cdot \frac{2\pi}{5} = 144^\circ, \\ C_5^3 = (C_5^2)^{-1} & \text{— поворот на угол } -2 \cdot \frac{2\pi}{5} = -144^\circ. \end{array} \right.$$

Группы S_n (для чётного n) также содержат только один элемент симметрии, которым является зеркально-поворотная ось n -го порядка, и состоит из n операций

$$S_n, S_n^2 = C_n^2, S_n^3, \dots, S_n^{n-2} = C_n^{n-2}, S_n^{n-1} = S_n^{-1}, S_n^n = C_1. \quad (2.35)$$

Эта ось является одновременно поворотной осью порядка $\frac{n}{2}$. Например, при $n = 6$ ($\frac{2\pi}{6} = 60^\circ$) имеем операции:

S_6 (поворот на угол 60° с отражением),

$S_6^2 = C_3$ (поворот на угол 120°),

$S_6^3 = i$ (поворот на угол 180° с отражением),

$S_6^4 = C_3^2$ (поворот на угол 240°),

$S_6^5 = S_6^{-1}$ (поворот на угол 300° , т. е. на -60° , с отражением),

$S_6^6 = C_1$ (тождественная операция).

Зеркально-поворотная ось шестого порядка представляет собой, таким образом, одновременно и поворотную ось третьего порядка. Обратными операциями являются операции S_6 и S_6^5 и операции $S_6^2 = C_3$ и $S_6^4 = C_3^{-1}$.

Для молекул группы C_n и S_n в чистом виде, как правило, не встречаются. Ось симметрии порядка не ниже третьего для реальных молекул обычно сочетается с плоскостями симметрии. Все группы расматриваемого типа можно получить, присоединяя к выделенной оси n -го порядка C_n элементы симметрии трёх родов — плоскость, перпендикулярную к оси (σ_h), плоскость, проходящую через ось (σ_v), и ось второго порядка, также перпендикулярную к исходной оси. Мы получаем следующие группы.

C_{nh} . К оси C_n присоединяется перпендикулярная к ней плоскость σ_h (рис. 56, а). Число операций симметрии удваивается по сравнению с группой C_n . Каждой операции C_n^k совокупности (2.30) соответствует операция $\sigma_h C_n^k$ — поворот на угол $\frac{2\pi}{n} \cdot k$ с отражением.

C_{nv} . К оси C_n присоединяется проходящая через неё плоскость симметрии; в силу осевой симметрии появляется ещё $n - 1$ плоскость, проходящая через ось. Всего получается n плоскостей $\sigma_v^{(k)}$, образующих между собой углы $\frac{1}{2} \frac{2\pi}{n}$ (рис. 56, б), которым соответствуют n отражений $\sigma_v^{(k)}$. Общее число операций симметрии равно опять $2n$.

D_n . К оси C_n присоединяется перпендикулярная к ней ось второго порядка и в силу осевой симметрии появляется ещё $n - 1$ ось второго порядка. Всего имеем n осей $C_2^{(k)}$, образующих между собой

углы $\frac{1}{2} \frac{2\pi}{n}$ (рис. 56, в), и так же, как и для групп C_{nh} и C_{nv} , $2n$ операций симметрии (n поворотов вокруг оси C_n и n поворотов вокруг осей C_2). Эта группа носит название группы диэдра.

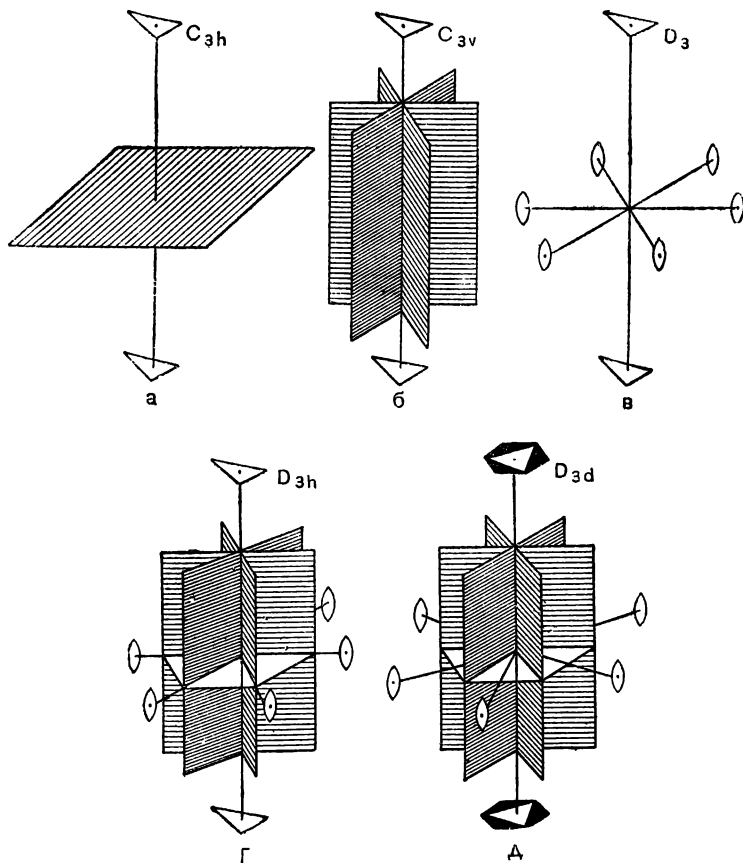


Рис. 56. Присоединение плоскостей симметрии и осей второго порядка к оси C_n : а — группа C_{3h} , б — группа C_{3v} , в — группа D_3 , г — группа D_{3h} , д — группа D_{3d} .

Частным случаем групп C_{nh} , C_{nv} и D_n порядка $2n$ являются рассмотренные выше группы C_{2h} , C_{2v} и $D_2 = V$, получающиеся при $n = 2$ и содержащие по четыре операции (см. табл. 3).

Добавление новых элементов симметрии к группам порядка $2n$ даёт два рода групп порядка $4n$ — группы D_{nh} и D_{nd} .

D_{nh} . Получается проще всего присоединением к группе D_n перпендикулярной плоскости σ_h , что приводит к появлению n плоско-

стей $\sigma_v^{(k)}$, проходящих через ось (рис. 56, з). Помимо n поворотов вокруг оси C_n и n поворотов вокруг осей $C_2^{(k)}$, получаются n отражений в плоскостях $\sigma_v^{(k)}$ и n поворотов с отражениями вокруг оси C_n . Эту же группу можно получить из C_{nv} добавлением плоскости σ_h (что приводит к появлению осей $C_2^{(k)}$) и, наконец, из C_{nh} добавлением плоскости σ_v или оси C_2 .

D_{nd} . К группе D_n можно добавить вертикальную плоскость σ_d , делящую угол между осями второго порядка пополам (рис. 56, д). Это и даёт группу D_{nd} , отличающуюся от группы D_{nh} , для которой плоскости σ_v проходят через оси второго порядка. Число плоскостей σ_d в силу осевой симметрии будет равно n . При этом получается не только n операций отражения в этих плоскостях, но и n операций поворота на углы $\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{n}$, $\frac{3}{2} \cdot \frac{2\pi}{n}$, $\frac{5}{2} \cdot \frac{2\pi}{n}$ и т. д. с отражениями; ось C_n становится зеркально-поворотной осью порядка S_n .

Примером молекулы, относящейся к группе D_{3d} , является уже рассмотренная выше центросимметричная (транс-) форма этана (рис. 57). Нормальная конфигурация этой молекулы переходит сама в себя при отражении в вертикальных плоскостях, проходящих через связи С — Н и составляющих между собой углы в 60° и при поворотах вокруг осей второго порядка делящих эти углы пополам (рис. 57, а). Она имеет, как уже отмечалось, зеркально-поворотную ось симметрии S_6 .

Зеркально-симметричная (цис-)конфигурация этана относится к группе D_{3h} ; для неё оси второго порядка лежат в плоскостях, проходящих через выделенную ось третьего порядка C_3 (рис. 57, б).

Отметим, что группы D_{nh} и D_{nd} (так же как и более простые группы C_{nv} и D_n), имеющие одинаковую структуру, с точки зрения абстрактной теории групп эквивалентны. Для них получается очень сложная классификация колебаний (см. стр. 144, табл. 14).

Предельный случай групп с выделенной осью симметрии C_n , получающийся при $n \rightarrow \infty$, представляют группы с осью симметрии C_∞ бесконечного порядка, т. е. осью, допускающей поворот на любой

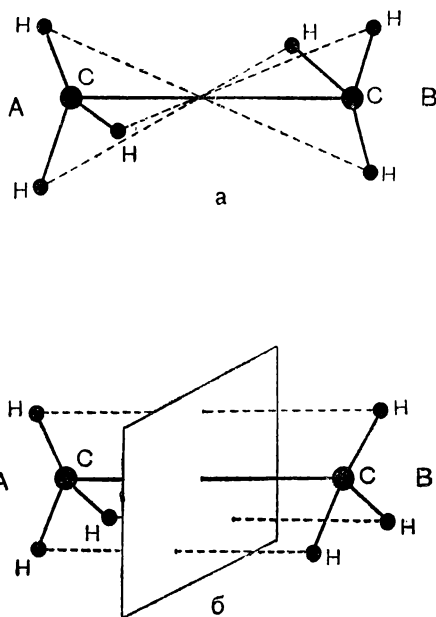


Рис. 57. Транс- и цис-формы этана: а — транс-форма, б — цис-форма.

угол φ . Эти аксиально-симметричные группы содержат бесконечно большое число операций симметрии¹⁾.

Возможны следующие группы с осью симметрии C_∞ .

C_∞ — предельный случай группы C_n — ось симметрии бесконечного порядка без добавления новых элементов симметрии.

$C_{\infty v}$ — предельный случай группы C_{nv} — ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число плоскостей симметрии, проходящих через эту ось.

D_∞ — предельный случай группы D_n — ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число перпендикулярных к ней осей второго порядка.

$D_{\infty h}$ — предельный случай групп C_{nh} , D_{nh} и D_{nd} — ось симметрии бесконечного порядка, перпендикулярная к ней плоскость симметрии σ_h и бесконечное число плоскостей, проходящих через ось, и осей второго порядка, к ней перпендикулярных.

К группам с осью бесконечного порядка относятся все линейные молекулы, причём возможны лишь два случая: либо молекула несимметрична, и тогда она принадлежит к группе $C_{\infty v}$, либо она симметрична относительно центра, лежащего на оси, и тогда она принадлежит к группе $D_{\infty h}$. Группы C_∞ и D_∞ для молекул реализоваться не могут.

В таблице 4 приведены данные для групп рассмотренного типа наиболее важных в теории молекул, и примеры молекул, обладающих соответствующей симметрией.

При этом в таблице нашли своё отражение характерные особенности групп с осями симметрии порядка не ниже третьего, отличающие их от ранее рассмотренных групп таблицы 3. Прежде всего появляются эквивалентные плоскости симметрии σ_v и σ_d и оси симметрии второго порядка C_2 , т. е. такие плоскости и оси, которые переходят друг в друга (а не сами в себя) при операциях симметрии. Например, для группы C_{3v} три плоскости $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$ и $\sigma_v^{(3)}$ переходят друг в друга при поворотах вокруг оси C_3 на 120° или 240° . Для более сложной группы D_{6h} имеется два рода эквивалентных плоскостей $\sigma_v^{(f)}$ и $\sigma_d^{(f)}$ (штрихованные и нештрихованные плоскости на чертеже в таблице 4) и два рода эквивалентных осей второго порядка $C_2^{(f)}$ и $C_2^{(f)'}$ (сплошные и светлые концы на чертеже). Далее, сами операции симметрии можно разделить на *классы операций*. К одному классу относятся операции одного рода, которые могут быть превращены друг в друга поворотами и отражениями. Например, для группы C_{3v} операция отражения $\sigma_v^{(1)}$ поворотами C_3 и C_3^2 на 120° и 240° превращается в операции отражения $\sigma_v^{(2)}$ и $\sigma_v^{(3)}$ (рис. 58). Таким образом, отражения $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$ и $\sigma_v^{(3)}$ образуют один класс операций.

¹⁾ Они представляют пример непрерывных групп, о которых упоминалось выше (стр. 55).

Таблица 4

Группы, содержащие одну выделенную ось порядка не ниже третьего

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Классы операций симметрии	Число операций		Примеры молекул, принадлежащих к группе	
				всего	в группе	Название молекулы	Пространственная структура
C_{3v}		<p>Ось симметрии C_3, эквивалентные плоскости $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, $\sigma_v^{(3)}$</p>	<p>1. Класс C_1 2. Класс поворотов на 120°: C_3, $C_3^{-1} = C_3^2$ 3. Класс отражений $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, $\sigma_v^{(3)}$</p>	1	3	Аммиак NH_3	
				2	6	Хлороформ $CHCl_3$	
				3		Изобутан $CH(CH_3)_3$	

Продолжение

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Классы операций симметрии	Число операций		Название молекулы	Примеры молекул, принадлежащих к группе
				в группе	всего в классе		
D_{3h}		<p>Ось симметрии C_3, три эквивалентные оси второго порядка $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$, $C_2^{(3)}$, эквивалентные плоскости $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$, σ_h, плоскость σ_h.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Класс C_1 2. Класс поворотов на 120°: $C_3, C_3^{-1} = C_3^2$ 3. Класс поворотов на 180° с отражениями S_6, S_6^{-1} 4. Класс отражений σ_h 5. Класс поворотов вокруг осей: $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$ 6. Класс отражений $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ 	1	2	Ион CO_3^{--}	
				2	2	Циклопропан C_3H_6	
				1	3	Зеркальная (цис-) конфигурация этана C_2H_6	
				3	3	Трихлорбензол $C_6H_3Cl_3$	
				12			

Продолжение

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Классы операций симметрии	Число операций		Примеры молекул, принадлежащих к группе	Пространственная структура
				всего	в группе		
D_{3d}		<p>Ось симметрии S_6, эквивалентные оси второго порядка $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, $C_2^{(3)}$, три эквивалентные плоскости $\sigma_d^{(1)}$, $\sigma_d^{(2)}$, $\sigma_d^{(3)}$, центр симметрии i</p>	1	12	<p>Центросимметричная (транс-) конфигурация этана C_2H_6</p> <p>Гексахлорэтан C_2Cl_6</p> <p>Гексаметилаэтан $C_2(CH_3)_6$</p> <p>Циклогексан C_6H_{12}</p>		
			2	2			
			3	3			
			4	4			
			5	5			
			6	6			

Продолжение

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Классы операций симметрии	Число операций		Примеры молекул, принадлежащих к группе	
				всего	в группе	Название молекулы	Пространственная структура
D_{6h}		<p>Ось симметрии C_6, три эквивалентные оси второго порядка $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$, три эквивалентные оси второго порядка $C_2^{(1)'}, C_2^{(2)'}, C_2^{(3)'}$, три эквивалентные плоскости $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}$, три эквивалентные плоскости $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$, плоскости $\sigma_h^{(1)}, \sigma_h^{(2)}, \sigma_h^{(3)}$, плоскость σ_h, центр симметрии i</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Класс C_1 2. Класс поворотов на 60°: C_6, C_6^{-1} 3. Класс поворотов на 120°: C_3, C_3^{-1} 4. Класс поворотов на 180°: C_2 5. Класс поворотов на 60° с отражением: S_6, S_6^{-1} 6. Класс поворотов на 120° с отражением: S_3, S_3^{-1} 7. Класс отражений в центре i 8. Класс отражений σ_h 9. Класс поворотов вокруг осей C_2: $C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}$ 10. Класс поворотов вокруг осей C_2': $C_2^{(1)'}, C_2^{(2)'}, C_2^{(3)'}$ 11. Класс отражений: $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \sigma_d^{(3)}$ 12. Класс отражений: $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1 2 2 1 2 2 1 1 3 3 3 3 	24	Бензол C_6H_6	

Продолжение

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии	Классы операций симметрии	Число операций		Примеры молекул, принадлежащих к группе	
				операций в классе	всего в группе	Название молекулы	Пространственная структура
$C_{\infty v}$		Ось симметрии C_{∞} , плоскости симметрии σ_v	Класс C_1 Класс $C(\varphi), C(-\varphi)$ (φ — любое) Класс отражений σ_v	1		Несимметричные линейные молекулы, например HCN	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N} \end{array}$
				2			
$D_{\infty h}$		Ось симметрии C_{∞} , плоскость σ_h , плоскости симметрии σ_v , оси второго порядка C_2	Класс C_1 Класс поворотов $C(\varphi), C(-\varphi)$ (φ — любое) Класс поворотов с отражением $S(\varphi), S(-\varphi)$ (φ — любое) Класс отражений σ_v Класс отражений σ_h Класс поворотов C_2 Класс отражений в центре i	1		Симметричные линейные молекулы, например CO_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$
				2			
				2			
				1			

Отражение σ_v превращает поворот C_3 в обратный поворот $C_3^{-1} = C_3^2$ (рис. 59), при отражении меняется направление отсчёта углов. Поэтому повороты C_3 и C_3^{-1} принадлежат также к одному классу. Вообще связанные между собой операции $C_n^k = C(\varphi_k)$ и $C_n^{-k} = C(-\varphi_k)$ переводятся друг в друга отражением в плоскости σ_v или σ_d , проходящей через ось, или поворотом на 180° вокруг оси второго порядка C_2 , перпендикулярной к оси C_n , т. е. для всех групп C_{nv} , D_n , D_{nh} , D_{nd} принадлежат к одному классу. Число классов операций симметрии является

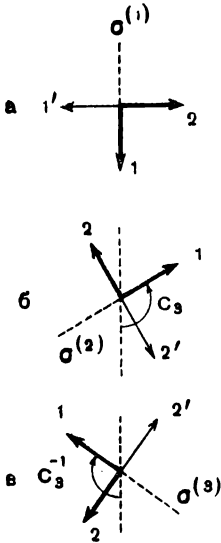


Рис. 58. Превращение одного отражения в другое поворотом: *а*—исходное положение, *б*—результат поворота C_3 , *в*—результат поворота C_3^{-1} .

одной из важнейших характеристик групп. Группа C_{3v} имеет три класса операций, группы D_{3h} и D_{3d} —по шести классов, группа D_{6h} —двенадцать классов. Для групп, рассмотренных ранее (см. табл. 3), каждая операция симметрии может переходить только сама в себя и число классов просто равно числу операций группы, т. е. её порядку.

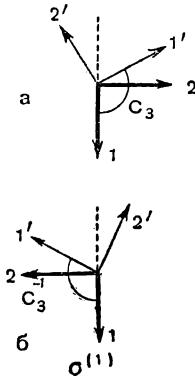


Рис. 59. Превращение поворота в обратный поворот отражением: *а*—исходное положение, *б*—результат отражения $\sigma_v^{(1)}$.

Данное нами деление операций симметрии на классы соответствует приведённому выше определению класса элементов группы (см. стр. 56). Рассмотрим конкретный пример группы C_{3v} , для которой закон сочетания операций даётся

таблицей (2.25). Эта группа, как мы видели выше, неабелева — не все её операции коммутируют друг с другом. В частности, результат поворота и отражения зависит от их порядка [см. (2.26) и (2.27)]. Легко получить связь типа (2.28) (преобразование подобия), например, для отражений. Так, замечая, что

$$\sigma^{(3)} = \sigma^{(2)} C_3 \tag{2.36}$$

и сравнивая это с (2.26), мы находим

$$C_3 \sigma^{(1)} = \sigma^{(2)} C_3, \tag{2.37}$$

откуда

$$\sigma^{(1)} = C_3 \sigma^{(2)} C_3^{-1}. \tag{2.38}$$

Аналогично получаем

$$\sigma^{(3)} = C_3 \sigma^{(1)} C_3^{-1}. \tag{2.39}$$

Из (2.38) и (2.39) следует, что $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ и $\sigma^{(3)}$ действительно принадлежат к одному классу.

Подобным же образом можно проверить разбивку операций симметрии по классам, приведённую в таблице 4, и в других случаях.

3. Группы, содержащие несколько осей симметрии порядка не ниже третьего

Эти группы могут быть трёх родов, соответствующих симметрии тетраэдра, октаэдра и икосаэдра (рис. 60). Беря совокупность осей симметрии, повороты вокруг которых переводят эти фигуры самих в себя, мы получаем группу тетраэдра T , группу октаэдра O и группу икосаэдра I . Добавление плоскостей симметрии даёт группы T_d , O_h и I_h (полные группы тетраэдра, октаэдра и икосаэдра), содержащие все элементы симметрии этих фигур¹⁾. Для молекул предста-

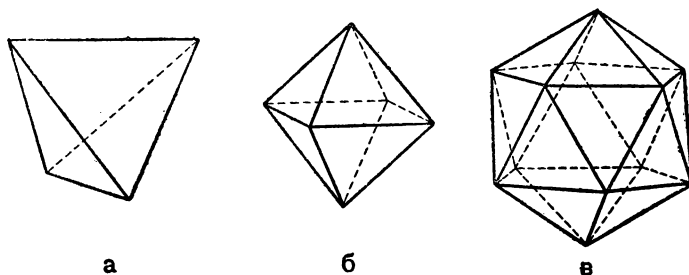


Рис. 60. Симметричные многогранники: *a* — тетраэдр, *б* — октаэдр, *в* — икосаэдр.

вляют практический интерес лишь группы T_d и O_h , к которым относятся молекулы типа XY_4 (например, метан CH_4) и типа XY_6 (например, шестифтористый уран UF_6), свойства симметрии которых удобно иллюстрировать, располагая атом X в центре куба, а атомы Y для тетраэдра в вершинах куба, для октаэдра — в центрах граней (рис. 61, *a* и *б*).

Основные данные для групп T_d и O_h приведены в таблице 5. Мы имеем для случая тетраэдра четыре поворотные оси третьего порядка, совпадающие со связями X—Y, которые для октаэдра становятся зеркально-поворотными осями шестого порядка, и три зеркально-поворотные оси четвёртого порядка, становящиеся для октаэдра поворотными осями того же порядка. Для тетраэдра шесть плоскостей симметрии проходят через две связи X—Y каждая, для октаэдра появляются ещё оси второго порядка, лежащие в этих плоскостях и перпендикулярные к осям четвёртого порядка. К одному

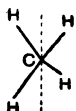
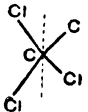
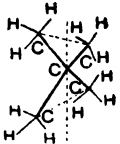
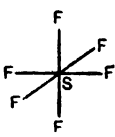
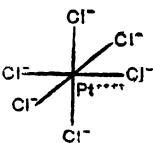
¹⁾ В случае группы T можно получить из неё, помимо группы T_d , группу T_h , добавляя к осям симметрии иным способом плоскости симметрии.

Группы тетраэдра

Обозначение	Наглядное изображение	Элементы симметрии
T_d		<p>Четыре эквивалентные оси третьего порядка $C_3^{(1)}$, $C_3^{(2)}$, $C_3^{(3)}$, $C_3^{(4)}$, три эквивалентные зеркально-поворотные оси четвёртого порядка $S_4^{(\xi)}$, $S_4^{(\eta)}$, $S_4^{(\zeta)}$, шесть эквивалентных плоскостей симметрии σ_{12}, σ_{13}, σ_{14}, σ_{23}, σ_{24}, σ_{34}</p>
O_h		<p>Четыре эквивалентные зеркально-поворотные оси шестого порядка $S_6^{(1)}$, $S_6^{(2)}$, $S_6^{(3)}$, $S_6^{(4)}$, три эквивалентные оси четвёртого порядка $C_4^{(\xi)}$, $C_4^{(\eta)}$, $C_4^{(\zeta)}$, шесть эквивалентных плоскостей σ_{12}, σ_{13}, σ_{14}, σ_{23}, σ_{24}, σ_{34}, три эквивалентные плоскости $\sigma^{(\xi)}$, $\sigma^{(\eta)}$, $\sigma^{(\zeta)}$</p> <p>Шесть эквивалентных осей второго порядка, перпендикулярных к осям ξ, η, ζ; $C_2^{(1,2)}$, $C_2^{(1,3)}$, $C_2^{(1,4)}$, $C_2^{(2,3)}$, $C_2^{(2,4)}$, $C_2^{(3,4)}$, центр симметрии i</p>

и октаэдра

Таблица 5

Классы операций симметрии	Число операций		Примеры молекул, принадлежащих к группе	
	класса	всего в группе	Название молекулы	Пространственная структура
1. Класс C_1 2. Класс поворотов вокруг осей C_3 : $C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{(4)}, (C_3^{(1)})^{-1}, (C_3^{(2)})^{-1}, (C_3^{(3)})^{-1}, (C_3^{(4)})^{-1}$ 3. Класс поворотов на 180° вокруг осей S_4 : $C_2^{(5)}, C_2^{(6)}, C_2^{(7)}$ 4. Класс поворотов на 90° вокруг осей S_4 с отражениями: $S_4^{(8)}, S_4^{(9)}, S_4^{(10)}, (S_4^{(8)})^{-1}, (S_4^{(9)})^{-1}, (S_4^{(10)})^{-1}$ 5. Класс отражений $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{14}, \sigma_{23}, \sigma_{24}, \sigma_{34}$	1 8 3 6 6	1 8 24 6 6	Метан CH_4 , Четырёххлористый углерод CCl_4 Тетраметилметан $C(CH_3)_4$	  
1. Класс C_1 2. Класс поворотов на 120° вокруг осей S_6 : $C_3^{(1)}, C_3^{(2)}, C_3^{(3)}, C_3^{(4)}, (C_3^{(1)})^{-1}, (C_3^{(2)})^{-1}, (C_3^{(3)})^{-1}, (C_3^{(4)})^{-1}$ 3. Класс поворотов на 60° вокруг осей S_6 с отражением $S_6^{(5)}, S_6^{(6)}, S_6^{(3)}, S_6^{(4)}, (S_6^{(5)})^{-1}, (S_6^{(6)})^{-1}, (S_6^{(3)})^{-1}, (S_6^{(4)})^{-1}$ 4. Класс отражений в центре i 5. Класс отражений в плоскости $\sigma^{(5)}, \sigma^{(6)}, \sigma^{(7)}$ 6. Класс поворотов на 180° вокруг осей C_4 : $C_2^{(8)}, C_2^{(9)}, C_2^{(10)}$ 7. Класс поворотов на 90° вокруг осей C_4 : $C_4^{(1)}, C_4^{(2)}, C_4^{(3)}, (C_4^{(1)})^{-1}, (C_4^{(2)})^{-1}, (C_4^{(3)})^{-1}$ 8. Класс поворотов на 90° вокруг осей C_4 с отражением $S_4^{(1)}, S_4^{(2)}, S_4^{(3)}, (S_4^{(1)})^{-1}, (S_4^{(2)})^{-1}, (S_4^{(3)})^{-1}, (S_4^{(1)})^{-1}, (S_4^{(2)})^{-1}, (S_4^{(3)})^{-1}$ 9. Класс поворотов на 180° вокруг осей C_2 : $C_2^{(1,2)}, C_2^{(1,3)}, C_2^{(1,4)}, C_2^{(2,3)}, C_2^{(2,4)}, C_2^{(3,4)}$ 10. Класс отражений в плоскостях σ : $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{14}, \sigma_{23}, \sigma_{24}, \sigma_{34}$	1 8 8 1 3 3 6 6 6 6	1 8 48 6 6 6 6 6	Шестифтористая сера SF_6 , Ион $PtCl_6^{-1}$	 

классу принадлежат все повороты вокруг эквивалентных осей на тот же угол, независимо от его знака, и все отражения в эквивалентных плоскостях. Число классов операций для групп T_d и O_h равно 5 и 10, общее число операций 24 и 48 соответственно.

Таблицы 3, 4 и 5 содержат достаточно полную классификацию групп симметрии, осуществляющихся для нормальных конфигураций молекул. Все молекулы, колебания которых рассматриваются в данной

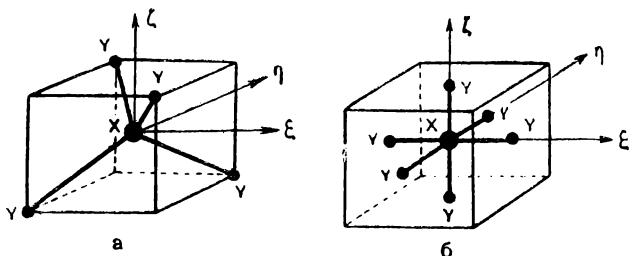


Рис. 61. Симметрия молекул XY_4 и XY_6 : а — молекула XY_4 , б — молекула XY_6 .

книге, относятся к этим группам симметрии. Для групп, не вошедших в эти таблицы, например групп D_{4h} и D_{6h} , к которым могут относиться некоторые молекулы (циклобутан C_4H_8 и циклопентан C_5H_{10}), легко составить аналогичные таблицы.

Классификация эквивалентных расстояний и углов

Принадлежность равновесной конфигурации молекулы к определённой группе симметрии определяется, как уже указывалось выше, наличием соответствующих элементов симметрии. Примеры отнесения молекул к различным группам симметрии приведены в таблицах 3—5. Существенно, что молекулы различной формы и молекулы, состоящие из различного числа атомов, могут принадлежать к той же группе симметрии. Например, симметрией C_{3v} обладают молекула аммиака NH_3 , молекула хлороформа $CHCl_3$ и молекула изобутана $CH(CH_3)_3$ (см. табл. 4); все эти молекулы имеют ось симметрии третьего порядка и три проходящие через неё плоскости симметрии, однако различаются и по форме и по числу атомов (рис. 62).

Для каждой группы симметрии можно указать возможные виды эквивалентных расстояний и углов. Молекулы, относящиеся к данной группе, могут содержать различные комбинации разных родов эквивалентных расстояний и углов. Например, для молекулы NH_3 (рис. 62, а) мы имеем два рода эквивалентных параметров — три эквивалентных расстояния $N-H$ и три эквивалентных угла $H-N-H$ (см. стр. 51), для молекулы $CHCl_3$ (рис. 62, б) получается уже четыре рода эквивалентных параметров — три расстояния $C-Cl$, три угла $Cl-C-Cl$,

три угла H—C—Cl и одно расстояние C—H , наконец, для молекулы изобутана число родов эквивалентных параметров ещё больше (как легко подсчитать, оно равно одиннадцати).

Важное значение имеет число эквивалентных расстояний и углов данного рода. Оно определяется собственной симметрией этих величин. Расстояния и углы каждого рода характеризуются их расположением относительно элементов симметрии — центра симметрии, осей симметрии

и плоскостей симметрии. Например, расстояния могут лежать в плоскостях симметрии (расстояние N—H в NH_3) или же на оси симметрии (C—H в CHCl_3). Собственная симметрия определяется совокупностью операций, переводящих одну из эквивалентных величин саму в себя.

Например, для молекулы NH_3 расстояние $\text{N—H}^{(i)}$ переходит само в себя (а не в другие расстояния) только при отражении в плоскости $\sigma^{(i)}$, через него проходящей, а также при тождественной операции C_1 . Собственная симметрия в данном случае есть симметрия группы C_{3v} , состоящей из операций C_1 и σ . Если порядок группы равен r , а число операций, переводящих данную эквивалентную величину

саму в себя (а не в другие эквивалентные величины), равно r_x , то число r_1 эквивалентных величин данного рода равно

$$r_1 = \frac{r}{r_x} \quad (2.40)$$

Для связей N—H молекулы NH_3 , принадлежащей к группе C_{3v} шестого порядка ($r = 6$), $r_x = 2$, откуда $r_{\text{N—H}} = \frac{6}{2} = 3$, мы имеем три эквивалентных расстояния $\text{N—H}^{(1)}$, $\text{N—H}^{(2)}$ и $\text{N—H}^{(3)}$.

Можно классифицировать все виды эквивалентных расстояний и углов по их расположению в пространстве по отношению к элементам симметрии равновесной конфигурации следующим образом:

1. Расстояния и углы, не лежащие на элементах симметрии и поэтому переходящие при любых операциях группы (кроме тожде-

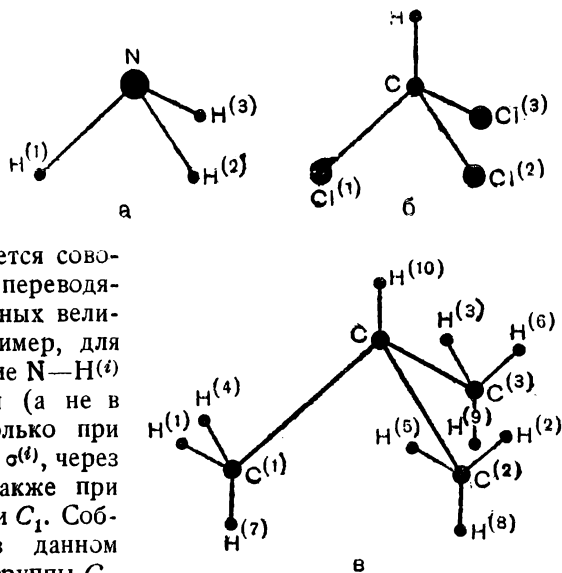


Рис. 62. Молекулы, обладающие симметрией C_{3v} : а — молекула NH_3 , б — молекула CHCl_3 , в — молекула $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$.

ственной C_1) в другие эквивалентные им расстояния и углы. Число эквивалентных величин каждого такого рода равно числу возможных операций симметрии, т. е. порядку группы r . Мы имеем $r_x = 1$ и, следовательно,

$$r_1 = \frac{r}{1} = r. \quad (2.41)$$

Примером могут служить связи $C-H^{(i)}$ ($i = 1, 2, \dots, 6$) для молекулы изобутана (рис. 62, в), имеющей, как мы видели, симметрию C_{3v} ; они не лежат ни на оси симметрии C_3 , ни в плоскостях симметрии $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$, $\sigma^{(3)}$ (см. табл. 4).

Каждая операция, кроме тождественной, переставляет местами все эквивалентные величины данного типа. Из заданной эквивалентной величины применением всех операций получаются все r эквивалентных величин.

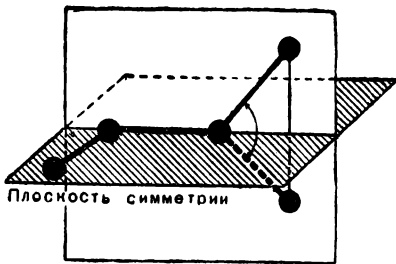


Рис. 63. Угол, лежащий в плоскости, перпендикулярной к плоскости симметрии.

В частном случае изобутана C_1 переводит связь $C-H^{(1)}$ саму в себя, C_3 переводит в $C-H^{(2)}$, C_3^{-1} переводит в $C-H^{(3)}$, $\sigma^{(1)}$ переводит в $C-H^{(4)}$, $\sigma^{(3)}$ в $C-H^{(6)}$ и $\sigma^{(2)}$ переводит в $C-H^{(5)}$.

2. Расстояния и углы, лежащие в плоскостях симметрии (а также углы, лежащие в перпендикулярных плоскостях, при условии, что их биссектрисы лежат в плоскости симметрии, как это показано на рис. 63). Такие расстояния и углы при отражении в соответствующей плоскости переходят сами в себя. Их собственная симметрия есть C_s (как в примере связи $N-H$ в молекуле NH_3), поэтому

$$r_1 = \frac{r}{r_x} = \frac{r}{2}. \quad (2.42)$$

Следовательно, число таких величин вдвое меньше, чем порядок группы. Для молекулы этилена C_2H_4 (рис. 64), обладающей симметрией D_{2h} (V_h) ($r = 8$, см. табл. 3), к этому роду величин относятся четыре связи $C-H$, лежащие в плоскости молекулы, и четыре угла $H-C-C$, лежащие в той же плоскости. Для молекулы NH_3 к этому роду величин, помимо трёх связей $N-H$ относятся и три угла $H-N-H$, плоскости которых перпендикулярны плоскостям, проходящим через ось (рис. 62).

3. Расстояния, лежащие на оси симметрии. При повороте на любой угол вокруг оси такое расстояние переходит само в себя. Собствен-

ная симметрия есть C_n , $r_x = n$ (n поворотов вокруг C_n переводят расстояние само в себя), поэтому

$$r_1 = \frac{r}{r_x} = \frac{r}{n}. \quad (2.43)$$

Следовательно, число таких расстояний в n раз меньше порядка группы. Когда через ось проходят плоскости симметрии, собственная симметрия расстояния, лежащего на оси, будет C_{nv} , $r_x = 2n$ и

$$r_1 = \frac{r}{r_x} = \frac{r}{2n}, \quad (2.44)$$

т. е. число эквивалентных расстояний будет в $2n$ раз меньше порядка группы. Для тетраэдрической молекулы CH_4 такими расстояниями являются четыре расстояния C—H; они совпадают с осями симметрии третьего порядка C_3 (см. табл. 5) и обладают собственной симметрией C_{3v} . В данном случае

$$r_x = 2n = 6,$$

$$r_1 = \frac{r}{r_x} = \frac{24}{6} = 4.$$

Для осей чётного порядка переходят сами в себя при поворотах на 180° , т. е. при операции C_2 , также углы, для которых ось симметрии является биссектрисой. Их собственная симметрия есть C_2 , т. е. $r_x = 2$ и

$$r_1 = \frac{r}{r_x} = \frac{r}{2}. \quad (2.45)$$

Если такой угол одновременно лежит в плоскости симметрии, проходящей через ось симметрии, являющуюся биссектрисой, то собственная симметрия будет C_{2v} , $r_x = 4$ и

$$r_1 = \frac{r}{r_x} = \frac{r}{4}. \quad (2.46)$$

Именно это и имеет место для шести углов H—C—H в молекуле CH_4 . В данном случае

$$r_1 = \frac{r}{4} = \frac{24}{4} = 6.$$

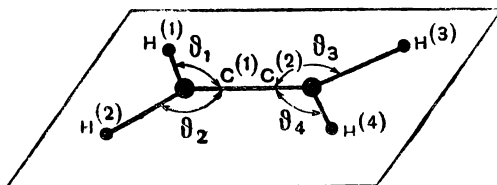


Рис. 64. Эквивалентные величины с собственной симметрией для молекулы этилена.

4. Расстояние, лежащее на выделенной оси и середина которого совпадает с центром симметрии или лежит в плоскости σ_h , перпендикулярной оси. Такое расстояние при всех операциях симметрии переходит само в себя. Его собственная симметрия есть симметрия группы ($r_\sigma = r$) и

$$r_1 = \frac{r}{r_\sigma} = 1. \quad (2.47)$$

Примером может служить расстояние С—С в молекуле C_2H_4 (рис. 64) и в молекуле C_2H_6 (рис. 57).

ГЛАВА 3

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ¹⁾

Введение естественных колебательных координат

Рациональное введение колебательных координат имеет важнейшее значение для решения задачи о колебаниях молекул. Колебательные координаты должны вводиться в соответствии с физическими представлениями о строении молекул.

Естественными колебательными координатами являются изменения q_i равновесных расстояний s_i между атомами и изменения γ_{ik} равновесных углов ϑ_{ik} (углов между направлениями i и k). Заданием n независимых координат q и γ -изменений расстояний и углов (где n — число внутренних степеней свободы молекулы, равное $3N - 6$ для нелинейной молекулы и $3N - 5$ для линейной молекулы, см. стр. 43) полностью определяется изменение конфигурации молекулы при колебаниях. Существенно, что естественные колебательные координаты являются относительными — они не зависят от положения и ориентации молекулы как целого.

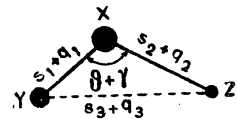


Рис. 65. Выбор колебательных координат для нелинейной трёхатомной молекулы XYZ.

Возможен различный выбор независимых естественных координат, соответствующих различному возможному выбору исходных параметров s и ϑ , которые характеризуют равновесную конфигурацию. Например, для нелинейной трёхатомной молекулы типа XYZ (рис. 65) выбору расстояний $X - Y$ (s_1), $X - Z$ (s_2) и угла $Y - X - Z$ (ϑ) (в качестве независимых параметров равновесной конфигурации) соответствует выбор изменений q_1 и q_2 расстояний s_1 и s_2 и изменения γ угла ϑ в качестве естественных координат. Выбору параметров $X - Y$ (s_1), $X - Z$ (s_2) и $Y - Z$ (s_3) соответствует выбор в качестве естественных координат изменений q_1 , q_2 и q_3 расстояний s_1 , s_2 и s_3 .

Для очень большого числа химических соединений рационально выбирать независимые колебательные координаты, исходя из валент-

¹⁾ М. А. Ельяшевич, ДАН 28, 605 (1940); ЖФХ 15, 847 (1941); Изв. АН, сер. физ. №5, 165 (1941).

ных связей как основных структурных элементов молекулы. Тогда в качестве координат берутся изменения q длин связей, т. е. изменения расстояний между атомами, связанными химически, и изменения γ валентных углов между связями. В подобных координатах потенциальная энергия малых колебаний для случая модели валентных сил будет содержать только диагональные члены, т. е. квадраты отдельных координат q и γ , но не произведения разных координат. Поэтому такие координаты мы будем называть *валентно-силовыми*.

Для случая, когда имеются сильные взаимодействия атомов, не соединённых валентными связями друг с другом, может являться целесообразным выбор в качестве независимых координат изменений расстояний между такими атомами. Можно вообще выбрать за независимые координаты только изменения расстояний между атомами (но не изменения углов) — *центрально-силовые координаты*, соответствующие модели центральных сил, когда потенциальная энергия содержит только квадраты независимых изменений отдельных расстояний.

Для молекулы XYZ валентно-силовыми координатами являются величины q_1 , q_2 , γ , введённые выше. Потенциальная энергия для малых колебаний в общем виде будет

$$V = \frac{1}{2} K_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} K_{\gamma} \gamma^2 + h q_1 q_2 + a_1 q_1 \gamma + a_2 q_2 \gamma. \quad (3.1)$$

Модель валентных сил получается, если пренебречь членами «взаимодействия» и ограничиться лишь чисто квадратичными членами¹⁾.

$$V = \frac{1}{2} K_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} K_{\gamma} \gamma^2. \quad (3.2)$$

Здесь K_{q_1} и K_{q_2} определяют квазиупругие силы, возникающие при изменении равновесных длин связей s_1 и s_2 , K_{γ} — квазиупругую силу, возникающую при изменении равновесного угла ϑ .

Центрально-силовыми координатами в данном случае являются величины q_1 , q_2 и q_3 , т. е. изменения трёх расстояний, два из которых представляют длины связей X—Y и X—Z, а третье есть расстояние между атомами Y и Z, не соединёнными валентной связью. Потенциальная энергия в этих координатах примет вид

$$V = \frac{1}{2} K'_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} K'_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} K'_{q_3} q_3^2 + h' q_1 q_2 + h'_1 q_1 q_3 + h'_2 q_2 q_3, \quad (3.3)$$

и для модели центральных сил получим

$$V = \frac{1}{2} K'_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} K'_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} K'_{q_3} q_3^2. \quad (3.4)$$

¹⁾ Это модель чисто валентных сил. В настоящее время моделью валентных сил часто называют модель, для которой учитываются и некоторые основные взаимодействия при применении валентно-силовых координат.

В выражениях (3.2) и (3.4) мы пренебрегаем различными членами в полном выражении для потенциальной энергии малых колебаний, которое даётся эквивалентными формулами (3.1) и (3.3)¹⁾.

Выгодность применения тех или иных координат — валентно-силовых или центрально-силовых — определяется тем, в каких именно координатах получаются возможно малые «взаимодействия координат», т. е. возможно малые недиагональные члены, содержащие произведения разных координат. Для молекулы воды H_2O , например, такими координатами являются валентно-силовые. Следует подчеркнуть, что речь идёт о выборе лучшего нулевого приближения. Если учитывать все силовые постоянные, то окончательный результат точного решения задачи не зависит от того, применять ли валентно-силовые или центрально-силовые координаты, т. е. в случае трёхатомной молекулы от того, исходить ли из выражения (3.1) или выражения (3.3); от удачного выбора координат (следовательно, от выбора соответствующего нулевого приближения) зависит простота хода решения задачи о колебаниях данной молекулы, а это практически весьма существенно, особенно если учесть, что обычно приходится задачу решать приближённо.

Мы в дальнейшем вернёмся к вопросу о роли величины взаимодействия при расчётах колебаний и к вопросу о применимости различных силовых моделей для реальных молекул (см. гл. 15), т. е. к вопросу о том, насколько хорошим является нулевое приближение. Отметим ещё, что помимо валентно-силовых и центрально-силовых координат можно применять и смешанные естественные координаты, когда наряду с изменениями длин валентных связей вводятся изменения некоторых других длин (расстояний между атомами, не соединёнными валентными связями) и изменения некоторых валентных углов.

Для простейших неплоских молекул для полной характеристики колебаний достаточно задать изменения q расстояний соседних атомов и изменения γ углов типа $Y-X-Z$ (образованных атомами X и соседними с ними атомами Y и Z). То же относится и к колебаниям любых плоских молекул, происходящим в плоскости молекулы (к плоским колебаниям). Для более сложных неплоских молекул и для неплоских колебаний плоских молекул уже недостаточно координат q и γ , определяющих изменения расположения соседних атомов. В этих случаях необходимо вводить и естественные координаты других типов. Иногда в сложных молекулах отдельные части молекулы могут поворачиваться относительно друг друга, например, две группы CH_3

¹⁾ Переход от (3.3) к (3.1) можно произвести, применяя соотношение

$$(s_3 + q_3)^2 = (s_1 + q_1)^2 + (s_2 + q_2)^2 - 2(s_1 + q_1)(s_2 + q_2)\cos(\vartheta + \gamma), \quad (3.5)$$

которое приближённо даёт, если пренебречь квадратами малых величин q и γ ,

$$q_3 = \frac{1}{s_3} [(s_1 - s_2 \cos \vartheta) \cdot q_1 + (s_2 - s_1 \cos \vartheta) \cdot q_2 + s_1 s_2 \sin \vartheta \cdot \gamma]. \quad (3.6)$$

Подстановка (3.6) в (3.3) и сравнение результата с выражением (3.1) даёт соотношения между силовыми постоянными для валентно-силовых и центрально-силовых координат (обозначенными без штриха и со штрихом соответственно).

в молекуле этана могут поворачиваться вокруг направления С—С (см. рис. 57). Подобные повороты можно описать, задавая изменения χ углов, определяющих взаимное расположение частей молекулы. В случае, изображённом на

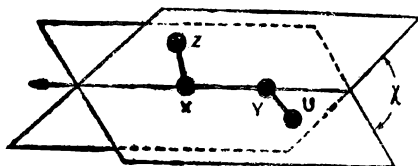


Рис. 66. Введение угла χ .

рис. 66 (связь X—Y определяет выделенную ось, связи X—Z и Z—U — две плоскости, проходящие через эту ось), мы вводим изменение χ_{ZU} равновесного угла между этими плоскостями. Для плоских молекул, содержащих по крайней мере три связи, лежащие в одной плоскости (рис. 67), для характеристики неплоских колебаний, т. е. колебаний, при которых некоторые атомы выходят

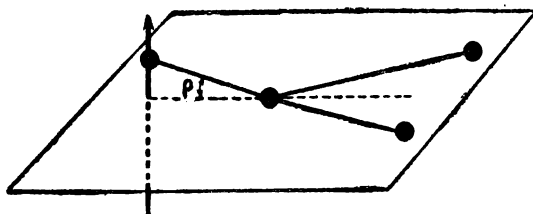


Рис. 67. Введение угла ρ .

из плоскости, можно ввести углы ρ поворота одних связей по отношению к плоскостям, определяемым парами других связей. В выборе независимых координат χ и ρ имеется, как и в случае координат q и γ , опреде-

лённый произвол. Например, для молекулы этана (рис. 68), имеющей одну степень свободы, связанную с относительным поворотом групп CH_3 вокруг оси С—С, в качестве координаты можно выбрать изменение любого угла



Рис. 68. Различный выбор углов χ для этана.

жду плоскостями, проходящими через связь С—С и связи С—Н, например, ввести одну из координат χ_{15} , χ_{16} , χ_{26} и т. д. или линейную комбинацию этих координат. От этого выбора будет, разумеется, зависеть вид потенциальной энергии.

Классификация колебаний молекул

С вопросом о введении естественных колебательных координат тесно связан вопрос о классификации колебаний молекул. Вообще говоря, при каждом колебании молекулы, происходящем с определённой частотой, изменяются все колебательные координаты ¹⁾. Однако

¹⁾ Для симметричных молекул все координаты определённого типа симметрии (см. стр. 114).

можно классифицировать колебания в соответствии с тем, какие именно координаты преимущественно изменяются при колебаниях различной частоты. При рациональном выборе колебательных координат получается классификация колебаний, правильно отражающая их действительный характер. Обычное разделение колебаний на валентные и деформационные¹⁾ соответствует введению валентно-силовых координат. Валентные колебания состоят в изменении длин связей с определёнными частотами, т. е. в изменении координат q , деформационные колебания состоят в изменении величин углов, т. е. в изменении координат γ . При действительных колебаниях обычно изменяются одновременно и длины связей и величины углов, и поэтому они не являются ни чисто валентными, ни чисто деформационными и могут быть классифицированы, как валентные или как деформационные, лишь с известной степенью приближения, различной в различных случаях. Возможность такой приближённой классификации связана с преимущественным изменением в одних случаях координат q , в других случаях координат γ .

Деформационные колебания для органических молекул, содержащих группы типа >CH_2 , $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $-\text{NH}_2$ и т. д., можно ещё подразделить на два рода: внутренние деформационные колебания и внешние деформационные колебания; при первых изменяются углы между связями внутри группы (внутренние углы, например, углы $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ в группе $-\text{CH}_3$), 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, см. рис. 64).

При более детальной классификации колебаний сложных молекул следует различать валентные колебания связей различного рода и деформационные колебания углов различного рода. Например, для органических молекул возможные валентные колебания простых связей $\text{C}-\text{C}$, двойных связей $\text{C}=\text{C}$, связей $\text{C}-\text{H}$, связей $\text{C}-\text{F}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{J}$ в галоидозамещённых молекулах, деформационные колебания углов $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, углов $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ и т. д. В наиболее благоприятном случае индивидуальной связи (или углу) соответствует характеристическая частота такого колебания, при котором изменяется длина этой связи или величина соответствующего угла. Следует отметить, что частота в ряде случаев может являться вполне характеристической, т. е. всегда появляться при наличии данной связи в молекуле и сохранять своё значение в разных соединениях, и, вместе с тем, изменению данной координаты q_i (i — номер данной связи) или γ_{ik} (i и k — номера связей, образующих данный угол)

¹⁾ R. Меске, ZS. f. Phys. 104, 291 (1937); Handb. u. Jahrb. d. Chem. Phys. 9, 391 (1934).

в качестве основной координаты будут сопутствовать значительные изменения и некоторых других координат; таким образом, для характеристичности может быть достаточно преимущественного изменения рассматриваемой координаты q_k или γ_{ik} при одновременном изменении и других координат. Например, при валентных колебаниях определённых связей часто сильно изменяются и прилегающие к этим связям углы (см., например, стр. 357).

При наличии в молекуле ряда связей данного рода, например, простых связей С—С, образующих углеродную цепочку, во многих случаях можно выделить частоты колебаний, соответствующих одновременному изменению этих координат, как основных, т. е. выделить частоты колебаний, при которых преимущественно изменяются координаты одного рода. Это будут характеристические колебания совокупности связей или углов одного рода (пример — валентные колебания углеродной цепочки). Число подобных колебаний равно числу координат данного рода ¹⁾.

Произведём теперь подсчёт числа колебаний различных типов в общем случае N -атомной молекулы и в некоторых конкретных случаях. Число колебаний каждого типа определяется числом независимых естественных координат данного типа. Разумеется, реальность этой классификации, реальность разделения колебаний на более широкие или более узкие типы и подтипы будет зависеть от степени характеристичности колебаний определённых типов и подтипов. В одних случаях следует ограничиваться лишь самой общей классификацией, в других — классификация может быть весьма детальной.

В общем случае N -атомной разветвлённой 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 ²⁾. Например, для пятиатомной молекулы мы имеем $5-1=4$ валентных колебания и $2 \cdot 5 - 5 = 5$ деформационных колебаний.

Для частного случая такой пятиатомной молекулы, которая состоит из центрального атома, связанного с четырьмя другими атомами, как молекула XY_4 типа метана (рис. 69), валентно-силовыми координатами являются четыре изменения q_1, q_2, q_3, q_4 длин связей и шесть изменений $\gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{14}, \gamma_{23}, \gamma_{24}, \gamma_{34}$ валентных углов. Первым соответствуют четыре валентных колебания, последним — пять деформационных колебаний. Угловые координаты в этом случае не являются все

¹⁾ При наличии симметрии частоты некоторых колебаний могут совпадать и тогда число различных характеристических частот будет меньше.

²⁾ Для более сложных молекул в общее число угловых координат входят и координаты χ , характеризующие повороты вокруг связей, соединяющих части молекулы, а для плоских молекул — координаты ρ , характеризующие неплоские колебания (см. выше, стр. 90).

независимыми—между шестью величинами γ будет иметься одно соотношение. При расчёте колебаний, вообще говоря, не рационально с самого начала принимать во внимание дополнительные соотношения и исключать лишние координаты. Гораздо удобнее сперва вводить такие «лишние» координаты и учитывать дополнительные условия на более поздних стадиях расчёта. Подобное положение мы имеем для всех органических молекул, содержащих четырёхвалентные атомы углерода, образующие простые связи. Четыре простые связи, исходящие из данного атома углерода, образуют друг с другом шесть углов с вершинами в этом атоме, и изменения этих шести углов связаны между собой одним дополнительным соотношением, совершенно так же, как для молекулы типа XY_4 . Для простейшего случая (к которому как раз и относится молекула XY_4), когда все четыре связи атома углерода одинаковы, углы между связями точно тетраэдрические; дополнительное соотношение между шестью угловыми координатами будет, как легко показать (см. ниже, стр. 101),

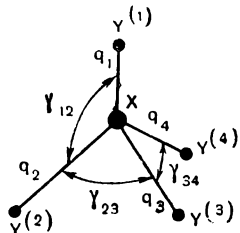


Рис. 69. Естественные валентно-силовые координаты для молекулы типа XY_4 .

$$\sum_{(i < k)} \gamma_{ik} = \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{14} + \gamma_{23} + \gamma_{24} + \gamma_{34} = 0, \quad (3.7)$$

т. е. сумма изменений всех шести тетраэдрических углов с вершинами в атоме углерода равна нулю. Условие (3.7) легко учесть на любой стадии расчёта.

Для иллюстрации способов подсчёта числа колебаний разного рода для конкретных типов молекул мы рассмотрим частный случай нормальных предельных углеводородов C_nH_{2n+2} , имеющих строение



следовательно, содержащих по $n - 2$ группы CH_2 и по две группы CH_3 . На рис. 70 показана пространственная структура этих молекул, а в таблице 6 приведено число колебаний различного рода и соответствующие естественные координаты. Изменения длин связей C—C обозначены через Q , изменения длин связей C—H через q , изменения углов H—C—H, C—C—H и C—C—C через α , β и γ соответственно, наконец, повороты вокруг связи C—C через χ . Связи C—C обозначены буквами a, b, c, \dots , связи C—H нумеруются от 1 до $2n + 2$. Для угловых координат имеют место дополнительные условия:

для группы CH_3 типа

$$\beta_{a1} + \beta_{a2} + \beta_{a3} + \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0, \quad (3.8)$$

Число колебаний различного рода для нормальных предельных углеводов

Род колебаний	Обозначение	Число колебаний	Естественные координаты
Валентные колебания углеродной цепи	ν_{CC}	$n - 1$	Q_a, Q_b, Q_c, \dots
Валентные колебания связи C—H в группах CH_2 и CH_3	ν_{CH}	По 3 колебания в группах CH_3 , всего $3 \cdot 2 = 6$ колебаний	q_1, q_2, q_3 $q_{2n}, q_{2n+1}, q_{2n+2}$
		По 2 колебания в группах CH_2 , всего $2(n-2) = 2n-4$ колебаний	$q_4, q_5, q_6, q_7, \dots, q_{2n-2}, q_{2n-1}$
Внутренние деформационные колебания в группах CH_2 и CH_3	δ_{CH}	По 3 колебания в группах CH_3 , всего $3 \cdot 2 = 6$ колебаний	$\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{23};$ $\alpha_{2n}, \alpha_{2n+1}, \alpha_{2n}, \alpha_{2n+2},$ $\alpha_{2n+1}, \alpha_{2n+2}$
		По 1 колебанию в группах CH_2 , всего $1 \cdot (n-2) = n-2$ колебаний	$\alpha_{45}, \alpha_{67}, \dots, \alpha_{2n-2}, \alpha_{2n-1}$
Внешние деформационные колебания групп CH_2 и CH_3	δ'_{CH}	По 2 колебания групп CH_3 , всего $2 \cdot 2 = 4$ колебания	$\beta_{a1}, \beta_{a2}, \beta_{a3}$ (1 дополнит. условие) $\beta_k, \beta_{2n}, \beta_k, \beta_{2n+1}, \beta_k, \beta_{2n+2}$ (1 дополнит. условие)
		По 3 колебания групп CH_2 , всего $3 \cdot (n-2) = 3n-6$ колебаний	$\beta_{a4}, \beta_{a5}, \beta_{b4}, \beta_{b5}$ (1 дополнит. условие) $\beta_{b6}, \beta_{b7}, \beta_{c6}, \beta_{c7}$ (1 дополнит. условие)
Деформационные колебания углеродной цепи	δ_{CC}	$n - 2$	$\gamma_{ab}, \gamma_{bc}, \gamma_{cd}, \dots$
Вращательные колебания вокруг связей C—C	χ	$n - 1$	χ_a, χ_b, \dots

для групп CH_2 типа

$$\gamma_{ab} + \beta_{a4} + \beta_{a5} + \beta_{b4} + \beta_{b5} + \alpha_{45} = 0. \quad (3.9)$$

Эти условия учтены при подсчёте числа внешних деформационных колебаний, соответственно этому при расчётах исключается одна из координат β ¹⁾.

Общее число колебаний равно $3N - 6 = 3(3n + 2) - 6 = 9n$, где n — число атомов углерода.

Аналогичный подсчёт нетрудно произвести и для предельных углеводородов с разветвлённой цепью. При этом каждая группа CH_3 по-прежнему вносит три валентных колебания ν_{CH} , три внутренних де-

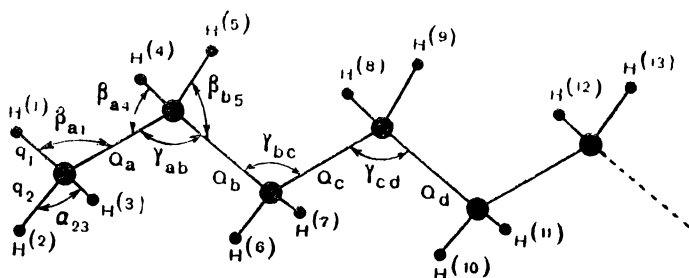


Рис. 70. Структура молекул нормальных парафинов.

формационных колебания δ_{CH} и два внешних деформационных колебания δ'_{CH} , каждая группа CH_2 — два колебания ν_{CH} , одно колебание δ_{CH} и три колебания δ'_{CH} , наконец, для групп CH получается одно колебание ν_{CH} и два колебания δ'_{CH} . Число валентных колебаний углеродной цепи, так же как и для неразветвлённых углеводородов, равно $n - 1$ и число вращательных колебаний — тоже $n - 1$. Число деформационных колебаний углеродной цепи увеличивается за счёт уменьшения полного числа колебаний δ_{CH} и δ'_{CH} во всех группах CH_3, CH_2 и CH . Группа CH_3 имеет пять деформационных колебаний, группа CH_2 — четыре и группа CH — два. Общее число колебаний δ_{CH} и δ'_{CH} для нормального пентана будет 22 (две группы CH_3 и три группы CH_2), для изопентана — 21 (три группы CH_3 , одна группа CH_2 и одна группа CH), для тетраметилметана — 20 (четыре группы CH_3); соответственно этому число деформационных колебаний углеродной цепи равно 3 для пентана, 4 для изопентана и 5 для тетраметилметана (рис. 71).

Для циклических молекул при заданном числе атомов N число связей увеличивается по сравнению с нециклическими на одну для

¹⁾ Как показывают конкретные расчёты (см. гл. 11), целесообразно исключить именно координату β , а не α или γ .

каждого кольца, следовательно, равно $N-1+m$, где m —число колец. Число соответствующих координат q будет также равно $N-1+m$, однако из них попережнему будет лишь $N-1$ независимых. Число угловых координат увеличивается на $2m$ за счёт появления двух новых координат для каждого кольца (для незамкнутой цепи из n атомов мы имеем $n-2$ углов между связями, для замкнутого кольца—

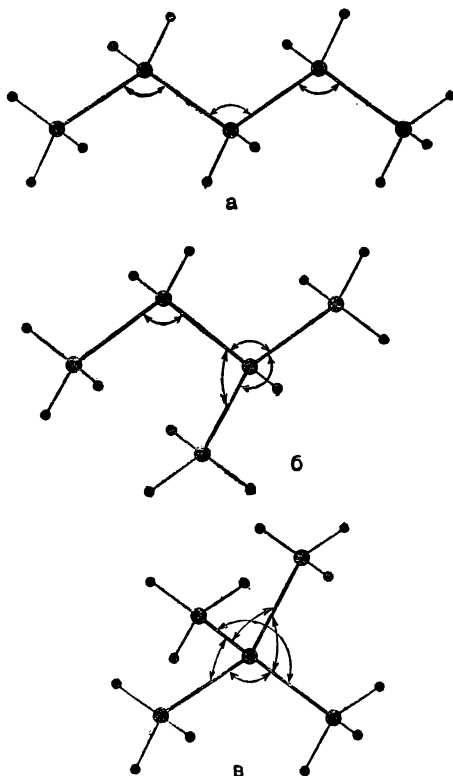


Рис. 71. Изомеры пентана: *a* — *n*-пентан, *b* — изопентан, *v* — тетраметилметан.

n углов). Таким образом, для каждого кольца мы получаем по три новых координаты и соответственно по три новых дополнительных условия. В таблице 7 в качестве примера для циклической молекулы с плоским кольцом произведён подсчёт числа колебаний и приведены естественные координаты для бензола C_6H_6 (рис. 72), содержащего шесть групп СН (симметрия D_{6h}) и имеющего $12 \cdot 3 - 6 = 30$ колебательных степеней свободы. Мы имеем три дополнительных условия для плоских колебаний ν_{CS} и γ_{CS} бензольного кольца и три дополнительных условия для неплоских колебаний ρ_{CS} этого кольца.

Условия для плоских колебаний имеют вид (см. ниже, стр. 103)

$$\left(Q_a + \frac{1}{2} Q_b + \frac{1}{2} Q_f - Q_d - \frac{1}{2} Q_e - \frac{1}{2} Q_c\right) + \frac{\sqrt{3}}{2} s (\gamma_{ab} + \gamma_{fa} - \gamma_{cd} - \gamma_{de}) = 0, \quad (3.10)$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2} (Q_b + Q_c - Q_e - Q_f) + s \left(\gamma_{bc} + \frac{1}{2} \gamma_{ab} + \frac{1}{2} \gamma_{cd} - \gamma_{ef} - \frac{1}{2} \gamma_{de} - \frac{1}{2} \gamma_{fa}\right) = 0, \quad (3.11)$$

$$\gamma_{ab} + \gamma_{bc} + \gamma_{cd} + \gamma_{de} + \gamma_{ef} + \gamma_{fa} = 0; \quad (3.12)$$

здесь $Q_a, Q_b, Q_c, Q_d, Q_e, Q_f$ — изменения длин связей C—C,

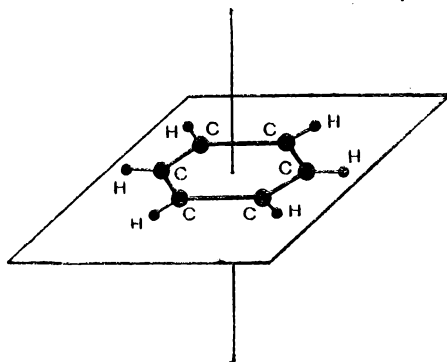


Рис. 72. Молекула бензола C_6H_6 .

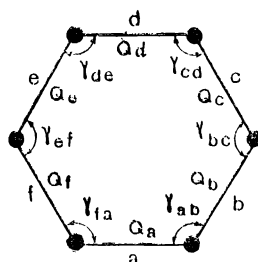


Рис. 73. Обозначения связей и колебательных координат для бензола.

$\gamma_{ab}, \gamma_{bc}, \gamma_{cd}, \gamma_{de}, \gamma_{ef}, \gamma_{fa}$ — изменения углов между этими связями. Связи обозначены буквами a, b, c, d, e, f (рис. 73). Легко видеть, что противоположные связи и углы входят симметричным образом в формулы (3.10) и (3.11). Тогда как соотношение (3.12) содержит лишь изменения углов, в соотношения (3.10) и (3.11) входят и изменения углов и изменения длин связей.

Другим примером подсчёта числа колебаний для циклических соединений является подсчёт для молекулы циклогексана, содержащей шесть групп CH_2 и имеющей $3 \cdot 18 - 6 = 48$ степеней свободы (табл. 8). Пространственная структура этой молекулы, обладающей симметрией D_{3d} ,

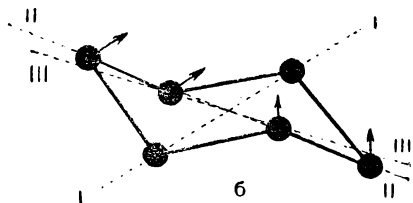
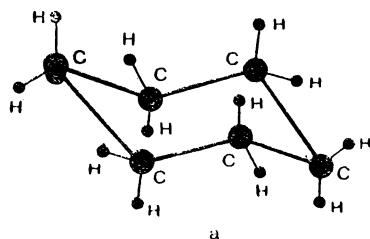


Рис. 74. Молекула циклогексана C_6H_{12} .

показана на рис. 74,а. Число независимых деформационных колебаний для углеродного кольца равно числу таких колебаний для незамкнутой цепочки из пяти звеньев (так как замыкание шестого звена

Таблица 7

Число колебаний различного рода для бензола C_6H_6

Род колебаний	Обозначение	Число колебаний	Естественные координаты
Валентные колебания углеродного кольца	γ_{CC}	5	$Q_a, Q_b, Q_c, Q_d, Q_e, Q_f$ (1 дополнительное условие ¹⁾)
Валентные колебания связей С—Н	γ_{CH}	6	$q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$
Деформационные колебания углов С—С—Н	δ_{CH}	6	β_{a1}, β_{b1} (1 дополнит. условие) β_{b2}, β_{c2} (1 дополнит. условие) β_{fc}, β_{ac} (1 дополнит. условие)
Деформационные колебания углеродного кольца	γ_{CC}	4	$\gamma_{ab}, \gamma_{bc}, \gamma_{cd}, \gamma_{de}, \gamma_{ef}, \gamma_{fa}$ (2 дополнит. условия ¹⁾)
Неплоские колебания связей С—Н	ρ_{CH}	6	$\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4, \rho_5, \rho_6$
Неплоские колебания связей С—С	ρ_{CC}	3	$\rho_a, \rho_b, \rho_c, \rho_d, \rho_e, \rho_f$ (3 дополнительных условия)

не изменяет числа степеней свободы), а именно, семи²⁾. В качестве координат, помимо шести изменений $\gamma_{ab}, \gamma_{bc}, \dots$ углов между соседними связями, можно ввести углы поворота $\gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$ вокруг трёх осей I, II, III (рис. 74,б); мы получаем девять угловых координат, которые должны быть подчинены двум дополнительным условиям.

¹⁾ Всего три условия для величин Q и γ [(3.10) — (3.12)].

²⁾ Для цепочки из двух звеньев имеем одно деформационное колебание, добавление каждого следующего звена приводит к появлению двух новых угловых степеней свободы, следовательно, двух деформационных колебаний. Для цепочки из k звеньев получаем $2k - 3$ деформационных колебания.

Таблица 8

Число колебаний различного рода для циклогексана C_6H_{12}

Род колебаний	Обозначение	Число колебаний	Естественные координаты
Валентные колебания углеродного кольца	ν_{CC}	5	$Q_a, Q_b, Q_c, Q_d, Q_e, Q_f$ (1 дополнительное условие)
Валентные колебания связей С—Н в группах CH_2	ν_{CH}	По 2 колебания в каждой группе CH_2 , всего $2 \cdot 6 = 12$ колебаний	$q_1, q_2; q_3, q_4; q_5, q_6;$ $q_7, q_8; q_9, q_{10}; q_{11}, q_{12}$
Внутренние деформационные колебания в группах CH_2	δ_{CH}	По 1 колебанию в каждой группе CH_2 , всего $1 \cdot 6 = 6$ колебаний	$\alpha_{1,2}; \alpha_{3,4}; \alpha_{5,6};$ $\alpha_{7,8}; \alpha_{9,10}; \alpha_{11,12}$
Внешние деформационные колебания групп CH_2	δ'_{CH}	По 3 колебания групп CH_2 , всего $3 \cdot 6 = 18$ колебаний	$\beta_{a1}, \beta_{a2}, \beta_{b1}, \beta_{b2}$ (1 дополнит. условие) $\beta_{b3}, \beta_{b4}, \beta_{c3}, \beta_{c4}$ (1 дополнит. условие) $\beta_{f11}, \beta_{f12}, \beta_{a11}, \beta_{a12}$ (1 дополнит. условие)
Деформационные колебания углеродного кольца	γ_{CC}	7	$\gamma_{ab}, \gamma_{bc}, \gamma_{cd}, \gamma_{de}, \gamma_{ef}, \gamma_{fa}$ $\gamma_I, \gamma_{II}, \gamma_{III}$ (2 дополнит. условия)

Как показывают приведённые примеры, классификация колебаний не представляет затруднений. При рассмотрении колебаний любой конкретной молекулы следует с самого начала ввести рациональным образом естественные координаты и подсчитать числа колебаний различного рода.

Выражения естественных координат q и γ через смещения атомов

Естественные координаты q и γ — изменения расстояний и изменения углов — могут быть выражены через смещения отдельных атомов из первоначальных положений равновесия. Мы выведем соответствующие зависимости, которые в дальнейшем будут применены при выводе уравнений колебательного движения молекулы в естественных координатах.

Пусть

$$\mathbf{r}_X, \mathbf{r}_Y, \mathbf{r}_Z, \dots \quad (3.13)$$

-- смещения атомов из их первоначальных положений. Нормальную конфигурацию молекулы мы характеризуем радиус-векторами атомов $\mathbf{a}_X, \mathbf{a}_Y, \mathbf{a}_Z$ и единичными векторами \mathbf{e} и \mathbf{f} (см. гл. 1, стр. 44). Вектор \mathbf{e}_{XY} определяет для нормальной конфигурации направление

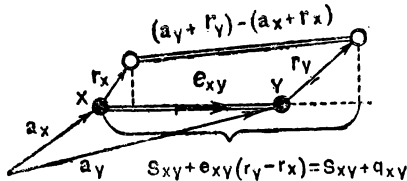


Рис. 75. Изменение расстояния между атомами.

$X-Y$, вектор \mathbf{f}_{YZ} перпендикулярен к направлению $X-Y$ и лежит в плоскости YZX .

Первоначальное расстояние атомов X и Y согласно (1.3) равно $s_{XY} = \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{a}_Y - \mathbf{a}_X)$ (рис. 75). Разность смещённых положений атомов равна

$$(\mathbf{a}_Y + \mathbf{r}_Y) - (\mathbf{a}_X + \mathbf{r}_X). \quad (3.14)$$

Мы будем в дальнейшем считать смещения малыми по сравнению с первоначальными расстояниями между атомами. Тогда величина изменённого расстояния между атомами будет приближённо равна проекции вектора (3.14) на первоначальное направление $X-Y$ ¹⁾. Умножая (3.14) на единичный вектор \mathbf{e}_{XY} , определяющий это направление, получаем, применяя формулу (1.2),

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_{XY} [(\mathbf{a}_Y + \mathbf{r}_Y) - (\mathbf{a}_X + \mathbf{r}_X)] &= \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{a}_Y - \mathbf{a}_X) + \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X) = \\ &= s_{XY} + \mathbf{e}_{XY}(\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Следовательно, изменение q_{XY} расстояния s_{XY} выражается формулой

$$q_{XY} \mathbf{e}_{XY} = (\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X). \quad (3.16)$$

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

Изменение γ_{YZ} равновесного угла δ_{YZ} равно сумме углов поворота расстояний $X-Y$ и $X-Z$ в плоскости этого угла (рис. 76). Угол поворота φ_Y расстояния $X-Y$ в плоскости XYZ от Y к Z будет приближённо равен

$$\varphi_Y = \frac{(\mathbf{r}_Y - \mathbf{r}_X) \mathbf{f}_{YZ}}{s_{XY}}, \quad (3.17)$$

¹⁾ То-есть мы приближённо считаем длину вектора (3.14) совпадающей с длиной его проекции на направление $X-Y$, поскольку в силу малости смещений направление вектора лишь незначительно отличается от первоначального направления $X-Y$; иначе говоря, мы полагаем косинус угла между этими двумя направлениями равным единице ($\cos \alpha \approx 1 - \frac{\alpha^2}{2} \approx 1$).

т. е. отношению проекции разности смещений атомов X и Y на направление, перпендикулярное к расстоянию X—Y, к величине этого расстояния s_{XY} . Аналогично угол поворота φ_Z расстояния X—Z в плоскости XYZ от Z и Y будет приближённо равен

$$\varphi_Z = \frac{(r_Z - r_X) f_{ZX}}{s_{XZ}}. \quad (3.18)$$

Полное изменение (увеличение) угла Y—X—Z равно

$$\gamma_{YZ} = -(\varphi_Y + \varphi_Z) = -\frac{(r_X - r_Y) f_{YZ}}{s_{XY}} + \frac{(r_X - r_Z) f_{ZY}}{s_{XZ}}. \quad (3.19)$$

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

Формулы (3.16) и (3.19) являются основными формулами, выражающими естественные координаты q и γ через относительные смещения атомов из первоначальных положений равновесия. При этом координаты типа q_{XY} зависят от изменения одного расстояния X—Y, а координаты типа γ_{YZ} зависят от изменений двух расстояний X—Y и X—Z. Естественные координаты, определённые этими формулами, не изменяются, когда молекула движется поступательно или вращается как целое, в полном соответствии с тем, что эти координаты являются относительными.

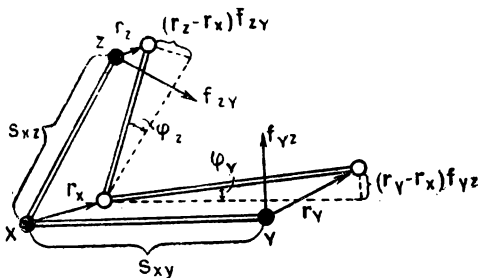


Рис. 76. Изменение угла между связями.

Вывод дополнительных соотношений между естественными координатами

Применяя векторный метод, легко получить дополнительные соотношения между координатами, не являющимися независимыми. Соотношение (3.7) проще всего вывести, если исходить из формулы (3.19). Мы имеем

$$\begin{aligned} \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{14} + \gamma_{23} + \gamma_{24} + \gamma_{34} = & \\ = & \frac{(r_X - r_{Y1}) f_{12}}{s_1} + \frac{(r_X - r_{Y2}) f_{21}}{s_2} + \frac{(r_X - r_{Y1}) f_{13}}{s_1} + \\ + & \frac{(r_X - r_{Y3}) f_{31}}{s_3} + \frac{(r_X - r_{Y1}) f_{14}}{s_1} + \frac{(r_X - r_{Y4}) f_{41}}{s_4} + \dots = \\ = & \frac{(r_X - r_{Y1})}{s_1} (f_{12} + f_{13} + f_{14}) + \dots = 0, \quad (3.20) \end{aligned}$$

так как сумма $\sum_{j \neq i} f_{ij}$ единичных векторов, направленных от связи i к связям $j \neq i$ (например, от связи 1 к связям 2, 3, 4) и образующих между собой углы в 120° , обращается в нуль (рис. 77).

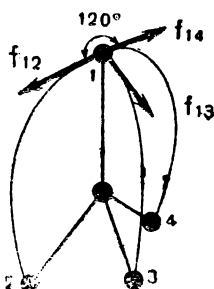


Рис. 77. Равенство нулю суммы векторов f при тетраэдрической структуре.

Аналогичным образом можно поступать и в более сложном случае, когда равновесные углы имеют другие значения и уже не являются одинаковыми.

В случае циклических молекул для вывода дополнительных соотношений (3.10) и (3.11), дающих зависимость между изменениями длин связей и изменениями углов, нужно применить условие цикличности (рис. 78):

$$\sum_i l_i = 0. \quad (3.21)$$

Здесь l_i — радиус-векторы, определяющие взаимные положения атомов. Дифференцируя (3.21), мы получаем

$$\sum_i dl_i = 0 \quad (3.22)$$

и, выражая величины dl_i через естественные координаты, находим искомые соотношения.

Рассмотрим подробнее случай плоских колебаний молекул бензола. При таких колебаниях правильный шестиугольник со сторонами $s_i = s$ и углами $\vartheta_{ij} = \vartheta = 120^\circ$ (рис. 79, а) превращается в неправильный шестиугольник со сторонами $l_i = s + q_i$ и углами $\varphi_{ij} = \vartheta + \gamma_{ij}$ (рис. 79, б). Векторное условие (3.21) сводится к двум скалярным условиям

$$\sum_i l_i \xi = \sum_i l_i \cos \varphi_i = 0, \quad (3.23)$$

$$\sum_i l_i \eta = \sum_i l_i \sin \varphi_i = 0, \quad (3.24)$$

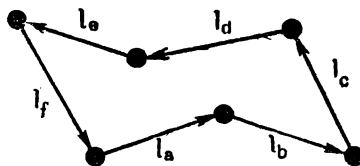


Рис. 78. Условие цикличности.

где φ_i — углы, образуемые векторами l_i с осью ξ . Равновесные значения этих углов для связей a, b, c, d, e, f равны $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ$ и 300° соответственно. Дифференцирование (3.23) и (3.24) даёт

$$\sum_i dl_i \cdot \cos \varphi_i - \sum_i l_i \sin \varphi_i \cdot d\varphi_i = 0, \quad (3.25)$$

$$\sum_i dl_i \cdot \sin \varphi_i + \sum_i l_i \cos \varphi_i \cdot d\varphi_i = 0. \quad (3.26)$$

В силу малости колебаний мы полагаем $dl_i = Q_i$, $l_i = s$ и для величин $\cos \varphi_i$ и $\sin \varphi_i$ берём их равновесные значения $1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ и $0, \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0, -\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}$ соответственно.

Это даёт соотношения:

$$\left(Q_a + \frac{1}{2} Q_b - \frac{1}{2} Q_c - Q_d - \frac{1}{2} Q_e + \frac{1}{2} Q_f\right) - \frac{\sqrt{3}}{2} s (d\varphi_b + d\varphi_c - d\varphi_e - d\varphi_f) = 0, \quad (3.27)$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2} (Q_b + Q_c - Q_e - Q_f) + s \left(d\varphi_a + \frac{1}{2} d\varphi_b - \frac{1}{2} d\varphi_c - d\varphi_d - \frac{1}{2} d\varphi_e + \frac{1}{2} d\varphi_f\right) = 0. \quad (3.28)$$

Для углов мы имеем, согласно рис. 79, б,

$$\left. \begin{aligned} \varphi_b &= \varphi_a + (\pi - \varphi_{ab}), & \text{т. е. } \varphi_{ab} &= \pi + \varphi_a - \varphi_b, \\ \varphi_c &= \varphi_b + (\pi - \varphi_{bc}), & \text{т. е. } \varphi_{bc} &= \pi + \varphi_b - \varphi_c, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (3.29)$$

откуда, дифференцируя и полагая $d\varphi_{ij} = \gamma_{ij}$, находим:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{ab} &= d\varphi_a - d\varphi_b, \\ \gamma_{bc} &= d\varphi_b - d\varphi_c, \\ & \dots \dots \dots \\ \gamma_{fa} &= d\varphi_f - d\varphi_a. \end{aligned} \right\} \quad (3.30)$$

Выбирая связь a совпадающей с осью ξ (что можно сделать без ограничения общности, так как нас интересует соотношение между относительными

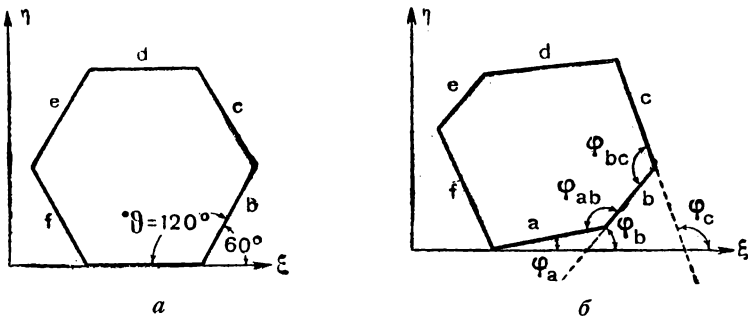


Рис. 79. Деформация бензольного кольца при колебаниях: a — равновесная конфигурация, b — деформированная конфигурация.

координатами Q и γ), мы получаем ($d\varphi_a = 0$)

$$d\varphi_b = -\gamma_{ab}, \quad d\varphi_c = -\gamma_{ab} - \gamma_{bc}, \quad d\varphi_d = -\gamma_{ab} - \gamma_{bc} - \gamma_{cd}, \dots \quad (3.31)$$

или, начиная с $d\varphi_f$,

$$d\varphi_f = \gamma_{fa}, \quad d\varphi_e = \gamma_{fa} + \gamma_{ef}, \quad d\varphi_d = \gamma_{fa} + \gamma_{ef} + \gamma_{de}, \dots \quad (3.32)$$

Из (3.30) вытекает также и очевидное соотношение (3.12)

$$\sum_{ij} \gamma_{ij} = \gamma_{ab} + \gamma_{bc} + \gamma_{cd} + \gamma_{de} + \gamma_{ef} + \gamma_{fa} = 0. \quad (3.33)$$

Согласно (3.31) и (3.32) получаем для сумм величин $d\varphi_i$, входящих в (3.27) и (3.28),

$$d\varphi_b + d\varphi_c - d\varphi_e - d\varphi_f = -\gamma_{ab} - (\gamma_{ab} + \gamma_{bc}) - (\gamma_{fa} + \gamma_{ef}) - \gamma_{fa}, \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} d\varphi_a + \frac{1}{2} d\varphi_b - \frac{1}{2} d\varphi_c - d\varphi_d - \frac{1}{2} d\varphi_e + \frac{1}{2} d\varphi_f = \\ = -\frac{1}{2} \gamma_{ab} + \frac{1}{2} (\gamma_{ab} + \gamma_{bc}) - (\gamma_{ab} + \gamma_{bc} + \gamma_{cd}) - \frac{1}{2} (\gamma_{fa} + \gamma_{ef}) + \frac{1}{2} \gamma_{ef}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Подстановка в (3.27) и (3.28) с учётом того, что согласно (3.33)

$$-\gamma_{ab} - \gamma_{bc} - \gamma_{fa} - \gamma_{ef} = \gamma_{cd} + \gamma_{de}$$

и

$$\frac{1}{2} (\gamma_{ab} + \gamma_{bc} + \gamma_{cd}) = -\frac{1}{2} (\gamma_{de} + \gamma_{ef} + \gamma_{fa}),$$

даёт искомые дополнительные соотношения:

$$\begin{aligned} \left(Q_a + \frac{1}{2} Q_b + \frac{1}{2} Q_f - Q_d - \frac{1}{2} Q_c - \frac{1}{2} Q_e \right) + \\ + \frac{\sqrt{3}}{2} s (\gamma_{ab} + \gamma_{fa} - \gamma_{cd} - \gamma_{de}) = 0 \end{aligned} \quad (3.36)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{3}}{2} (Q_b + Q_c - Q_e - Q_f) + \\ + s \left(\gamma_{bc} + \frac{1}{2} \gamma_{ab} + \frac{1}{2} \gamma_{cd} - \gamma_{ef} - \frac{1}{2} \gamma_{de} - \frac{1}{2} \gamma_{fa} \right) = 0. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Для неплоских колебаний рассмотрение будет более сложным, но не представляет принципиальных затруднений.

Выражения естественных координат ρ и χ через смещения атомов

Более сложный вид имеют выражения для углов χ , характеризующих относительные повороты частей молекулы, и для углов ρ , характеризующих выход атомов из плоскости молекулы. Мы сперва рассмотрим вывод соответствующей формулы для координат ρ .

Пусть мы имеем два атома X и Y, первоначально лежащих в плоскости, определяемой перпендикулярным к ней единичным вектором \mathbf{h} на рис. 80. Угол с плоскостью, образуемый направлением X—Y после смещения атомов из первоначальных положений, будет равен

$$\frac{(\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y) \mathbf{h}}{s_{XY}}. \quad (3.38)$$

Это есть угол между направлением X—Y и его проекцией на плоскость \perp .

Для трёх атомов X, Y и Z, образующих угол с атомом X в вершине (рис. 81), мы получаем после смещения два угла

$$\frac{(\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Y) \mathbf{h}}{s_{XY}} \quad \text{и} \quad \frac{(\mathbf{r}_X - \mathbf{r}_Z) \mathbf{h}}{s_{XY}}, \quad (3.39)$$

характеризующие изменения направлений $X - Y$ и $X - Z$. Через смещённые положения атомов X , Y и Z будет проходить плоскость II , составляющая некоторый угол ϵ с плоскостью I . Мы определим положение плоскости II вектором \mathbf{g} , равным по величине углу ϵ и направленным перпендикулярно к линии пересечения обеих плоскостей. Вектор

$$\mathbf{g} = \mathbf{h}' - \mathbf{h}, \quad (3.40)$$

где \mathbf{h} — единичный вектор перпендикулярный к плоскости I (рис. 82). Угол, образованный любой прямой $O'C$ на плоскости II и её проекцией OC на плоскость I , будет равен

$$\epsilon_\theta = \epsilon \cos \theta = \mathbf{g} \mathbf{e}, \quad (3.41)$$

где θ — угол COB , а \mathbf{e} — единичный вектор в направлении OC .

Для плоскости II , проходящей через атомы X , Y и Z , мы получим (рис. 81)

$$\mathbf{g} \mathbf{e}_{XY} = \frac{(r_X - r_Y) \mathbf{h}}{s_{XY}} \quad \text{и} \quad \mathbf{g} \mathbf{e}_{XZ} = \frac{(r_X - r_Z) \mathbf{h}}{s_{XZ}}, \quad (3.42)$$

так как правые части этих выражений как раз и определяют углы, составляемые направлениями $X - Y$ и $X - Z$, лежащими в плоскости II , с их проекциями на плоскость I .

Формулы (3.42) дают проекции вектора \mathbf{g} на направление \mathbf{e}_{XY} и \mathbf{e}_{XZ} . Отсюда сам вектор равен (см. рис. 83)

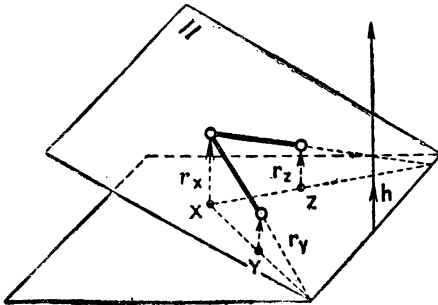
$$\mathbf{g} = f_{ZY} \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}_{XY}}{\sin \vartheta_{YZ}} + f_{YZ} \frac{\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}_{XZ}}{\sin \vartheta_{YZ}}, \quad (3.43)$$

где f_{ZY} и f_{YZ} — единичные векторы, перпендикулярные к направлениям $X - Y$ и $X - Z$. Согласно (3.42) получаем

$$\mathbf{g} = \frac{f_{ZY}}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Y) \mathbf{h}}{s_{XY}} + \frac{f_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Z) \mathbf{h}}{s_{XZ}}. \quad (3.44)$$

Эта формула и определяет положение плоскости, проходящей через атомы X , Y , Z , получившие смещения r_X , r_Y , r_Z , иначе говоря, она определяет положение плоскости, в которой лежат расстояния $X - Y$ и $X - Z$.

Рис. 81. Выход двух связей $X - Y$ и $X - Z$ из плоскости.



Пусть мы имеем теперь третью связь $X - U$, лежащую в плоскости $X - Y$, $X - Z$ и определяемую единичным вектором \mathbf{e}_{XU} (рис. 84). Выход этой связи из плоскости определяется, согласно формуле (3.39), углом

$$\frac{(r_U - r_X) \cdot \mathbf{h}}{s_{XU}} \quad (3.45)$$

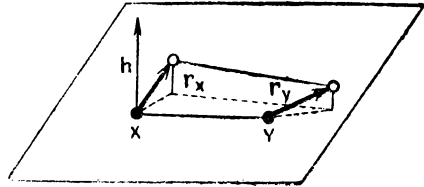


Рис. 80. Выход связи $X - Y$ из плоскости.

Угол, составляемый связью X—U с плоскостью // связям X—Y, X—Z (которая сама уже повернута на угол ϵ , определяемый вектором g , что даёт

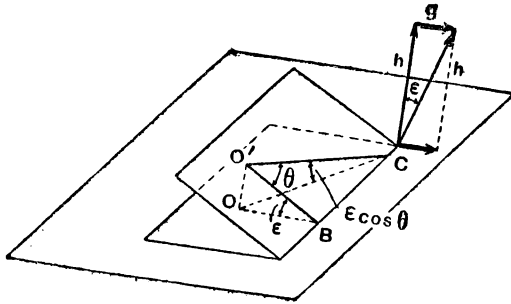


Рис. 82. Определение положения повернутой плоскости.

в направлении X—U угол $\epsilon \cos \theta = g e_{XU}$), будет равен (рис. 85)

$$\rho_U = \frac{(r_U - r_X) \cdot h}{s_{XU}} + g \cdot e_{XU}. \quad (3.46)$$

Подставляя выражение (3.44) для g и принимая во внимание, что

$$e_{XU} f_{ZY} = \sin \vartheta_{ZU} \text{ и } e_{XU} f_{YZ} = \sin \vartheta_{YU} \quad (3.47)$$

(см. рис. 84), получаем для ρ_U

$$\rho_U = \frac{(r_U - r_X) \cdot h}{s_{XU}} + \frac{\sin \vartheta_{ZU}}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Y) \cdot h}{s_{XY}} + \frac{\sin \vartheta_{YU}}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Z) \cdot h}{s_{XZ}}. \quad (3.48)$$

Эта формула определяет угол выхода связи X—U из плоскости связей X—Y и X—Z. Её можно

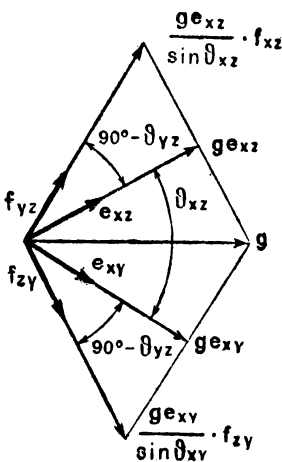


Рис. 83. Разложение вектора g на составляющие.

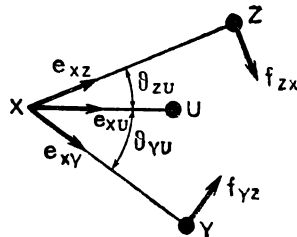


Рис. 84. Три связи, лежащие в одной плоскости.

преобразовать к более симметричной форме. Вектор h , перпендикулярный к плоскости, мы представим в виде

$$h = \frac{e_{XY} \times e_{XU}}{\sin \vartheta_{ZU}} = \frac{e_{XY} \times e_{XZ}}{\sin \vartheta_{YZ}} = \frac{e_{XU} \times e_{XZ}}{\sin \vartheta_{UZ}}. \quad (3.49)$$

Отсюда

$$\rho_U = \frac{1}{\sin \vartheta_{YZ}} \left\{ \frac{(r_U - r_X) \cdot e_{XY} \times e_{XZ}}{s_{XU}} + \frac{(r_Y - r_X) \cdot e_{XZ} \times e_{XU}}{s_{XU}} + \frac{(r_Z - r_X) \cdot e_{XU} \times e_{XZ}}{s_{XZ}} \right\}. \quad (3.50)$$

Выражение в скобках совершенно симметрично относительно значков Y, Z и U. Аналогичные формулы можно написать для углов ρ_Y и ρ_Z выхода

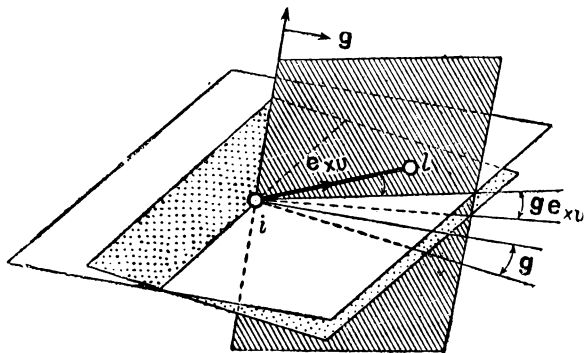


Рис. 85. Выход связи X—U из плоскости связей X—Y и X—Z.

связей X—Y и X—Z из плоскостей X—Z, X—U и X—U, X—Y соответственно. Мы получаем окончательно

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_Y \cdot \sin \vartheta_{ZU} = \rho_Z \cdot \sin \vartheta_{UY} = \rho_U \cdot \sin \vartheta_{YZ} = \\ &= \frac{(r_Y - r_X) \cdot e_{XZ} \times e_{XU}}{s_{XY}} + \frac{(r_Z - r_X) \cdot e_{XU} \times e_{XY}}{s_{XZ}} + \\ &\quad + \frac{(r_U - r_X) \cdot e_{XY} \times e_{XZ}}{s_{XU}}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Величина ρ характеризует симметричным образом деформационные колебания группы связей X—Y, X—Z, X—U. Её отношение к синусу между любыми двумя связями даёт угол выхода третьей связи из плоскости этих двух связей.

Рассмотрим теперь вывод формулы для координаты, характеризующей поворот вокруг оси. Пусть мы имеем три связи X—Y, X—Z, Y—U, причём направление связи X—Y определяет ось, относительно которой рассматриваются повороты (рис. 86).

Для атомов X, Y, Z изменённое положение плоскости X—Y, X—Z определится вектором g согласно формуле (3.44), а поворот χ_Z этой плоскости вокруг оси X—Y определяется проекцией вектора g на направление f_{YZ} , перпендикулярное к оси. В самом деле, вектор g определяет малый поворот

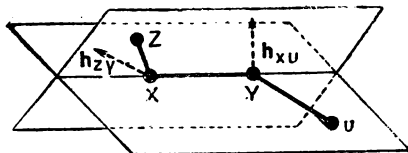


Рис. 86. Расположение трёх связей X—Y, X—Z и Y—U.

плоскости вокруг некоторой прямой AB на этой плоскости, а его проекции ge_ξ и ge_η на взаимно перпендикулярные оси ξ и η — малые повороты плоскости вокруг осей η и ξ соответственно (рис. 87). В рассматриваемом случае при

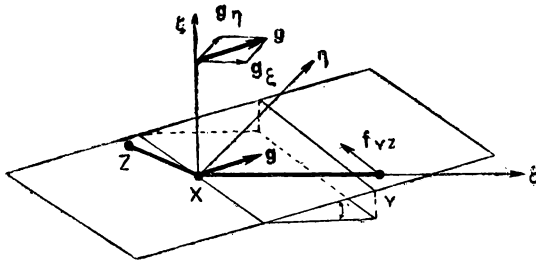


Рис. 87. Разложение вектора g по осям координат.

выборе направления $X-Y$ за ось ξ направление f_{YZ} является направлением оси η , и поворот вокруг оси ξ , т. е. вокруг $X-Y$, будет равен

$$ge_\eta = gf_{YZ} = \chi_Z. \quad (3.52)$$

Отсюда, в силу (3.47) и соотношений

$$f_{XZ}^2 = 1, \quad f_{YZ}f_{ZY} = -\cos \vartheta_{YZ}, \quad (3.53)$$

получаем

$$\chi_Z = \frac{1}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Z) h_{YZ}}{s_{XZ}} - \frac{\cos \vartheta_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Y) h_{YZ}}{s_{XY}}, \quad (3.54)$$

где h_{YZ} — вектор, перпендикулярный к плоскости $X-Y$, $X-Z$ и равный

$$h_{YZ} = \frac{e_{XY} \times e_{XZ}}{\sin \vartheta_{YZ}}. \quad (3.55)$$

Аналогично для атомов Y, X, U поворот χ_U плоскости $Y-X, Y-U$ вокруг оси $X-Y$ определится формулой

$$\chi_U = \frac{1}{\sin \vartheta_{XU}} \frac{(r_Y - r_U) h_{XU}}{s_{XU}} - \frac{\cos \vartheta_{XU}}{\sin \vartheta_{XU}} \frac{(r_Y - r_X) h_{XU}}{s_{YX}}, \quad (3.56)$$

получающейся заменой X, Y, Z на Y, X, U и вектора h_{YZ} на вектор

$$h_{XU} = \frac{e_{YX} \times e_{YU}}{\sin \vartheta_{XU}}. \quad (3.57)$$

Искомый угол относительного поворота χ плоскостей $X-Y, X-Z$ и $Y-X, Y-U$ равен сумме выражений (3.54) и (3.56) (χ_Z и χ_U — углы поворота в про-

тивоположных направлениях)

$$\begin{aligned} \chi_{ZU} &= \frac{1}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Z) h_{YZ}}{s_{XZ}} - \frac{\cos \vartheta_{YZ} (r_X - r_Y) h_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ} s_{XY}} + \\ &+ \frac{1}{\sin \vartheta_{XU}} \frac{(r_Y - r_U) h_{XU}}{s_{YU}} - \frac{\cos \vartheta_{XU} (r_Y - r_X) h_{XU}}{\sin \vartheta_{XU} s_{YX}} = \\ &= \left\{ \frac{r_X - r_Z}{s_{XZ}} - \cos \vartheta_{YZ} \frac{r_X - r_Y}{s_{XY}} \right\} \frac{h_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}} + \\ &+ \left\{ \frac{r_Y - r_U}{s_{YU}} - \cos \vartheta_{XU} \frac{r_Y - r_X}{s_{YX}} \right\} \frac{h_{XU}}{\sin \vartheta_{XU}}. \quad (3.58) \end{aligned}$$

Первые члены в скобках характеризуют влияние поворота связей X—Z и Y—U, вторые члены — влияние поворота связи X—Y, определяющей направление самой оси, вокруг которой рассматривается вращение.

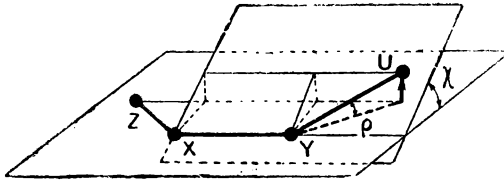


Рис. 88. Выход связи Y—U из плоскости связей X—Y и Y—Z.

Формулы (3.50) и (3.58) определяют координаты ρ и χ через смещения четырёх атомов из первоначальных положений и зависят от изменений трёх связей каждая. Координаты χ для частного случая, когда все три связи X—Y, X—Z и Y—U лежат в одной плоскости, в силу соотношения

$$h_{YZ} = -h_{XU} = h, \quad (3.59)$$

принимают вид:

$$\begin{aligned} \chi_{ZU} &= \frac{r_X - r_Z}{s_{XZ}} \frac{h}{\sin \vartheta_{YZ}} + \frac{r_U - r_Y}{s_{YU}} \frac{h}{\sin \vartheta_{XU}} - \\ &- \left(\frac{\cos \vartheta_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}} + \frac{\cos \vartheta_{XU}}{\sin \vartheta_{XU}} \right) \frac{(r_X - r_Y) h}{s_{XY}}. \quad (3.60) \end{aligned}$$

Это выражение может быть получено и непосредственно тем же путём, как и формула (3.50). В самом деле, пусть мы имеем три связи в одной плоскости, расположенные, как показано на рис. 88. Угол выхода связи Y—U из плоскости связей X—Y, X—Z определяется формулой, аналогичной (3.46), но с заменой X через Y:

$$\rho'_{U} = \frac{(r_U - r_Y) h}{s_{YU}} + g e_{YU}, \quad (3.61)$$

откуда в силу (3.43) и учитывая, что

$$e_{XU} f_{ZY} = \sin \vartheta_{XZ}, \quad e_{XU} f_{YZ} = \sin \vartheta_{XY}, \quad (3.62)$$

получаем

$$\rho'_U = \frac{(r_U - r_Y)h}{s_{YU}} + \frac{\sin \vartheta_{XZ, YU}}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Y)h}{s_{XY}} + \frac{\sin \vartheta_{XY, YU}}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Z)h}{s_{XZ}}. \quad (3.63)$$

Вводим вместо ρ'_U угол поворота χ_{ZU} , равный (см. рис. 88) $\frac{1}{\sin \vartheta_{XY, YU}} \cdot \rho'_U$.

Тогда

$$\chi_{ZU} = \frac{1}{\sin \vartheta_{XY, YU}} \frac{(r_U - r_Y)h}{s_{YU}} + \frac{1}{\sin \vartheta_{YZ}} \frac{(r_X - r_Z)h}{s_{XZ}} + \frac{\sin \vartheta_{X-Z, Y-U}}{\sin \vartheta_{YZ} \sin \vartheta_{XY, YU}} \frac{(r_X - r_Y)h}{s_{XY}}. \quad (3.64)$$

Заменяя $\sin \vartheta_{XY, YU}$ через равный ему синус $\sin \vartheta_{XU}$ дополнительного угла между связями $Y-X$ и $Y-U$ и принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} \sin \vartheta_{XZ, YU} &= \sin (\vartheta_{YZ} - \vartheta_{XY, YU}) = \sin \vartheta_{YZ} \cos \vartheta_{XY, YU} - \\ &- \sin \vartheta_{XY, YU} \cos \vartheta_{YZ} = -\sin \vartheta_{YZ} \cos \vartheta_{XU} - \\ &- \sin \vartheta_{XU} \cos \vartheta_{YZ}, \end{aligned} \quad (3.65)$$

мы получаем в точности формулу (3.60).

ГЛАВА 4

СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ

Естественные колебательные координаты были введены нами выше как изменения равновесных расстояний и углов, без учёта свойств симметрии. Между тем, именно учёт симметрии позволяет весьма сильно упростить решение задачи о колебаниях (см. гл. 5). Поэтому необходимо подробно рассмотреть свойства симметрии колебательных координат.

Эквивалентные естественные координаты

Мы видели в главе 2 (стр. 49 и 82), что для молекул, обладающих симметрией, имеются эквивалентные параметры — эквивалентные расстояния и углы, переходящие друг в друга при поворотах и отражениях. В качестве примеров был приведён случай двух эквивалентных длин связей $O-H$ в молекуле H_2O , случай трёх эквивалентных длин связей $N-H$ и трёх эквивалентных углов $H-N-H$ в молекуле NH_3 и ряд других конкретных случаев. Для изменений эквивалентных параметров в силу наличия симметрии нормальной конфигурации получается ряд важных следствий. Мы будем в дальнейшем рассматривать совокупность изменений эквивалентных расстояний или углов — эквивалентные естественные координаты. Таким образом, для молекулы H_2O эквивалентными координатами являются изменения q_1 и q_2 длин связей $O-H$, а для молекулы NH_3 — изменения q_1 , q_2 и q_3 длин связей $N-H$ и изменения γ_{12} , γ_{23} и γ_{31} углов $H-N-H$ (два вида эквивалентных координат). Для молекулы CH_4 мы имеем четыре эквивалентные координаты q_1 , q_2 , q_3 , q_4 и шесть эквивалентных координат α_{12} , α_{13} , α_{14} , α_{23} , α_{24} , α_{34} (также два вида эквивалентных координат).

Исследуем теперь свойства эквивалентных естественных координат по отношению к операциям симметрии — поворотам и отражениям. В то время как равновесная конфигурация обладает симметрией и при этих операциях переходит сама в себя, смещённая конфигурация уже не является, вообще говоря, симметричной; поэтому при поворотах и отражениях она не будет совмещаться сама с собой. Например, при произвольных значениях независимых коор-

динат q_1 и q_2 после поворота молекулы H_2O вокруг оси C_2 (являющейся осью симметрии равновесной конфигурации) молекула не совмещается сама с собой (рис. 89, *a* и *б*) — мы получаем новые смещения из прежних положений равновесия 1 и 2

$$q'_1 = q_2, \quad q'_2 = q_1. \quad (4.1)$$

Таким образом, смещения q_1 и q_2 переставляются местами — новое смещение из положения 1 равно старому смещению из положения 2, а новое смещение из положения 2 равно старому смещению из положения 1.

Для случая молекулы NH_3 при произвольных значениях координат q_1 , q_2 и q_3 после поворота C_3 на 120° вокруг оси третьего

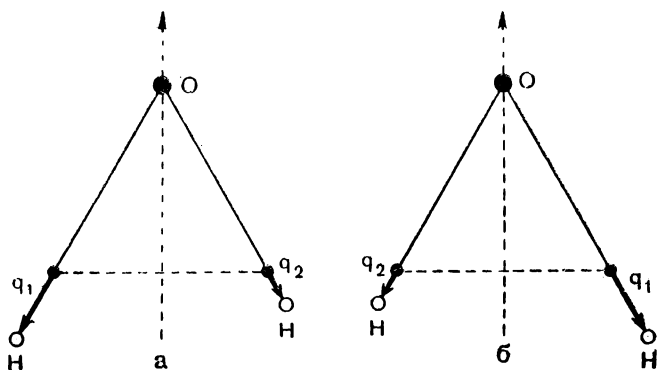


Рис. 89. Преобразование смещений для молекулы H_2O : *a* — исходная конфигурация, *б* — результат поворота C_2 .

порядка новые смещения q'_1 , q'_2 , q'_3 из положений равновесия 1, 2 и 3 будут равны (рис. 90, *a* и *б*)

$$q'_1 = q_3, \quad q'_2 = q_1, \quad q'_3 = q_2, \quad (4.2)$$

т. е. смещения также переставляются местами, но более сложным образом, чем q_1 и q_2 для молекулы H_2O . Мы имеем круговую (циклическую) перестановку координат. При повороте $C_3^2 = C_3^{-1}$ на 240° мы получим новые смещения (рис. 90, *в*)

$$q''_1 = q_2, \quad q''_2 = q_3, \quad q''_3 = q_1 \quad (4.3)$$

т. е. иную перестановку координат.

Аналогичным образом переставляются при C_3 и C_3^2 угловые координаты γ_{12} , γ_{23} , γ_{31} :

$$\gamma'_{12} = \gamma_{31}, \quad \gamma'_{23} = \gamma_{12}, \quad \gamma'_{31} = \gamma_{23} \quad (\text{операция } C_3), \quad (4.4)$$

$$\gamma''_{12} = \gamma_{23}, \quad \gamma''_{23} = \gamma_{31}, \quad \gamma''_{31} = \gamma_{12} \quad (\text{операция } C_3^2). \quad (4.5)$$

Совершенно так же и для молекулы любой симметрии эквивалентные естественные координаты каждого рода переставляются определённым образом при поворотах и отражениях. В этом проявляется их связь друг с другом, обусловленная симметрией. Каждая из эквивалентных координат играет одинаковую роль при характеристике смещённой конфигурации, и термин «эквивалентный» по отношению к таким координатам имеет вполне определённый смысл. Существенной характеристикой различных эквивалентных координат данного рода являются законы перестановки отдельных эквивалентных координат этого рода при операциях симметрии.

Следует отметить, что, строго говоря, операции симметрии, переводящие нормальную конфигурацию саму в себя, не тождественны с операциями симметрии, переставляющими эквивалентные колебательные координаты. Мы поясним это на простейшем примере преобразования (4.1). Будем исходить попрежнему из смещённой конфигурации, характеризуемой значениями q_1 и q_2 естественных координат (рис. 91, а). При повороте C_2 равновесные положения 1 и 2 атомов $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ переставляются местами, и мы получаем в результате смещения q_1 и q_2 данных атомов из новых положений равновесия 1' и 2' (рис. 91, б). Переставим теперь атомы $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$; мы имеем новые смещения q'_1 и q'_2 атомов $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ из прежних положений равновесия 1 и 2 (рис. 91, в), выражаемые формулами $q'_1 = q_2$, $q'_2 = q_1$, т. е. формулами (4.1).

Итак, операция симметрии с последующей обратной перестановкой атомов приводит к преобразованию колебательных координат, определяющих смещения атомов из неизменных положений равновесия. В данном случае новая координата q'_1 равна старой координате q_2 , а новая координата q'_2 — старой координате q_1 . Именно операции такого типа — операции симметрии с последующей обратной перестановкой атомов — рассматриваются при изучении колебаний. Каждой операции симметрии, переводящей равновесную конфигурацию молекулы саму в себя, соответствует операция симметрии с перестановкой, преобразующая колебательные координаты, в результате чего новые смещения атомов выражаются через старые смещения. Таким образом, для равновесной конфигурации и для колебательных координат рассматриваются разные операции. Вместе с тем, между этими отличающимися операциями имеется

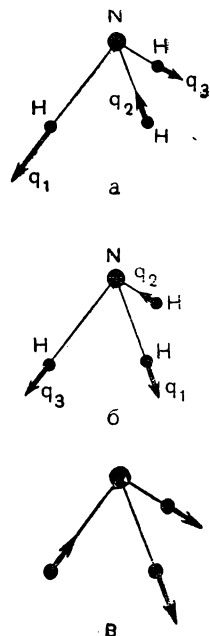


Рис. 90. Преобразование смещений для молекулы NH_3 : а — исходная конфигурация, б — результат поворота C_2 , в — результат поворота C_3^{-1} .

однозначное соответствие, которое позволяет их формально трактовать совершенно одинаковым образом, в частности, пользоваться теми же обозначениями. В дальнейшем мы всегда будем подразумевать,

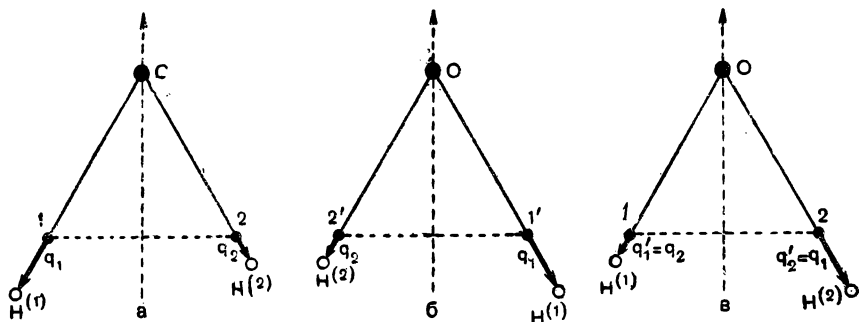


Рис. 91. Операция симметрии с перестановкой для молекулы H_2O : a — исходная конфигурация, b — результат поворота, c — результат поворота с обратной перестановкой.

говоря об операциях симметрии в применении к колебательным координатам, операции симметрии с перестановкой, не отмечая это особо.

Координаты симметрии ¹⁾

Введения эквивалентных естественных координат ещё недостаточно для максимального упрощения задачи о колебаниях симметричных молекул. Это связано с тем, что при произвольных значениях эквивалентных координат смещения конфигурация не обладает симметрией. Однако можно от эквивалентных естественных координат перейти к их линейным комбинациям — к координатам симметрии, рациональным образом характеризующим свойства симметрии смещённой конфигурации. Эти координаты и оказываются искомыми координатами, позволяющими упростить решение задачи о колебаниях. Сущность введения координат симметрии легко уяснить на примере смещённой конфигурации молекулы H_2O . Для изменений длин связей мы можем ввести два типа смещений, обладающих определёнными свойствами симметрии, — симметричные (A), для которых изменения длин обеих связей одинаковы (рис. 92, a , $q_1^{(A)} = q_2^{(A)}$), и антисимметричные (B), для которых изменения длин связей обратны по знаку (рис. 92, b , $q_1^{(B)} = -q_2^{(B)}$). В первом случае смещённая конфигурация имеет ту же симметрию, что и равновесная — при отражении σ или повороте C_2 молекула попрежнему переходит сама в себя, и смещения атомов сохраняются (рис. 92, c). Закон преобразования (4.1) принимает вид, в силу равенства $q_1^{(A)} = q_2^{(A)}$,

$$q_1^{(A)'} = q_2^{(A)} = q_1^{(A)}; \quad q_2^{(A)'} = q_1^{(A)} = q_2^{(A)}. \quad (4.6)$$

¹⁾ М. А. Ельшевич, ЖФХ 15, 831, 1941; УФН 28, 482, 1946.

Во втором случае смещённая конфигурация уже не обладает симметрией относительно плоскости σ и оси C_2 , но сами смещения в результате операции симметрии сохраняют свою величину, меняя лишь

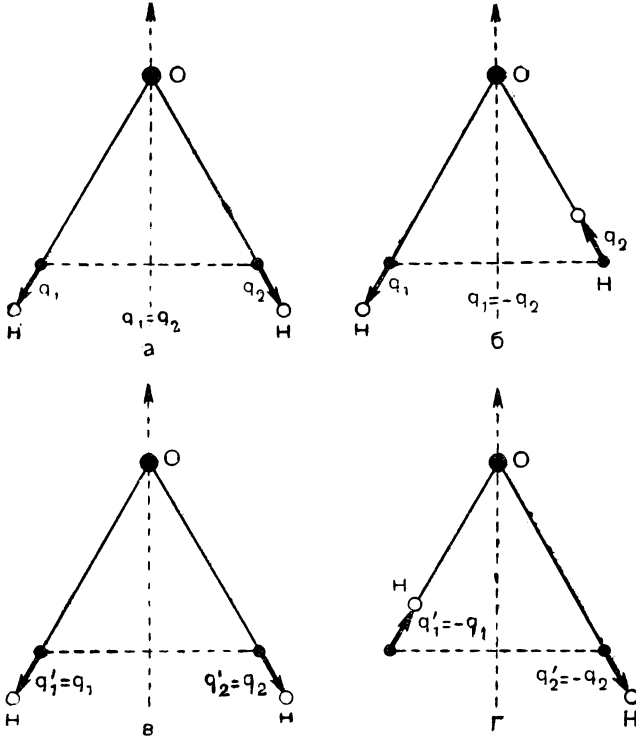


Рис. 92. Симметрия смещений для молекулы H_2O : a и $в$ — симметричные смещения до и после преобразования, $б$ и $г$ — антисимметричные смещения до и после преобразования.

знак (рис. 92, $г$). Мы получаем согласно (4.1), учитывая соотношение $q_1^{(B)} = -q_2^{(B)}$,

$$q_1^{(B)'} = q_2^{(B)} = -q_1^{(B)}; \quad q_2^{(B)'} = q_1^{(B)} = -q_2^{(B)}. \quad (4.7)$$

Таким образом, мы имеем законы преобразования симметричных и антисимметричных смещений

$$q_1^{(A)'} = q_1^{(A)}, \quad q_2^{(A)'} = q_2^{(A)} \quad (4.8)$$

и

$$q_1^{(B)'} = -q_1^{(B)}, \quad q_2^{(B)'} = -q_2^{(B)}. \quad (4.9)$$

Смещения $q_1^{(A)}$, $q_2^{(A)}$ и смещения $q_1^{(B)}$, $q_2^{(B)}$ представляют собой частные случаи смещений q_1 , q_2 , что и отмечено значками (A) и (B). В то время как q_1 и q_2 независимы, $q_1^{(A)} = q_2^{(A)}$, а $q_1^{(B)} = -q_2^{(B)}$, и в каждом из этих случаев мы имеем по одной независимой переменной. Соответствующие независимые переменные, характеризующие симметричные и антисимметричные смещения, можно ввести при помощи формул

$$q^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2), \quad (4.10)$$

$$q^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2), \quad (4.11)$$

откуда, обратно,

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q^{(A)} + q^{(B)}), \\ q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q^{(A)} - q^{(B)}). \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

В этих формулах введён нормирующий множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Благодаря этому сохраняется сумма квадратов координат

$$q_1^2 + q_2^2 = q^{(A)2} + q^{(B)2}. \quad (4.13)$$

Вместе с тем, при введённой нормировке коэффициенты прямого преобразования (4.10) — (4.11) совпадают с коэффициентами обратного преобразования (4.12).

Согласно (4.12) при $q^{(B)} = 0$ мы получаем симметричные смещения

$$q_1^{(A)} = q_2^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(A)}, \quad (4.14)$$

а при $q^{(A)} = 0$ — антисимметричные

$$q_1^{(B)} = -q_2^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(B)}. \quad (4.15)$$

Новые независимые переменные $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$, выражающиеся через старые независимые переменные q_1 и q_2 , и представляют собой координаты симметрии для рассматриваемого случая. Они отличаются от старых переменных своим законом преобразования. Из (4.10) и (4.1) вытекает закон преобразования симметричной координаты $q^{(A)}$:

$$q^{(A)'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1' + q_2') = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) = q^{(A)}, \quad (4.16)$$

а из (4.11) и (4.1) вытекает закон преобразования антисимметричной координаты

$$q^{(B)'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1' - q_2') = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_2 - q_1) = -q^{(B)}. \quad (4.17)$$

В отличие от эквивалентных координат q_1 и q_2 , преобразующихся согласно формулам (4.1) друг в друга ($q_1' = q_2$ и $q_2' = q_1$), координаты симметрии согласно (4.16) и (4.17) преобразуются по закону

$$q^{(A)'} = q^{(A)}, \quad q^{(B)'} = -q^{(B)}, \quad (4.18)$$

т. е. каждая из них преобразуется сама в себя, при этом по-разному — координата $q^{(A)}$ сохраняет знак, а $q^{(B)}$ меняет знак. Мы в результате перешли от эквивалентных координат q_1 и q_2 к координатам $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$, обладающим определёнными свойствами симметрии.

Легко видеть, что именно координаты $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$ являются теми координатами, в которых колебательная энергия молекулы распадается на независимые части, благодаря чему упрощается решение задачи о колебаниях. В самом деле, для чисто валентных колебаний энергия, выраженная в эквивалентных координатах q_1 и q_2 , имеет вид

$$H = \frac{1}{2} T_q (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + T_{qq} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + \frac{1}{2} k_q (q_1^2 + q_2^2) + h q_1 q_2. \quad (4.19)$$

При переходе к координатам симметрии $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$ согласно (4.12) мы получаем

$$H = \frac{1}{2} (T_q + T_{qq}) \dot{q}^{(A)2} + \frac{1}{2} (T_q - T_{qq}) \dot{q}^{(B)2} + \frac{1}{2} (k_q + h) q^{(A)2} + \frac{1}{2} (k_q - h) q^{(B)2}, \quad (4.20)$$

откуда

$$H = H^{(A)} + H^{(B)}, \quad (4.21)$$

где

$$H^{(A)} = \frac{1}{2} (T_q + T_{qq}) \dot{q}^{(A)2} + \frac{1}{2} (k_q + h) q^{(A)2} \quad (4.22)$$

и

$$H^{(B)} = \frac{1}{2} (T_q - T_{qq}) \dot{q}^{(B)2} + \frac{1}{2} (k_q - h) q^{(B)2}, \quad (4.23)$$

т. е. мы действительно получаем разделение энергии на энергию симметричных и энергию антисимметричных валентных колебаний. В (4.20) отсутствуют члены типа $\dot{q}^{(A)} \dot{q}^{(B)}$ и $q^{(A)} q^{(B)}$, характеризующие взаимодействие координат $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$. Это разделение энергии на независимые части может быть обосновано, исходя из общего требования инвариантности колебательной энергии при операциях симметрии. Действительно, если выражение для энергии содержит члены

взаимодействия типа $A_0 \dot{q}^{(A)} \dot{q}^{(B)}$ и $B_0 q^{(A)} q^{(B)}$, то при операциях симметрии в силу (4.18) эти члены перейдут в члены типа $-A_0 \dot{q}^{(A)} \dot{q}^{(B)}$ и $-B_0 q^{(A)} q^{(B)}$, т. е. они меняют знак. Однако операции симметрии не могут, очевидно, что-либо изменить в физических свойствах системы, определяемых видом выражения для энергии. Вид выражения для энергии не должен изменяться при операциях симметрии — в этом состоит условие инвариантности энергии; в частности, члены, меняющие знак, должны обращаться в нуль (иначе получились бы два разных решения колебательной задачи), т. е. в рассматриваемом случае $A_0 = 0$ и $B_0 = 0$, что и требовалось доказать. Вопрос об инвариантности энергии колебаний в общем случае любой симметричной молекулы будет рассмотрен в главе 5.

Отметим, что благодаря нормировке [см. (4.13)] при переходе от (4.19) к (4.22) и (4.23) не появляется дополнительных множителей при коэффициентах в этих формулах, которые получились бы при иной нормировке.

Мы до сих пор рассматривали поведение смещений при некоторых из операций группы. Для полной характеристики симметрии смещений нужно задать поведение соответствующих координат при всех операциях симметрии группы, т. е. в данном случае при операциях C_1 , C_2 , $\sigma^{(1)}$, $\sigma^{(2)}$ (см. табл. 3). $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$ преобразуются согласно закону (4.18) при повороте C_2 на 180° вокруг оси молекулы и при отражении $\sigma^{(2)}$ в плоскости, перпендикулярной к плоскости молекулы. При тождественной операции C_1 и при отражении в плоскости молекулы $\sigma^{(1)}$ q_1 и q_2 не изменяются, а следовательно, и

$$q^{(A)''} = q^{(A)}, \quad q^{(B)''} = q^{(B)}. \quad (4.24)$$

В результате мы можем составить следующую таблицу, дающую закон преобразования координат $q^{(A)}$ и $q^{(B)}$ при операциях симметрии.

Координаты симметрии	Операции симметрии			
	C_1	C_2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$
Симметричная координата $q^{(A)}$	1	1	1	1
Антисимметричная координата $q^{(B)}$	1	-1	1	-1

Здесь даны множители (± 1), на которые умножается данная координата при операциях симметрии. Мы видим, что $q^{(A)}$ симметрична относительно всех операций, $q^{(B)}$ антисимметрична относительно C_2 и $\sigma^{(2)}$. Для

каждой группы симметрии существует вполне определенное число различных типов симметрии смещений, описываемых координатами симметрии соответствующих типов. Для группы C_{2v} , помимо типов симметрии смещений, рассмотренных выше, возможны смещения

ещё двух типов, а именно, антисимметричные относительно поворота C_2 и отражения $\sigma^{(1)}$ и антисимметричные относительно обоих отражений $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$. Подобные типы смещений не осуществляются для молекулы H_2O , но возможны для более сложных молекул, принадлежащих к группе C_{2v} , например, для дихлорметана CH_2Cl_2 . Для этой молекулы изменения связей $C-Cl$, лежащих в плоскости $\sigma^{(2)}$, могут происходить антисимметрично относительно C_2 и $\sigma^{(1)}$ (рис. 93, а, $q_3 = -q_4$), а изменения четырёх углов могут происходить антисимметрично относительно обеих плоскостей $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$ (рис. 93, б,

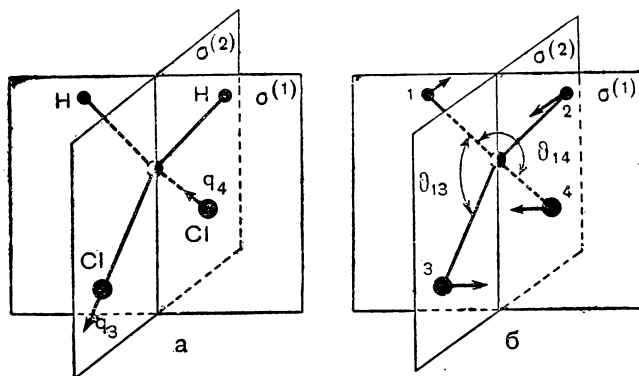


Рис. 93. Симметрия смещений для молекулы CH_2Cl_2 : а — смещения, антисимметричные относительно C_2 и $\sigma^{(1)}$, б — смещения, антисимметричные относительно $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$.

$\delta_{13} = -\delta_{14} = -\delta_{23} = \delta_{24}$). Мы приводим полную таблицу возможных типов симметрии для группы C_{2v} (табл. 9).

Здесь введены обычно применяемые обозначения для типов симметрии. A означает симметрию относительно оси C_2 , B — антисимметрию относительно этой оси, индексы 1 и 2 — симметрию и антисимметрию по отношению к плоскостям $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$. Для типа A_1 координаты сохраняют свой знак для любых операций симметрии группы; при соответствующих смещениях полностью сохраняется симметрия нормальной конфигурации и поэтому данный тип называется полностью симметричным. В последнем столбце таблицы приведены примеры смещений каждого типа, выраженные через координаты симметрии.

Составляя подобные таблицы для каждой группы симметрии, мы получим полную классификацию колебательных координат по типам симметрии. Эта классификация определяется только тем, какую группу симметрии мы имеем; она одинакова для всех молекул, относящихся к данной группе. Конкретной структурой молекулы

Типы симметрии колебаний для группы C_{2v}

Типы симметрии		Операции симметрии				Примеры смещений	
Координаты	Обозначения	C_1	C_2	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	H_2O	CH_2Cl_2
Полностью симметричные	A_1	1	1	1	1	$q_1 = q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(A)}$ $= \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(A)}$	$q_1 = q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q_H^{(A_1)}$ $q_3 = q_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} q_{Cl}^{(A_1)}$
Антисимметричные относительно C_2 и $\sigma^{(1)}$	B_2	1	-1	-1	1	—	$q_3 = -q_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} q_{Cl}^{(B_2)}$
Антисимметричные относительно C_2 и $\sigma^{(2)}$	B_1	1	-1	1	-1	$q_1 = -q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(B)}$	$q_1 = -q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} q_H^{(B_1)}$
Антисимметричные относительно $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$	A_2	1	1	-1	-1	—	$\delta_{13} = -\delta_{14} = -\delta_{23} = \delta_{24} = \frac{1}{2} \delta^{(A_2)}$

определяется число колебательных координат каждого типа симметрии и род этих координат — координаты данного типа симметрии могут быть валентными или деформационными, относиться к различным связям. Например, для молекулы воды полностью симметричной

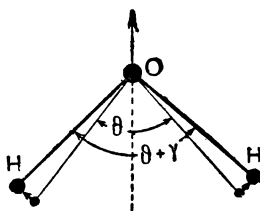


Рис. 94. Координата γ для молекулы H_2O .

координатой, помимо $q^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2)$,

является деформационная координата γ — изменение угла $H-O-H$, переходящая сама в себя при любой операции симметрии (рис. 94). Всего для этой молекулы мы имеем две симметричные координаты $q^{(A)}$ и $\gamma^{(A)} = \gamma$ и одну антисимметричную $q^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2)$. Как будет показано

в дальнейшем (гл. 5), при каждом колебании молекулы изменяются с некоторой частотой координаты определённого типа симметрии, а число координат данного типа симметрии даёт число колебаний этого типа. Таким образом, для молекулы воды имеется два полностью симметричных

колебания типа A_1 и одно антисимметричное колебание типа $B_1^{(1)}$. Для подсчёта числа колебаний различных типов симметрии и определения вида соответствующих координат симметрии для данной молекулы следует для каждого рода эквивалентных координат перейти к координатам симметрии. Для молекулы воды мы это как раз и выполнили. Для молекулы CH_2Cl_2 (рис. 95) аналогичные данные приведены в табл. 10. Общее число естественных координат равно 10, из них 9 независимых (имеется одно дополнительное условие для шести углов α , μ , δ_{13} , δ_{14} , δ_{23} , δ_{34}). Координаты симметрии для связей q_1 и q_2 вводятся совершенно так же, как для q_1 и q_2 для молекулы H_2O . Для связей q_3 и q_4 возможны смещения симметричные ($q_3^{(A_1)} = q_4^{(A_1)}$) и антисимметричные ($q_3^{(B_1)} = -q_4^{(B_1)}$) относительно плоскости $\sigma^{(1)}$ и оси C_2 ; последние, очевидно, относятся к типу симметрии B_1 (см. таблицу 9). Изменения α и μ углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ и $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ представляют собой уже готовые полностью симметричные координаты. Наконец, для четырёх эквивалентных изменений углов δ_{ik} возможны все четыре типа симметрии смещений:

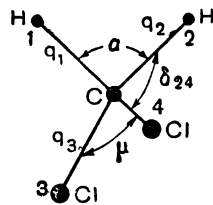


Рис. 95. Молекула CH_2Cl_2 .

$$\left. \begin{aligned} \text{типа } A_1: & \quad \delta_{13}^{(A_1)} = \delta_{14}^{(A_1)} = \delta_{23}^{(A_1)} = \delta_{24}^{(A_1)} = \frac{1}{2} \delta^{(A_1)}, \\ \text{типа } B_1: & \quad \delta_{13}^{(B_1)} = -\delta_{14}^{(B_1)} = \delta_{23}^{(B_1)} = -\delta_{24}^{(B_1)} = \frac{1}{2} \delta^{(B_1)}, \\ \text{типа } B_2: & \quad \delta_{13}^{(B_2)} = \delta_{14}^{(B_2)} = -\delta_{23}^{(B_2)} = -\delta_{24}^{(B_2)} = \frac{1}{2} \delta^{(B_2)}, \\ \text{типа } A_2: & \quad \delta_{13}^{(A_2)} = -\delta_{14}^{(A_2)} = -\delta_{23}^{(A_2)} = \delta_{24}^{(A_2)} = \frac{1}{2} \delta^{(A_2)}, \end{aligned} \right\} (4.25)$$

которые мы получаем, полагая

$$\left. \begin{aligned} \delta_{13} &= \frac{1}{2} (\delta^{(A_1)} + \delta^{(B_1)} + \delta^{(B_2)} + \delta^{(A_2)}), \\ \delta_{14} &= \frac{1}{2} (\delta^{(A_1)} - \delta^{(B_1)} + \delta^{(B_2)} - \delta^{(A_2)}), \\ \delta_{23} &= \frac{1}{2} (\delta^{(A_1)} + \delta^{(B_1)} - \delta^{(B_2)} - \delta^{(A_2)}), \\ \delta_{34} &= \frac{1}{2} (\delta^{(A_1)} - \delta^{(B_1)} - \delta^{(B_2)} + \delta^{(A_2)}). \end{aligned} \right\} (4.25a)$$

1) При этом для каждого симметричного колебания будут изменяться обе координаты $q^{(A)}$ и $\gamma^{(A)}$, но лишь с различными относительными амплитудами. То же имеет место и в общем случае — при каждом из n_s колебаний симметрии S изменяются n_s координат типа симметрии S . Приближённо, однако, часто можно выделить для отдельных колебаний координаты, меняющиеся наиболее сильно (см. стр. 91).

Таблица 10
Число колебаний различных типов симметрии и координат симметрии для молекулы CH_2Cl_2

Род эквивалентных координат	Обозначения	Число эквивалентных координат	Координаты симметрии				
			типа A_1	типа B_1	типа B_2		
Изменения длин связей С—Н	q_1, q_2	2	$q_{\text{H}}^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2)$	—	$q_{\text{H}}^{(B_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2)$	типа A_2	—
Изменения длин связей С—Cl	q_3, q_4	2	$q_{\text{Cl}}^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_3 + q_4)$	$q_{\text{Cl}}^{(B_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_3 - q_4)$	—	—	—
Изменение угла Н—С—Н	$\alpha = \alpha_{12}$	1	$\alpha^{(A_1)} = \alpha$	—	—	—	—
Изменение угла Cl—С—Cl	$\mu = \mu_{34}$	1	$\mu^{(A_1)} = \mu$	—	—	—	—
Изменение угла Н—С—Cl	$\delta_{13}, \delta_{14}, \delta_{23}, \delta_{24}$	4	$\delta^{(A_1)} = \frac{1}{2}(\delta_{13} + \delta_{14} + \delta_{23} + \delta_{24})$	$\delta^{(B_1)} = \frac{1}{2}(\delta_{13} - \delta_{14} + \delta_{23} - \delta_{24})$	$\delta^{(B_2)} = \frac{1}{2}(\delta_{12} + \delta_{14} - \delta_{23} - \delta_{24})$	$\delta^{(A_2)} = \frac{1}{2}(\delta_{13} - \delta_{14} - \delta_{23} + \delta_{24})$	1
Всего		10 (1 зависимая)	5 (1 зависимая)	2	2		1

и считая для каждого типа симметрии, отличной от нуля, лишь соответствующую координату симметрии ¹⁾).

Из данного примера видно, что при подсчёте числа колебаний и определении вида координат симметрии существенно наличие различных типов эквивалентных координат, обладающих различной собственной симметрией. Эквивалентные координаты можно классифицировать по их собственной симметрии совершенно так же, как и эквивалентные расстояния и углы, изменениями которых они являются. Например, q_1 и q_2 лежат в плоскости $\sigma^{(1)}$ и обладают собственной симметрией C_s , их число согласно (2.42) равно 2 (отношению порядка группы, т. е. четырём к двум). Координаты δ_{ik} не лежат на элементах симметрии, и их число согласно (2.41) равно порядку группы, т. е. четырём. Для каждого рода эквивалентных координат с определённой собственной симметрией получается и вполне определённая классификация соответствующих координат симметрии по типам симметрии. Например, четырём координатам δ_{ik} соответствует по одной координате симметрии каждого из типов A_1, B_1, B_2 и A_2 .

В результате всего изложенного в данном разделе мы приходим к выводу, что для каждой группы симметрии необходимо рассматривать как общую классификацию колебаний по типам симметрии для всех молекул, относящихся к группе, так и классификацию родов эквивалентных координат по их собственной симметрии, которая также может быть выполнена в общем виде. Для конкретных молекул на основе этого можно классифицировать координаты симметрии по их принадлежности к определённому типу симметрии и по их зависимости от эквивалентных координат определённого рода. Например, $q_{Cl}^{(B_1)}$ в таблице 10 является координатой симметрии типа B_1 , характеризующей изменения эквивалентных связей C—Cl. Коэффициенты, связывающие координаты симметрии с эквивалентными координатами, зависят и от типа симметрии и от рода эквивалентных координат, а именно от собственной симметрии последних, и полностью определяются свойствами симметрии. Мы будем называть их коэффициентами симметрии. Координату симметрии типа симметрии R можно представить в общем виде как

$$z_{\lambda}^{(R)} = \sum_{\gamma} c_{\lambda\gamma}^{(R)} x_{\lambda\gamma}, \quad (4.26)$$

где λ указывает род эквивалентных координат, а γ — номер эквивалентной координаты x рода λ . Коэффициенты $c_{\lambda\gamma}^{(R)}$ и представляют

¹⁾ Множитель $\frac{1}{2}$ введён, как и ранее $\frac{1}{\sqrt{2}}$, для нормировки. Благодаря этому сумма квадратов координат при преобразовании (4.25а) остаётся неизменной.

собой коэффициенты симметрии. Для изменений длин связей C—Cl в молекуле CH_2Cl_2 мы имеем, например, согласно таблице 10

$$\left. \begin{aligned} q_{\text{Cl}}^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} q_3 + \frac{1}{\sqrt{2}} q_4, \\ q_{\text{Cl}}^{(B_2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} q_3 - \frac{1}{\sqrt{2}} q_4, \end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} c_{\text{Cl},3}^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_{\text{Cl},4}^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}; \\ c_{\text{Cl},3}^{(B_2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, & c_{\text{Cl},4}^{(B_2)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (4.28)$$

Коэффициенты симметрии удовлетворяют условиям ортогональности¹⁾

$$\sum c_{\lambda\gamma}^{(R)} c_{\lambda\gamma}^{(S)} = \delta_{RS} \quad (4.29)$$

и

$$\sum_R c_{\lambda\gamma}^{(R)} c_{\lambda\beta}^{(R)} = \delta_{\gamma\beta}, \quad (4.30)$$

где δ , как обычно, равно единице при одинаковых индексах и равно нулю при различных индексах. Формула (4.29) означает, что сумма квадратов коэффициентов, стоящих в одной строке (R задано), равна единице, а сумма произведений соответствующих элементов различных строк ($R \neq S$) равна нулю.

Например, в случае коэффициентов (4.28) мы имеем

$$\left. \begin{aligned} (c_{\text{Cl},3}^{(A_1)})^2 + (c_{\text{Cl},4}^{(A_1)})^2 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1 \\ c_{\text{Cl},3}^{(A_1)} c_{\text{Cl},3}^{(B_2)} + c_{\text{Cl},4}^{(A_1)} c_{\text{Cl},4}^{(B_2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.31)$$

Формула (4.30) определяет аналогичные соотношения для коэффициентов, стоящих в одном столбце, и в случае (4.28) даёт

$$\left. \begin{aligned} (c_{\text{Cl},3}^{(A_1)})^2 + (c_{\text{Cl},3}^{(B_2)})^2 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1 \\ c_{\text{Cl},3}^{(A_1)} c_{\text{Cl},4}^{(A_1)} + c_{\text{Cl},3}^{(B_2)} c_{\text{Cl},4}^{(B_2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.32)$$

В (4.31) суммирование производится по номерам эквивалентных связей, в (4.32) — по различным типам симметрии.

В силу ортогональности коэффициентов симметрии преобразование, обратное преобразованию (4.26), выражается через те же коэффициенты.

¹⁾ Ортогональность коэффициентов симметрии вытекает из того, что при операциях симметрии преобразуются ортогональным образом как естественные координаты $x_{\lambda\gamma}$, так и координаты симметрии $z_{\lambda}^{(R)}$ (см. стр. 160).

Формулы (4.26) определяют координаты симметрии через эквивалентные естественные координаты. Обратное преобразование, определяющее эквивалентные естественные координаты через координаты симметрии, будет иметь вид:

$$x_{\lambda\gamma} = \sum_R c_{\lambda\gamma}^{(R)} z_{\lambda}^{(R)}, \quad (4.33)$$

причём суммирование производится по различным типам симметрии. Преобразованием, обратным (4.27), является преобразование

$$\left. \begin{aligned} q_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} q_{Cl}^{(A_1)} + \frac{1}{\sqrt{2}} q_{Cl}^{(B_2)}, \\ q_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} q_{Cl}^{(A_1)} - \frac{1}{\sqrt{2}} q_{Cl}^{(B_2)}. \end{aligned} \right\} \quad (4.34)$$

Другим примером соотношений (4.33) являются формулы (4.25а), где суммирование производится по четырём типам симметрии A_1 , B_1 , B_2 , A_2 .

В дальнейшем мы рассмотрим для различных групп симметрии классификацию колебаний по типам симметрии и классификацию родов эквивалентных координат по их собственной симметрии; для каждого рода эквивалентных координат будут даны классификация координат симметрии и значения коэффициентов симметрии. При этом мы, так же как и в главе 2, последовательно разберём сперва группы, не содержащие осей симметрии порядка выше двух, затем группы с выделенной осью порядка не ниже третьего и, наконец, группы с несколькими осями порядка не ниже третьего.

Типы колебаний и координаты симметрии для простейших групп

Для групп, содержащих только простейшие элементы симметрии — плоскости симметрии σ , центр симметрии i и оси симметрии второго порядка C_2 , — классификация колебаний получается весьма просто. По отношению к каждой из этих операций симметрии смещения могут быть симметричными или антисимметричными. В случае групп второго порядка C_2 , C_2 и C_i , содержащих один элемент симметрии (плоскость, ось второго порядка и центр соответственно) и, следовательно, одну операцию симметрии (помимо тождественной), смещения разделяются на два типа — симметричные и антисимметричные; координаты, описывающие симметричные смещения, не изменяются при операции сим-

метрии, координаты, описывающие антисимметричные смещения, меняют при этом знак (аналогично формулам (4.17)). Мы будем их обозначать

$$\begin{aligned} \text{группа } C_2 & \left\{ \begin{array}{l} A \text{ — симметричные относительно оси } C_2, \\ B \text{ — антисимметричные относительно оси } C_2; \end{array} \right. \\ \text{группа } C_s & \left\{ \begin{array}{l} A' \text{ — симметричные относительно плоскости } \sigma, \\ A'' \text{ — антисимметричные относительно плоскости } \sigma; \end{array} \right. \\ \text{группа } C_i & \left\{ \begin{array}{l} A_g \text{ — симметричные относительно центра } i, \\ A_u \text{ — антисимметричные относительно центра } i. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Группы четвёртого порядка C_{2v} , C_{2h} и D_2 получаются, как мы видели, в главе 2 (стр. 64) сочетанием двух элементов симметрии (C_2 и σ_v , C_2 и σ_h , C_2 и i). Относительно каждого из этих элементов смещения могут быть симметричными и антисимметричными, и мы получаем *четыре* типа симметрии. Для случая группы C_{2v} соответствующая таблица была уже приведена выше (табл. 9). Существенно, что свойства смещений относительно двух операций симметрии полностью определяют их свойства относительно третьей, получающейся сочетанием данных операций. Действительно, если при первой операции симметрии координата умножается на a ($a = \pm 1$), а при второй операции на b ($b = \pm 1$), то при результирующей операции координата умножится на $c = ab$. Например, смещения типа B_1 согласно таблице 9 меняют знак при повороте C_2 на 180° ($a = -1$) и не меняют знака при отражении $\sigma^{(1)}$ ($b = 1$), следовательно, меняют знак ($c = -1$) при повороте с последующим отражением $\sigma^{(1)}$, дающим отражение $\sigma^{(2)}$.

Сохраняя обозначения A и B для симметрии и антисимметрии относительно оси и значки $'$ и $''$ для симметрии и антисимметрии относительно перпендикулярной плоскости σ_h , мы получаем для группы C_{2h} четыре типа симметрии A' , A'' , B' , B'' . Для группы C_{2v} обозначения были даны в таблице 9, а для группы D_2 мы обозначим типы симметрии через A_1 (полностью симметричный) и B_1 , B_2 , B_3 (симметричные относительно осей 1, 2 и 3 соответственно).

Группа восьмого порядка V_h получается добавлением ещё одного независимого элемента симметрии к любой из групп четвёртого порядка. Симметрии смещения относительно соответствующей операции могут быть симметричными и антисимметричными, и число типов симметрии удваивается. Мы обозначим получающиеся восемь типов симметрии A_{1g} , A_{2u} , B_{1g} , B_{1u} , B_{2g} , B_{2u} , B_{3g} , B_{3u} , где g и u указывают симметрию и антисимметрию относительно центра. Эти обозначения соответствуют переходу от группы $D_2 = V$ к группе V_h добавлением центра симметрии. Число типов симметрии для всех рассмотренных групп равно их порядку, т. е. двум, четырём и восьми, в соответствии с наличием одного, двух и трёх независимых элементов симметрии.

В таблице 11 приведены типы симметрии колебаний для рассмотренных нами групп. Так же, как и в таблице 9, для каждой операции

симметрии даны множители, на которые умножается координата симметрии при этой операции.

Теперь мы рассмотрим классификацию различных родов эквивалентных координат. Эта классификация, как мы указывали, определяется собственной симметрией каждого рода координат. Для наглядности мы приводим на рис. 96 примеры молекул, принадлежащих к каждой из групп, для которых типы симметрии колебаний даются таблицей 11.

Для всех групп симметрии возможны координаты, переходящие сами в себя при любых операциях симметрии и всегда преобразующиеся соответственно этому по закону

$$x' = x. \quad (4.35)$$

Их собственная симметрия совпадает с симметрией группы. Примерами являются изменение Q связи $O-O$ в H_2O_2 , изменения α и μ углов $H-C-H$ и $Cl-C-Cl$ в $C_2H_2Cl_2$ и изменения Q связи $C-C$ в остальных молекулах, изображённых на рис. 96.

Далее, для групп второго порядка C_2 , C_s и C_i возможны пары эквивалентных координат, переходящих друг в друга при единственной операции симметрии, отличной от тождественной, например, изменения q_1 и q_2 длин связей

Таблица 11

Типы симметрии колебаний для простейших групп

Группа	Опера- ции	Тип симметрии										$D_{2h} = V_h$							
		C_2		C_s	C_i	C_{2v}		C_{2h}		$D_2 = V$									
		A	B	A'	A''	A _u	A _g	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃	A _{1g}	A _{1u}	B _{1g}	B _{1u}	B _{2g}	B _{2u}	B _{3g}	B _{3u}
C_1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_2^{(t)}$																			
$C_2^{(n)}$																			
$C_2^{(t)}$		1	-1					1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\sigma^{(t)}$								1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\sigma^{(n)}$								1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\sigma^{(t)}$				1	-1							1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
i						1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1

О — Н для H_2O . Они не обладают собственной симметрией (переходят сами в себя лишь при тождественной операции) и им соответствуют симметричные и антисимметричные смещения

$$\text{и } \left. \begin{aligned} q_1^{(A)} &= q_2^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(A)} \\ q_1^{(B)} &= -q_2^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(B)} \end{aligned} \right\} \quad (4.36)$$

описываемые координатами симметрии

$$\text{и } \left. \begin{aligned} q^{(A)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2) \\ q^{(B)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) \end{aligned} \right\} \quad (4.37)$$

Пары эквивалентных координат возможны и для групп четвертого порядка C_{2v} , C_{2h} , D_2 и группы восьмого порядка V_h , например, изменения q_1 и q_2 связей С — Н для $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (собственная симметрия C_s), которые мы уже рассматривали выше, изменения γ_{12} и γ_{34} углов С — С — С для $\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$ (собственная симметрия C_{2v}). Координаты q_1 и q_2 не изменяются при отражении в плоскости $\sigma^{(n)} = \sigma^{(1)}$, и получающиеся для них координаты симметрии не должны поэтому изменяться при этом отражении; из таблицы 11 следует, что этому условию удовлетворяют типы симметрии A_1 и B_2 . Возможны симметричные смещения $q_1^{(A_1)} = q_2^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(A_1)}$ и антисимметричные $q_1^{(B_2)} = -q_2^{(B_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(B_2)}$, описываемые координатами симметрии

$$q^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2), \quad (4.38)$$

$$q^{(B_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2). \quad (4.39)$$

Аналогичным образом углы γ_{12} и γ_{34} не изменяются при операциях симметрии (рис. 96, *ж*) $C_2^{(z)}$, $\sigma^{(n)}$ и $\sigma^{(c)}$ и согласно таблице 11 для них возможны типы симметрии A_{1g} и B_{1u} , которым соответствуют смещения

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{12}^{(A_{1g})} &= \gamma_{34}^{(A_{1g})} = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(A_{1g})}, \\ \gamma_{12}^{(B_{1u})} &= -\gamma_{34}^{(B_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(B_{1u})}, \end{aligned} \right\} \quad (4.40)$$

описываемые координатами

$$\left. \begin{aligned} \gamma^{(A_{1g})} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{12} + \gamma_{34}), \\ \gamma^{(B_{1u})} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{12} - \gamma_{34}). \end{aligned} \right\} \quad (4.41)$$

Таким образом, мы всегда получаем для пар эквивалентных координат полностью симметричные смещения и антисимметричные смещения типа, для которого собственная симметрия сохраняется.

Для групп четвёртого порядка возможны четвёрки эквивалентных координат, не обладающих собственной симметрией, например, координаты δ_{ik} для CH_2Cl_2 [см. (4.25) и (4.25a)] и изменения q_1, q_2, q_3, q_4 связей С—Н для $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (рис. 96, д). В этих случаях получаются смещения всех четырёх возможных типов симметрии, причём связь смещений с координатами симметрии сразу определяется согласно таблице 11, если учесть, каким образом операции симметрии переводят одну эквивалентную координату в другие. Рассмотрим, например, колебания типа А для $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Координата q_1 операцией симметрии $C_2^{(z)}$ превращается в q_3 , операцией $\sigma^{(x)}$ — в q_2 и операцией i — в q_4 . Для $C_2^{(z)}$ знак сохраняется, а для $\sigma^{(x)}$ и i меняется на обратный, поэтому

$$q_1 = -q_2 = q_3 = -q_4 = \frac{1}{2} q^{(A'' 1)}. \quad (4.42)$$

Координата симметрии

$$q^{(A'' 1)} = \frac{1}{2} (q_1 + q_2 - q_3 - q_4). \quad (4.43)$$

Четвёрки эквивалентных координат возможны и для группы V_h , например, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 . Из их собственной симметрии (в данном случае C_2 , так как связи С—С лежат в плоскости $\sigma^{(z)}$) сразу видно, каким типам симметрии они соответствуют. При операции $\sigma^{(z)}$ сохраняют знак координаты типов A_{1g}, B_{1u}, B_{2u} и B_{3g} . Для каждого из этих типов связь смещений с координатами симметрии находится согласно таблице 11 и рис. 96, ж. Рассмотрим колебания симметрии B_{2u} . Координата Q_1 превращается операциями $C_2^{(z)}$ и $\sigma^{(y)}$ в Q_2 , операциями $C_2^{(y)}$ и $\sigma^{(z)}$ в Q_3 и операциями $C_2^{(x)}$ и i в Q_4 . Для типа симметрии B_{2u}

1) В самом деле, для q_2 мы имеем, например, $q'_1 = \sigma^{(z)} q_1 = q_2$, а с другой стороны, полагая $q'_1 = \frac{1}{2} q^{(A'' 1)}$, получаем согласно таблице 11

$$q'_1 = \frac{1}{2} q^{(A'' 1)'} = \frac{1}{2} \sigma^z \cdot q^{(A'' 1)} = -\frac{1}{2} q^{(A'' 1)} = -q_1,$$

т. е.

$$q_2 = -q_1.$$

в первом и третьем случаях меняется знак (см. столбец B_{2u} для группы V_h), и мы имеем

$$Q_1^{(B_{2u})} = -Q_2^{(B_{2u})} = Q_3^{(B_{2u})} = -Q_4^{(B_{2u})} = \frac{1}{2} Q^{(B_{2u})}, \quad (4.44)$$

а координата симметрии

$$Q^{(B_{2u})} = \frac{1}{2} (Q_1 - Q_2 + Q_3 - Q_4). \quad (4.45)$$

Наконец, для группы V_h возможны восьмёрки эквивалентных координат, не обладающих собственной симметрией, например, изменения $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6, q_7, q_8$ длин связей С — Н в $C_2(CH_8)_4$. Для них получаются все восемь типов симметрии, причём соответствующие им смещения находятся совершенно так же, как в рассмотренных случаях, с помощью рис. 96, *ж* и таблицы 11. Нормировочный множитель для перехода к координатам симметрии будет равен $\frac{1}{\sqrt{8}}$ ¹⁾.

Общее правило для определения типов симметрии и соответствующих смещений и координат симметрии для заданного рода эквивалентных координат можно сформулировать следующим образом.

Прежде всего определяется собственная симметрия эквивалентных координат и берутся согласно таблице 11 те типы симметрии, для которых собственная симметрия сохраняется (стоит +1 для операций, переводящих координату x_1 саму в себя). Число таких типов симметрии автоматически равно числу эквивалентных координат. Для каждого из типов симметрии (определённый столбец в таблице 11) соотношение между смещениями определяется согласно таблице 11 и пространственной схеме молекулы: со знаком плюс (минус) берутся координаты x_1 , получаемые из исходной координаты x_1 применением тех операций симметрии, для которых в таблице стоит плюс (минус). Сами координаты симметрии выражаются через сумму эквивалентных координат,

взятых с теми же знаками и с нормировочным множителем $\frac{1}{\sqrt{r_\lambda}}$,

где r_λ — число эквивалентных координат рассматриваемого рода. Всего мы получаем r_λ^2 коэффициентов симметрии, при помощи которых r_λ координат симметрии выражаются через r_λ эквивалентных координат, и обратно, r_λ эквивалентных координат выражаются через r_λ координат симметрии.

¹⁾ Значение нормировочного множителя во всех рассмотренных случаях равно просто $\frac{1}{\sqrt{r_\lambda}}$, где r_λ — число эквивалентных координат данного рода λ .

При таком нормировочном множителе, очевидно, сохраняется сумма квадратов координат.

Для классификации колебаний заданной молекулы по типам симметрии достаточно рассмотреть последовательно все осуществляющиеся для неё рода эквивалентных координат, подобно тому как это было выполнено выше для молекулы CH_2Cl_2 (см. таблицу 10).

Типы колебаний и координаты симметрии для групп с выделенной осью симметрии порядка не ниже третьего¹⁾

Для групп с выделенной осью симметрии порядка не ниже третьего классификация колебаний усложняется, что связано с более сложным законом преобразования координат при операциях симметрии. Уже в простейшем случае наличия выделенной оси третьего порядка,

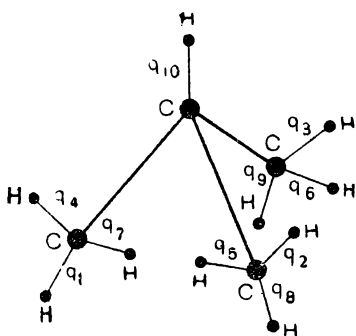


Рис. 97. Молекула изобутана $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$.

а именно, для молекулы NH_3 (группа C_{3v}) тройки естественных координат при операциях поворота переставляются циклическим образом, например, q_1 , q_2 и q_3 при операции C_3 [см. (4.2)]; q_3 становится на место q_1 , q_2 — на место q_3 и q_1 — на место q_2 . Смещения полностью симметричных и антисимметричных типов могут осуществляться и для групп рассматриваемого типа. Для полностью симметричного типа все эквивалентные координаты равны друг другу, например, для NH_3

$$q_1^{(A)} = q_2^{(A)} = q_3^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{3}} q^{(A)}, \quad (4.46)$$

для антисимметричных типов координаты меняют знак при некоторых операциях симметрии. Например, для молекулы изобутана $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ (рис. 97), имеющей, так же как и NH_3 , симметрию C_{3v} , для шести эквивалентных изменений $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$ длин связей C—H наряду с полностью симметричными смещениями

$$q_1^{(A_1)} = q_2^{(A_1)} = q_3^{(A_1)} = q_4^{(A_1)} = q_5^{(A_1)} = q_6^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} q^{(A_1)} \quad (4.47)$$

возможны антисимметричные смещения

$$q_1^{(A_2)} = q_2^{(A_2)} = q_3^{(A_2)} = -q_4^{(A_2)} = -q_5^{(A_2)} = -q_6^{(A_2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} q^{(A_2)}. \quad (4.48)$$

Эти смещения меняют знак при отражении в любой из трёх эквивалентных плоскостей $\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)}$, проходящих через ось симметрии

¹⁾ М. А. Ельяшевич, ЖФХ 15, {31, 1941; ЖЭТФ 13, 65, 1943.

третьего порядка. В самом деле, при отражении $\sigma^{(1)}$, например, представляются q_1 и q_4 , q_2 и q_6 , q_3 и q_5 . По отношению к поворотам эти смещения симметричны.

Симметричная и антисимметричная координаты выражаются через эквивалентные координаты по формулам

$$q^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6), \quad (4.49)$$

$$q^{(A_2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (q_1 + q_2 + q_3 - q_4 - q_5 - q_6), \quad (4.50)$$

аналогичным формулам, получающимся для простейших групп, которые были нами рассмотрены в предыдущем разделе. Координаты $q^{(A_1)}$ и $q^{(A_2)}$ при операциях симметрии переходят сами в себя с точностью до знака и совершенно подобны координатам типов симметрии, приведённых в таблице 11.

Однако имеется важное отличие разбираемого случая. Оно состоит в том, что, помимо симметричных и антисимметричных координат, получаются и координаты симметрии иного типа, которые преобразуются при операциях симметрии уже не каждая в отдельности, а попарно. В частности, трём эквивалентным координатам q_1, q_2, q_3 для NH_3 будут соответствовать три координаты симметрии, из которых одна является симметричной

$$q^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (q_1 + q_2 + q_3), \quad (4.51)$$

а две другие координаты нельзя уже ввести так, чтобы они также переходили сами в себя при операциях симметрии; они оказываются связанными между собой существенным образом. Такие пары связанных между собой координат носят название в р о ж д е н н ы х к о о р д и н а т.

Невозможность введения несвязанных между собой координат симметрии, помимо полностью симметричной $q^{(A)}$, может быть показана следующим образом. Пусть имеется координата q , через которую смещение выражается по формуле

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= aq, \\ q_2 &= bq, \\ q_3 &= cq \end{aligned} \right\} \quad (4.52)$$

и которая переходит сама в себя при всех операциях симметрии.

При повороте C_3 мы имеем закон преобразования эквивалентных координат (4.2), т. е.

$$\left. \begin{aligned} q'_1 &= q_3, \\ q'_2 &= q_1, \\ q'_3 &= q_2. \end{aligned} \right\} \quad (4.53)$$

Согласно поставленному условию

$$q' = C_3 q = kq, \quad (4.54)$$

а с другой стороны, из (4.52) и (4.53) следует, что

$$\left. \begin{aligned} q'_1 &= aq' = q_3 = cq; \\ q'_2 &= bq' = q_1 = aq; \\ q'_3 &= cq' = q_2 = bq \end{aligned} \right\} \quad (4.55)$$

и, следовательно,

$$\left. \begin{aligned} akq &= cq, \\ bkq &= aq, \\ ckq &= bq, \end{aligned} \right\} \quad (4.56)$$

откуда вытекают соотношения

$$\left. \begin{aligned} ak &= c, \\ bk &= a, \\ ck &= b, \end{aligned} \right\} \quad (4.57)$$

которые могут быть удовлетворены лишь при $k=1$ и $a=b=c$ ¹⁾, т. е. $q_1=q_2=q_3$, и координата q с точностью до множителя должна совпадать с симметричной координатой $q^{(A)}$. Мы имеем, таким образом, только одну координату из трёх, которая переходит сама в себя. Полученный результат связан с циклической перестановкой координат (4.53). Для разобранного ранее случая двух эквивалентных координат, преобразующихся по закону $q'_1=q_2$, $q'_2=q_1$, мы имели бы два коэффициента a и b в (4.52), и формулы (4.57) свелись бы к соотношениям

$$ak = b, \quad bk = a, \quad (4.58)$$

допускающим наряду с решением $k=1$, $a=b$ и решение $k=-1$, $a=-b$, $q_1=-q_2$, т. е. мы получили бы, помимо симметричных координат, и антисимметричные.

Понятие о вырожденных координатах можно легко ввести следующим образом.

Для симметричных или антисимметричных координат из закона их преобразования, написанного в общем виде, как

$$z' = kz, \quad \text{где } k = \pm 1, \quad (4.59)$$

причём знак этого коэффициента должен быть задан для любой операции симметрии, вытекает, что

$$z'^2 = k^2 z^2 = z^2, \quad (4.60)$$

т. е. что при любых операциях группы квадрат каждой симметричной или антисимметричной координаты симметрии остаётся неизменным. Более сложный случай представляют пары координат, преобразующиеся так, что остаётся неизменной сумма квадратов этих координат,

¹⁾ Если рассматривать только вещественные координаты. Для комплексных координат возможны решения $k = e^{\frac{2\pi}{3}i}$, $b = e^{\frac{2\pi}{3}i} a$, $c = e^{\frac{4\pi}{3}i} a$ и $k = e^{\frac{4\pi}{3}i}$, $b = e^{\frac{4\pi}{3}i} a$, $c = e^{\frac{2\pi}{3}i} a$. Мы, однако, везде применяем вещественные координаты симметрии.

а не квадрат каждой координаты в отдельности. Этим свойством обладают прямоугольные координаты x и y точки по отношению к её повороту вокруг оси z на любой угол φ . При подобном повороте они пресбразуются по известному закону (рис. 98)

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \varphi - y \sin \varphi, \\ y' &= x \sin \varphi + y \cos \varphi, \end{aligned} \right\} \quad (4.61)$$

$$x'^2 + y'^2 = x^2 + y^2, \quad (4.62)$$

т. е. сохраняется квадрат расстояния точки от начала. Если мы выберем для рассматриваемых нами групп выделенную ось за ось z , то сумма $x^2 + y^2$ сохраняется не только для любых поворотов вокруг этой оси, но и для всех прочих возможных операций симметрии, т. е. для всех отражений в плоскостях, проходящих через ось (σ_v, σ_d), в перпендикулярной плоскости (σ_h), в начале координат i и для всех поворотов вокруг перпендикулярных осей второго порядка (C_2). Так же как для симметричных и антисимметричных координат, полная характеристика закона их преобразования даётся таблицами типа таблиц 9 и 11 [дающих множитель $k = \pm 1$ в формуле (4.59)], для координат x и y закон преобразования даётся совокупностью коэффициентов в формуле

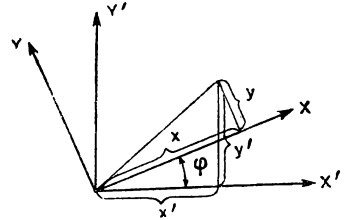


Рис. 98. Поворот прямоугольных координат x и y .

$$\left. \begin{aligned} x' &= k_{xx}x + k_{xy}y, \\ y' &= k_{yx}x + k_{yy}y, \end{aligned} \right\} \quad (4.63)$$

частным случаем которых являются формулы (4.61).

Для группы C_{3v} , например, нужно задать соответствующие коэффициенты для каждой из шести операций симметрии. Мы имеем для поворота C_3 ($\varphi = 120^\circ, \cos \varphi = -\frac{1}{2}, \sin \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2}$)

$$\left. \begin{aligned} x' &= -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y, \\ y' &= \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y, \end{aligned} \right\} \quad (4.64)$$

т. е. матрицу для совокупности коэффициентов

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}. \quad (4.65)$$

Для отражения в плоскости $\sigma^{(1)}$, совпадающей с плоскостью YZ

$$\left. \begin{aligned} x' &= -x = -1 \cdot x + 0 \cdot y, \\ y' &= y = 0 \cdot x + 1 \cdot y, \end{aligned} \right\} \quad (4.66)$$

т. е. имеем матрицу

$$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (4.67)$$

Аналогичным образом определяя все остальные матрицы, получаем совокупность матриц

операции группы C_{3v}	C_1	C_2	$C_3^2 = C_3^{-1}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
матрицы ко- эффициентов преобразо- вания	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$

(4.68)

полностью характеризующую закон преобразования между собой двух координат x и y . Эти координаты x и y и являются парой существенным образом связанных друг с другом вырожденных координат симметрии. Так как число их равно двум, то их называют дважды вырожденными. Как можно показать, все координаты симметрии для группы C_{3v} принадлежат либо к полностью симметричному типу A_1 , либо к антисимметричному типу A_2 , либо к данному типу дважды вырожденных координат, который принято обозначать буквой F . Мы можем теперь привести полную таблицу возможных типов симметрии для группы C_{3v} (табл. 12).

Вернёмся теперь к рассмотрению эквивалентных координат. Три эквивалентные координаты q_1 , q_2 и q_3 для NH_3 относятся к виду эквивалентных координат с собственной симметрией C_3 — каждая из них не меняется при операции отражения в плоскости $\sigma^{(i)}$ ($i = 1, 2, 3$ соответственно), в которой лежит данная связь. Мы видели выше, что одна из координат симметрии относится к полностью симметричному типу [см. (4.51)]; можно показать, что две другие, которые мы обозначим $q^{(E1)}$ и $q^{(E2)}$, являются дважды вырожденными, т. е. преобразуются точно так же, как прямоугольные координаты x и y , согласно матрицам (4.68), т. е., в частности, согласно (4.64) для C_3 и согласно (4.66) для $\sigma^{(1)}$. Координаты $q^{(1)}$ и $q^{(2)}$ представляют собой следующие линейные комбинации эквивалентных координат

$$\left. \begin{aligned} q^{(E1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} q_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} q_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_3 - q_2), \\ q^{(E2)} &= \frac{2}{\sqrt{6}} q_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_2 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2q_1 - q_2 - q_3). \end{aligned} \right\} \quad (4.69)$$

Таблица 12

Типы симметрии колебаний для группы C_{3v}

Типы симметрии	Обозначение	Операции симметрии						Примеры смещений данной симметрии
		C_1	C_3	$C_3^2 = C_3^{-1}$	$\sigma(1)$	$\sigma(2)$	$\sigma(3)$	
Полностью симметричные координаты	A_1	1	1	1	1	1	1	$q_1 = q_2 = q_3 =$ $= \frac{1}{\sqrt{3}} q^{(A_1)}$ для NH_3 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_5 =$ $= q_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} q^{(A_1)}$ для $CH(CH_3)_3$
Координаты, антисимметричные относительно отражений	A_2	1	1	1	-1	-1	-1	$q_1 = q_2 = q_3 = -q_4 =$ $= -q_5 = -q_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} q^{(A_2)}$ для $CH(CH_3)_3$
Дважды вырожденные координаты	E	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ -2 & -2 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ -2 & -2 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ 2 & 2 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ 2 & -2 \end{vmatrix}$	$q_1 = -2q_2 = -2q_3 =$ $= \sqrt{\frac{2}{3}} q^{(E)}$ и $q_4 = -q_5 =$ $= \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(E)}, q_6 = 0$ для NH_3

Формулы (4.69) вместе с формулой (4.51) дают переход от эквивалентных естественных координат к координатам симметрии. Обратный переход производится при помощи тех же коэффициентов симметрии, и мы получаем

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} q^{(A_1)} + \frac{2}{\sqrt{6}} q^{(E_{II})}, \\ q_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} q^{(A_1)} - \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(E_I)} - \frac{1}{\sqrt{6}} q^{(E_{II})}, \\ q_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} q^{(A_1)} + \frac{1}{\sqrt{2}} q^{(E_I)} - \frac{1}{\sqrt{6}} q^{(E_{II})}. \end{aligned} \right\} \quad (4.70)$$

Следовательно, связь естественных координат с координатами симметрии для групп с выделенной осью сложнее, чем для групп, не содержащих такой оси и рассмотренных ранее [ср., например, (4.70) с (4.12) и (4.25a)].

Из формул (4.64) вытекают следующие выражения смещений данной симметрии, получающихся, когда изменяется лишь одна из координат симметрии, а остальные равны нулю:

Смещения для полностью симметричной координаты $q^{(A_1)}$	Смещения для вырожденной координаты $q^{(E_I)}$	Смещения для вырожденной координаты $q^{(E_{II})}$
$q_1 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_1 = 0$	$q_1 = 1 \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot q^{(E_{II})},$
$q_2 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_2 = -1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot q^{(E_I)}$	$q_2 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot q^{(E_{II})},$
$q_3 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_3 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot q^{(E_I)}$	$q_3 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{6}} \cdot q^{(E_{II})}$

(4.71)

В этих формулах у смещений опущен для краткости значок, указывающий, к какому типу симметрии они относятся.

В отличие от первого типа смещений, определяемого независимой координатой $q^{(A_1)}$, для смещений типов E_I и E_{II} координаты симметрии $q^{(E_I)}$ и $q^{(E_{II})}$ являются связанными между собой существенным образом и совместно преобразуются при операциях симметрии по закону (4.68), подобно прямоугольным координатам x и y . Смещения, описываемые формулами (4.71), изображены на рис. 99, а, б, в. Для смещения симметрии E_I первая связь не изменяется, вторая и третья изменяются в противоположных направлениях, для смещений E_{II} изменяются все три связи, причём первая вдвое сильнее, чем вторая и третья.

Для шести эквивалентных координат q_1, q_2, q_3, q_4, q_5 и q_6 для молекулы изобутана $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ (рис. 97) также получаются дважды

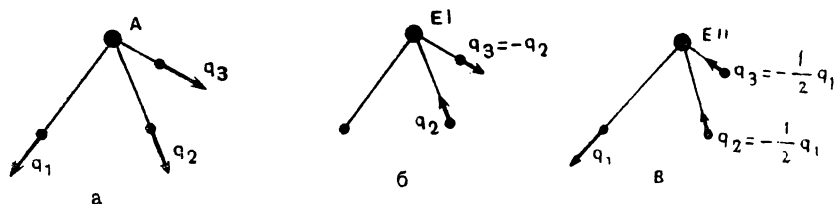


Рис. 99. Симметрия смещений q_1, q_2, q_3 : а — тип A_1 , б — тип E_1 , в — тип E_{11} .

вырожденные координаты симметрии, а именно, уже две пары $q^{(E_{1a})}, q^{(E_{11a})}$ и $q^{(E_{1b})}, q^{(E_{11b})}$. Вместе с симметричной и антисимметричной координатами $q^{(A_1)}$ и $q^{(A_2)}$ они образуют совокупность шести координат симметрии, через которые выражаются исходные эквивалентные координаты по формулам, аналогичным (4.70), но более громоздким. Выражения смещений, соответствующих изменениям каждой координаты симметрии в отдельности, аналогичные (4.71), имеют следующий вид: см. (4.72) на стр. 140.

Относительные смещения для всех шести случаев изображены на рис. 100; а — е. Для полностью симметричного типа изменения всех длин связей одинаковы, для антисимметричного типа величины этих изменений также одинаковы, но тройка координат q_4, q_5 и q_6 имеет обратный знак по сравнению с первой тройкой. Для двух вырожденных координат $q^{(E_{1b})}$ и $q^{(E_{11b})}$ обе тройки координат q_1, q_2, q_3 и q_4, q_5, q_6 меняются одинаково, а для $q^{(E_{1a})}$ и $q^{(E_{11a})}$ имеют обратный

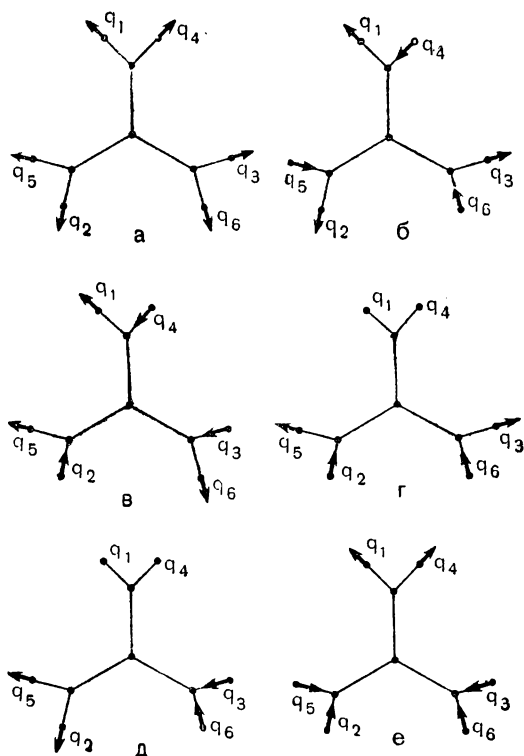


Рис. 100. Симметрия смещений $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$: а — тип A_1 , б — тип A_2 , в — тип E_{1a} , г — тип E_{11a} , д — тип E_{1b} , е — тип E_{11b} .

Смещения для симметричной координаты $q^{(A_1)}$	Смещения для антисимметричной координаты $q^{(A_2)}$	Смещения для координаты
		$q^{(EIa)}$
$q_1 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_1 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_2)}$	$q_1 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIa)}$
$q_2 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_2 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_2)}$	$q_2 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIa)}$
$q_3 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_3 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_2)}$	$q_3 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIa)}$
$q_4 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_4 = -1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_2)}$	$q_4 = -1 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIa)}$
$q_5 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_5 = -1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_2)}$	$q_5 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIa)}$
$q_6 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_1)}$	$q_6 = -1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot q^{(A_2)}$	$q_6 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIa)}$

знак. Две вырожденные координаты $q^{(EIIa)}$, $q^{(EIIIa)}$ связаны между собой, образуя пару, преобразующуюся по закону (4.68). Таким же образом связаны между собой координаты $q^{(EIIb)}$ и $q^{(EIIIb)}$. Для вырожденных типов симметрии, в отличие от симметричного и антисимметричного типов, абсолютные значения координат могут быть и различны.

Формулы (4.71) и (4.72) можно записать в общем виде, как

$$q_i = a_i^{(S)} N^{(S)} q^{(S)} = c_i^{(S)} q^{(S)}, \quad (4.73)$$

где i — номер эквивалентной естественной координаты, S указывает тип симметрии (например, A , EI , EII и т. д.). Коэффициенты симметрии $a_i^{(S)}$ определяют относительные величины координат q_i для данного рода координаты симметрии, а $N^{(S)}$ — нормирующий множитель, общий для всех эквивалентных координат.

$c_i^{(S)} = a_i^{(S)} N^{(S)}$ представляют собой коэффициенты симметрии, которые уже были введены нами выше, удовлетворяющие условиям нормировки (4.29),

дважды вырожденных нат	Смещения для дважды вырожден- ных координат	
$q^{(EIIa)}$	$q^{(E1b)}$	$q^{(EIIb)}$
$q_1 = 0$	$q_1 = 0$	$q_1 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIb)}$
$q_2 = 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(EIIa)}$	$q_2 = -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(E1b)}$	$q_2 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIb)}$
$q_3 = -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(EIIa)}$	$q_3 = 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(E1b)}$	$q_3 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIb)}$
$q_4 = 0$	$q_4 = 0$	$q_4 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIb)}$
$q_5 = -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(EIIa)}$	$q_5 = -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(E1b)}$	$q_5 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIb)}$
$q_6 = 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(EIIa)}$	$q_6 = 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(E1b)}$	$q_6 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot q^{(EIIb)}$

(4.72)

(4.30), а $a_i^{(S)}$ — ненормированные коэффициенты симметрии, определяющие относительные величины естественных координат и играющие основную роль в большинстве случаев. Знания нормирующих множителей $N^{(S)}$ [например, величин $\frac{1}{\sqrt{3}}$, $\frac{1}{\sqrt{2}}$ и $\frac{2}{\sqrt{6}}$ в формулах (4.71)] при решении ряда задач вообще не требуется.

Формулы типа (4.71) или (4.72) можно сразу выписать, если известны относительные коэффициенты $a_i^{(S)}$. При этом достаточно выписать таблицу подобных коэффициентов для наиболее сложного типа эквивалентных координат рассматриваемой группы симметрии, в данном случае группы C_{3v} — для координат $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$. Коэффициенты симметрии для более простых случаев будут содержаться в более сложной таблице. Например, для координат q_1, q_2, q_3 в (4.71) эти коэффициенты те же, что для координат q_1, q_2, q_3 типов $A, E1b$ и $EIIb$ в (4.72). В таблице 13 приведены коэффициенты сим-

Таблица 13

Коэффициенты симметрии для группы C_{3v}

	Собственная симметрия			Типы координат симметрии					
	C_{3v}			A_1				EI	EII
		C_8		A_1				EIb	$EIIb$
Операции симметрии			C_1	A_1	A_2	EIa	$EIIa$	EIb	$EIIb$
C_1	q	q_1	q_1	1	1	1	0	0	1
C_8		q_2	q_2	1	1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$-\frac{1}{2}$
C_3^2		q_3	q_3	1	1	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$-\frac{1}{2}$
$\sigma^{(1)}$			q_4	1	-1	-1	0	0	1
$\sigma^{(3)}$			q_5	1	-1	$\frac{1}{2}$	-1	-1	$-\frac{1}{2}$
$\sigma^{(2)}$			q_6	1	-1	$\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$

Обозначения: A_1 — полностью симметричные колебания; A_2 — антисимметричные колебания; EI и EII — дважды вырожденные колебания.

Собственная симметрия: C_{3v} — координаты, не меняющиеся при любых операциях симметрии; C_8 — координаты, переходящие сами в себя при отражении в вертикальной плоскости; C_1 — координаты, не имеющие собственной симметрии.

метрии для группы C_{3v} . Полная совокупность всех коэффициентов определяет относительные смещения для случая, когда число эквивалентных координат равно порядку группы, т. е. шести, и каждая операция симметрии превращает координату q_1 в другую координату, а именно, C_8 — в q_2 , C_3^2 — в q_3 , $\sigma^{(1)}$ — в q_4 , $\sigma^{(3)}$ — в q_5 и $\sigma^{(2)}$ — в q_6 (рис. 101). Такие эквивалентные координаты не обладают собственной симметрией или, что то же самое, обладают симметрией C_1 (C_1 означает отсутствие симметрии — единственная возможная операция симметрии тождественная). Для эквивалентных координат с собственной симметрией C_8 , переходящих сами в себя при отражении в плоскости, мы берём коэффициенты первых трёх строк (координаты q_1 , q_2 , q_3 , получающиеся из q_1 операциями C_1 , C_8 , C_3^2) и трёх столбцов типов A , EI , EII , что в таблице указывается помещением q_1 , q_2 , q_3

в одном столбце и символов A_1, E_1, E_2 в одной строке; на пересечении этого столбца и этой строки указана собственная симметрия. Для тривиального случая координаты, не меняющейся при операциях симметрии (например, изменение q_{10} длины связи $C-N$ в $CH(CH_3)_3$, см. рис. 97) и имеющей собственную симметрию группы C_{3v} , берутся только первая строка и первый столбец, т. е. естественная координата просто совпадает с координатой симметрии

$$q = 1 \cdot q^{(A_1)}. \quad (4.74)$$

Подобные таблицы могут быть составлены и для других групп симметрии. Мы приводим соответствующие таблицы для групп D_{3h} :

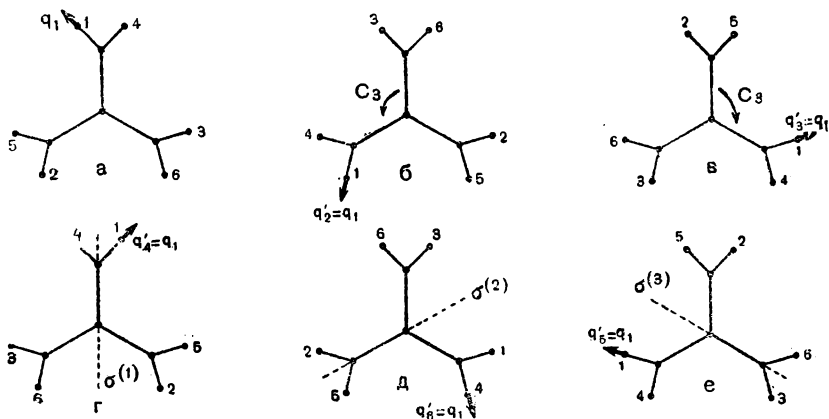


Рис. 101. Преобразование координаты q_1 в другие координаты.

D_{3d}^1), D_{4h} и D_{6h} (табл. 14—16). Для каждой группы в левом углу таблицы указаны возможные случаи собственной симметрии эквивалентных координат. Для каждого рода собственной симметрии соответствующая строка содержит типы координат симметрии, следовательно, даёт число координат симметрии для этого рода эквивалентных координат. Соответствующий столбец содержит сам и эквивалентные координаты; каждая из них стоит в строке для операции симметрии, переводящей первую из эквивалентных координат в данную. Коэффициенты симметрии для рассматриваемого рода координат находятся из таблицы, и смещения различных типов симметрии сразу же могут быть выписаны.

¹⁾ Так как для групп D_{3h} и D_{3d} коэффициенты симметрии те же (группы тождественны с точки зрения абстрактной теории), то для них дана общая таблица.

Коэффициенты симметрии

D_{3h}	D_{3d}	Собственная симметрия для группы D_{3h}						Собственная симметрия для группы D_{3d}		
		D_{3h}								
		C_{2v}								
		$C_s(v)$								
		$C_s(h)$						C_1		
Операции симметрии для группы	Операции симметрии для группы							D_{3d}		
								$C_s(v)$	C_1	
C_1	C_1	Q	p_1	q_1	p_1	q_1	Q	q_1	q_1	
C_3	C_3		p_2	q_2	p_2	q_2		q_2	q_2	
$C_3^2 = C_3^{-1}$	$C_3^2 = C_3^{-1}$		p_3	q_3	p_3	q_3		q_3	q_3	
$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(1)}$				p_4	q_4			q_4	
$\sigma^{(3)}$	$\sigma^{(3)}$				p_5	q_5			q_5	
$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$				p_6	q_6			q_6	
σ_h	i			q_4		q_7		q_4	q_7	
s_3	s_6^5			q_5		q_8		q_5	q_8	
s_3^{-1}	s_6			q_6		q_9		q_6	q_9	
$C_2^{(1)}$	$C_2^{(1)}$					q_{10}			q_{10}	
$C_2^{(3)}$	$C_2^{(3)}$					q_{11}			q_{11}	
$C_2^{(2)}$	$C_2^{(2)}$					q_{12}			q_{12}	

Обозначения: A_1 и A_2 — колебания, симметричные и антисимметричные денные колебания; ' и " — симметрия и антисимметрия относительно горизонтальной симметрии; i и b — разные пары дважды вырожденных колебаний той же

Собственная симметрия для группы D_{3h} : D_{3h} — координаты, не меняющиеся ни в горизонтальной и вертикальной плоскостях; $C_3(v)$ — координаты, не меняющиеся при отражении в горизонтальной плоскости σ_h ; C_1 — координаты,

Собственная симметрия для группы D_{3d} : D_{3d} — координаты, не меняющиеся при отражении в вертикальной плоскости σ_d ; C_1 — координаты, не имеющие соб-

Таблица 14

для групп D_{3h} и D_{3d}

Типы координат симметрии												
A'_1												
A'_1						$E'I$	$E'II$					
A'_1			A''_2			$E'I$	$E'II$				$E''I$	$E''II$
A'_1		A'_2		$E'Ia$	$E'IIa$	$E'Ib$	$E'IIb$					
A'_1	A''_1	A'_2	A''_2	$E'Ia$	$E'IIa$	$E'Ib$	$E'IIb$	$E''Ia$	$E''IIa$	$E''Ib$	$E''IIb$	
A_{1g}												
A_{1g}			A_{2u}			E_gI	E_gII				E_uI	E_uII
A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_gIa	E_gIIa	E_gIb	E_gIIb	E_uIa	E_uIIa	E_uIb	E_uIIb	
1	1	1	1	1	0	0	1	1	0	0	1	
1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$-\frac{1}{2}$	
1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$-\frac{1}{2}$	
1	-1	-1	1	-1	0	0	1	-1	0	0	1	
1	-1	-1	1	$\frac{1}{2}$	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	
1	-1	-1	1	$\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$	
1	-1	1	-1	1	0	0	1	-1	0	0	-1	
1	-1	1	-1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	1	$\frac{1}{2}$	
1	-1	1	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	-1	$\frac{1}{2}$	
1	1	-1	-1	-1	0	1	1	1	0	0	-1	
1	1	-1	-1	$\frac{1}{2}$	-1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	$\frac{1}{2}$	
1	1	-1	-1	$\frac{1}{2}$	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$\frac{1}{2}$	

относительно отражения в вертикальной плоскости; EI и EII — дважды вырожденной плоскости σ_h ; g и u — симметрия и антисимметрия относительно центра симметрии, при любых операциях симметрии; C_{2v} — координаты, не меняющиеся при отражении при отражении в вертикальной плоскости σ_v ; $C_s(h)$ — координаты, не имеющие собственной симметрии, при любых операциях симметрии; $C_s(v)$ — координаты не меняющиеся при собственной симметрии.

Коэффициенты симметрии

Опера- ции сим- метрии	Собственная симметрия			Типы					
	C_{2v}			A_{1g}				B_{1g}	
		$C_s(v)$		A_{1g}			A_{2u}		B_{1u}
			C_1	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}
C_1	Q_1	q_1	β_1	1	1	1	1	1	1
C_4	Q_2	q_2	β_2	1	1	1	1	-1	-1
$C_4^2 = C_2$	Q_3	q_3	β_3	1	1	1	1	1	1
C_3^4	Q_4	q_4	β_4	1	1	1	1	-1	-1
σ_h		q_5	β_5	1	-1	1	-1	1	-1
S_4		q_6	β_6	1	-1	1	-1	-1	1
i		q_7	β_7	1	-1	1	-1	1	-1
S_4^3		q_8	β_8	1	-1	1	-1	-1	1
$\sigma_d^{(1)}$			β_9	1	-1	-1	1	-1	1
$\sigma_v^{(2)}$			β_{10}	1	-1	-1	1	1	-1
$\sigma_d^{(2)}$			β_{11}	1	-1	-1	1	-1	1
$\sigma_v^{(1)}$			β_{12}	1	-1	-1	1	1	-1
$C_2^{(2)'} $			β_{13}	1	1	-1	-1	-1	-1
$C_2^{(1)}$			β_{14}	1	1	-1	-1	1	1
$C_2^{(1)'}$			β_{15}	1	1	-1	-1	-1	-1
$C_2^{(2)}$			β_{16}	1	1	-1	-1	1	1

Обозначения: A и B — колебания, симметричные и антисимметричные относительно вертикальной плоскости; u и g — симметрия относительно горизонтальной плоскости; v — симметрия относительно вертикальной плоскости. Собственная симметрия: C_{2v} — координаты, не меняющиеся при отражении в вертикальной плоскости; C_1 — координаты, не имеющие

Таблица 15

для группы D_{4h}

координат симметрии									
			$E_g I$	$E_g II$			$E_u I$	$E_u II$	
B_{2g}			$E_g I$	$E_g II$			$E_u I$	$E_u II$	
B_{2g}	B_{2u}	$E_g Ia$	$E_g IIa$	$E_g Ib$	$E_g IIb$	$E_u Ia$	$E_u IIa$	$E_u Ib$	$E_u IIb$
1	1	1	0	0	1	1	0	0	1
-1	-1	0	1	-1	0	0	1	-1	0
1	1	-1	0	0	1	-1	0	0	-1
-1	-1	0	-1	1	0	0	-1	1	0
1	-1	-1	0	0	-1	1	0	0	1
-1	1	0	-1	1	0	0	1	-1	0
1	-1	1	0	0	1	-1	0	0	-1
-1	1	0	1	-1	0	0	-1	1	0
1	-1	0	-1	-1	0	0	1	1	0
-1	1	1	0	0	-1	-1	0	0	1
1	-1	0	1	1	0	0	-1	-1	0
-1	1	-1	0	0	1	1	0	0	-1
1	1	0	1	1	0	0	1	1	0
-1	-1	-1	0	0	1	-1	0	0	1
1	1	0	-1	-1	0	0	-1	-1	0
-1	-1	1	0	0	-1	1	0	0	-1

сительно оси; $E I$ и $E II$ — дважды вырожденные колебания; 1 и 2 — симметрия и антисимметрия относительно центра симметрии. в вертикальной и горизонтальной плоскостях; $C_g(v)$ — координаты, не меняющиеся при симметрии.

Коэффициенты симметрии

Операции симметрии	Собственная симметрия				Типы координат							
					A_{1g}		B_{1u}		E_u^{-1}		E_u^{-2}	
	C_{2v}				A_{1g}		B_{2u}	E_u^{-1}		E_u^{-2}		
			$C_s(h)$		A_{1g}	A_{2g}	B_{1u}	B_{2u}	E_u^{-1a}	E_u^{-1b}	E_u^{-2a}	
			$C_s(d)$									
C_1	q_5	$Q_{1,6}$	$\beta_{1,6}$	ρ_1	1	1	1	1	1	0	0	
C_6	q_6	$Q_{2,1}$	$\beta_{2,1}$	ρ_2	1	1	-1	-1	$\frac{1}{2}$	-1	1	
$C_6^2 = C_3$	q_1	$Q_{3,2}$	$\beta_{3,2}$	ρ_3	1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	-1	1	
$C_6^3 = C_2$	q_2	$Q_{4,3}$	$\beta_{4,3}$	ρ_4	1	1	-1	-1	-1	0	0	
$C_6^4 = C_3^2$	q_3	$Q_{5,4}$	$\beta_{5,4}$	ρ_5	1	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	
C_6^5	q_4	$Q_{6,5}$	$\beta_{6,5}$	ρ_6	1	1	-1	-1	$\frac{1}{2}$	1	-1	
$\sigma_d^{(2)}$			$\beta_{1,2}$		1	-1	1	-1	$\frac{1}{2}$	1	1	
$\sigma_v^{(3)}$			$\beta_{2,3}$		1	-1	-1	1	$-\frac{1}{2}$	1	1	
$\sigma_d^{(1)}$			$\beta_{3,4}$		1	-1	1	-1	-1	0	0	
$\sigma_v^{(2)}$			$\beta_{4,5}$		1	-1	-1	1	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	
$\sigma_d^{(3)}$			$\beta_{5,6}$		1	-1	1	-1	$\frac{1}{2}$	-1	-1	
$\sigma_v^{(1)}$			$\beta_{6,1}$		1	-1	-1	1	1	0	0	

Обозначения: A и B — колебания, симметричные и антисимметричные относительно поворота вокруг осей C_2 ; u и g — колебания, симметричные относительно колебания; «+» и «-» — два типа дважды вырожденных колебаний;

Собственная симметрия: C_{2v} — координаты, не меняющиеся при повороте не меняющиеся при поворотах на 180° вокруг оси C_2' и при отражении в плоскости σ_d — координаты, не меняющиеся при отражении в плоскости σ_d и меняю

Таблица 16

для группы D_{6h}

симметрии											
$E_u^- \Pi$	$E_g^+ I$		$E_g^+ \Pi$								
	$E_g^+ I$		$E_g^+ \Pi$								
$E_u^- \Pi b$	$E_g^+ I a$	$E_g^+ I b$	$E_g^+ \Pi a$	$E_g^+ \Pi b$							
					A_{2u}	B_{2g}	$E_g^- I$	$E_g^- \Pi$	$E_u^+ I$	$E_u^+ \Pi$	
1	1	0	0	1	1	1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	0	-1	1	0	
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$-\frac{1}{2}$	1	1	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	
-1	1	0	0	1	1	-1	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	1	$-\frac{1}{2}$	1	1	0	1	1	0	
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$-\frac{1}{2}$	1	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	$\frac{1}{2}$							
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$\frac{1}{2}$							
1	1	0	0	-1							
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	1	$\frac{1}{2}$							
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$\frac{1}{2}$							
-1	1	0	0	1							

сительно поворота на 60° ; 1 и 2 — колебания, симметричные и антисимметричные и антисимметричные относительно отражения в центре; $E I$ и $E \Pi$ — дважды вырожденные колебания той же симметрии, на 180° вокруг оси C_2 и при отражении в плоскости σ_h ; C_{2v}' — координаты, ские σ_h ; $C_s (h)$ — координаты, не меняющиеся при отражении в плоскости σ_h ; шие знак при отражении в плоскости (для неплоских колебаний).

В тех случаях, когда нормировка коэффициентов является существенной, необходимо их умножить на соответствующие нормирующие множители, общие для каждого столбца. Нормирующий множитель равен

$$N^{(S)} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i (a_i^{(S)})^2}}. \quad (4.75)$$

В самом деле, согласно (4.30)

$$\sum_i (c_i^{(S)})^2 = \sum_i (a_i^{(S)})^2 (N^{(S)})^2 = (N^{(S)})^2 \sum_i (a_i^{(S)})^2 = 1, \quad (4.76)$$

откуда и получается выражение (4.75). Эта формула означает, что нужно взять сумму квадратов коэффициентов, стоящих в данном столбце; корень квадратный из полученной величины даёт искомый нормировочный множитель. Например, для колебаний типа EII группы C_{3v} (табл. 13) для координат собственной симметрии имеем

$$1^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{3}{2},$$

т. е. $N = \sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{2}{\sqrt{6}}$, в соответствии с (4.71), а для координат собственной симметрии C_1 получаем для $EIII$

$$1^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + 1^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 = 3,$$

т. е. $N = \sqrt{\frac{1}{3}}$, в соответствии с (4.72).

Для нормированных коэффициентов сохраняется сумма квадратов координат. При помощи нормированных коэффициентов симметрии мы можем выразить обратно координаты симметрии через естественные координаты.

Одним из важных свойств коэффициентов симметрии является равенство нулю их суммы для заданного рода эквивалентных координат для всех типов колебаний, кроме полностью симметричных

$$\sum_i c_i^{(S)} = \sum_i a_i^{(S)} = 0. \quad (4.77)$$

Суммирование здесь производится по всем эквивалентным координатам данного рода. Формула (4.77), как показывают таблицы, действительно справедлива. Например, для типа A_2 для группы C_{3v} (табл. 13) для координат q_i ($i=1, 2, \dots, 6$) $1+1+1-1-1-1=0$, для типа EIa $1-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-1+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=0$ и т. д. Для координат q_1, q_2, q_3 получаем аналогично для типа EI $-1+1=0$ и для типа EII $1-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0$.

Свойство (4.77) вытекает из условий ортогональности (4.29) и из того факта, что для полностью симметричных колебаний все смещения одинаковы,

т. е. $c_i^{(A)} = c_i^{(A)}$ для любой из эквивалентных координат. В самом деле, беря полностью симметричные колебания A , мы получаем

$$\sum_i c_i^{(A)} c_i^{(S)} = c^{(A)} \sum_i c_i^{(S)} = \delta_{SA}, \quad (4.78)$$

откуда и следует (4.77).

Рассмотрим теперь в качестве примера применения таблиц коэффициентов симметрии молекулу этана C_2H_6 (рис. 102), относящуюся к группе D_{3d} (табл. 14). Мы имеем следующие рода эквивалентных координат:

Q — изменение связи $C—C$,

$q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$ — эквивалентные изменения связей $C—H$,

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ — эквивалентные изменения углов $H—C—H$,

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6$ — эквивалентные изменения углов $C—C—H$.

Координата Q имеет собственную симметрию группы, т. е. D_{3d} , и является полностью симметричной: $Q = Q^{(A_{1g})}$. Шесть координат q_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) дают изменения связей, лежащих в вертикальных плоскостях, и имеют собственную симметрию C_3 . Им соответствуют (горизонтальная строка для собственной симметрии C_3) координаты симметрии типов A_{1g} ; A_{2u} ; $E_g I$, $E_g II$ и $E_u I$, $E_u II$:

$$q^{(A_{1g})}; q^{(A_{2u})}; q^{(E_g I)}, q^{(E_g II)}; q^{(E_u I)}; q^{(E_u II)}.$$

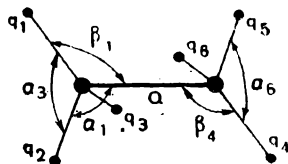


Рис. 102. Эквивалентные координаты молекулы этана.

Такой же собственной симметрией обладают координаты α_i и β_i . Всего мы получаем четыре полностью симметричные координаты ($\zeta^{(A_{1g})}$, $q^{(A_{1g})}$, $\alpha^{(A_{1g})}$, $\beta^{(A_{1g})}$), три антисимметричные $q^{(A_{2u})}$, $\alpha^{(A_{2u})}$, $\beta^{(A_{2u})}$, три пары вырожденных чётных $q^{(E_g I)}$, $q^{(E_g II)}$; $\alpha^{(E_g I)}$, $\alpha^{(E_g II)}$; $\beta^{(E_g I)}$, $\beta^{(E_g II)}$ и, наконец, три пары вырожденных нечётных $q^{(E_u I)}$, $q^{(E_u II)}$; $\alpha^{(E_u I)}$, $\alpha^{(E_u II)}$; $\beta^{(E_u I)}$, $\beta^{(E_u II)}$.

В силу дополнительных условий для углов¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 &= 0, \\ \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.79)$$

1) Мы для простоты считаем углы тетраэдрическими, что при подсчёте числа колебаний не играет роли.

число независимых координат типов A_{1g} и A_{1u} каждое на единицу меньше, и мы имеем следующую классификацию колебаний:

- 3 полностью симметричных A_{1g} (3 степени свободы),
 2 антисимметричных A_{1u} (2 степени свободы),
 3 пары вырожденных чётных E_g (6 степеней свободы),
 3 пары вырожденных нечётных E_u (6 степеней свободы).

Всего мы имеем 17 степеней свободы, как и должно быть (молекула этана имеет $3N - 6 = 3 \cdot 8 - 6 = 18$ колебательных степеней свободы, включая одну степень свободы, соответствующую повороту групп CH_3 вокруг оси C—C, которую мы не учитывали).

Применяя таблицу 14, мы легко находим смещения для любого типа симметрии. Например, для типа $E_g I$ получаем (столбец $E_g I$)

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= 0, & \alpha_1 &= 0, & \beta_1 &= 0, \\ q_2 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(I)}, & \alpha_2 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \alpha^{(I)}, & \beta_2 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \beta^{(I)}, \\ q_3 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(I)}, & \alpha_3 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \alpha^{(I)}, & \beta_3 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \beta^{(I)}, \\ q_4 &= 0, & \alpha_4 &= 0, & \beta_4 &= 0, \\ q_5 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(I)}, & \alpha_5 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \alpha^{(I)}, & \beta_5 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \beta^{(I)}, \\ q_6 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(I)}, & \alpha_6 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \alpha^{(I)}, & \beta_6 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \beta^{(I)}, \end{aligned} \right\} \quad (4.80)$$

где для краткости значок E_g опущен. Множитель $\frac{1}{2}$ введён для нормировки.

Учёт дополнительных условий (4.79) для координат симметрии производится следующим образом. Согласно таблице, для типа E_{1g}

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \alpha^{(E_{1g})}, \\ \beta_1 &= \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \beta^{(E_{1g})}, \end{aligned} \right\} \quad (4.81)$$

следовательно,

$$\begin{aligned} \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 &= \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 = \\ &= \frac{3}{\sqrt{6}} (\alpha^{(E_{1g})} + \beta^{(E_{1g})}) = 0, \end{aligned} \quad (4.82)$$

а для типа E_{2u} аналогично

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_2 = \alpha_3 = -\alpha_4 = -\alpha_5 = -\alpha_6 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \alpha^{(E_{2u})}, \\ \beta_1 &= \beta_2 = \beta_3 = -\beta_4 = -\beta_5 = -\beta_6 = 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{6}} \beta^{(E_{2u})}, \end{aligned} \right\} \quad (4.83)$$

откуда

$$\begin{aligned} \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 &= -\alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6 - \beta_4 - \beta_5 - \beta_6 = \\ &= \frac{3}{\sqrt{6}}(\alpha^{(E_{2u})} + \beta^{(E_{2u})}) = 0. \end{aligned} \quad (4.84)$$

Соотношения (4.82) и (4.84) и показывают, что число независимых координат типов E_{1g} и E_{2u} на единицу меньше общего числа координат. Для вырожденных типов условия (4.79), как легко видеть из таблицы 14, удовлетворяются автоматически.

Типы колебаний и координаты симметрии для групп с несколькими осями симметрии порядка не ниже третьего

Для групп тетраэдра и октаэдра, содержащих уже не одну, а несколько осей симметрии порядка не ниже третьего, помимо симметричных, антисимметричных и дважды вырожденных координат, появляются трижды вырожденные координаты — тройки координат симметрии, существенным образом связанные между собой. Они преобразуются при поворотах и отражениях, как прямоугольные координаты точки x, y, z ; при этом сохраняется квадрат расстояния точки от начала

$$\begin{aligned} x'^2 + y'^2 + z'^2 &= \\ &= x^2 + y^2 + z^2. \end{aligned} \quad (4.85)$$

Рассмотрим подробнее закон преобразования координат x, y, z для группы тетраэдра. Мы имеем повороты вокруг осей третьего порядка (см. табл. 5). При повороте вокруг оси $C_3^{(1)}$ на 120° на место координаты x становится z , на место y координата x , на место z координата y (рис. 103, а, б), т. е. мы имеем преобразование:

$$\left. \begin{aligned} x' &= z = 0 \cdot x + 0 \cdot y + 1 \cdot z, \\ y' &= x = 1 \cdot x + 0 \cdot y + 0 \cdot z, \\ z' &= y = 0 \cdot x + 1 \cdot y + 0 \cdot z, \end{aligned} \right\} \quad (4.86)$$

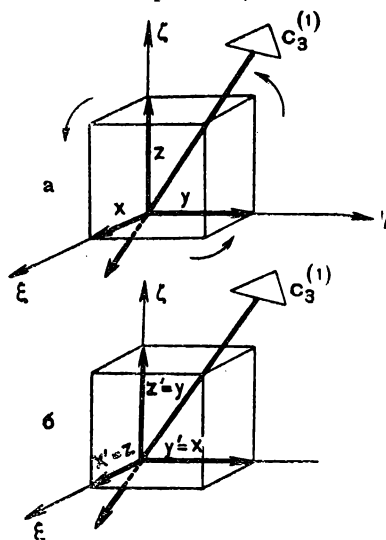


Рис. 103. Преобразование координат x, y, z : а — исходное положение, б — результат поворота $C_3^{(1)}$.

которому соответствует матрица коэффициентов

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}. \quad (4.87)$$

При повороте на 240° мы имеем преобразование

$$x' = y, \quad y' = z, \quad z' = x \quad (4.88)$$

с матрицей

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (4.89)$$

Можно найти без труда и все остальные матрицы. Совокупность всех полученных матриц определит закон преобразования трёх существенным образом связанных между собой координат. Координаты, преобразующиеся подобным образом, обозначают буквой F . Совершенно так же, как и в рассмотренных ранее случаях, эквивалентным координатам соответствуют координаты симметрии различных типов. Например, четырём эквивалентным изменениям q_1, q_2, q_3, q_4 расстояний С—Н для молекулы метана (рис. 104) соответствуют полностью симметричные координаты

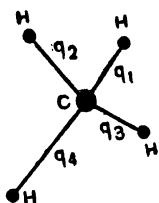


Рис. 104. Молекула метана.

$$q^{(A)} = \frac{1}{2} (q_1 + q_2 + q_3 + q_4) \quad (4.90)$$

и тройка трижды вырожденных координат

$$\left. \begin{aligned} q^{(F I)} &= \frac{1}{2} (q_1 - q_2 - q_3 + q_4), \\ q^{(F II)} &= \frac{1}{2} (q_1 - q_3 - q_2 + q_4), \\ q^{(F III)} &= \frac{1}{2} (q_1 + q_2 - q_3 - q_4), \end{aligned} \right\} \quad (4.91)$$

которые преобразуются подобно прямоугольным координатам x, y, z .

В самом деле, например, при операции поворота $C_3^{(1)}$ мы имеем следующую перестановку координат q_1, q_2, q_3, q_4 (рис. 105, б):

$$q'_1 = q_1, \quad q'_2 = q_3, \quad q'_3 = q_4, \quad q'_4 = q_2; \quad (4.92)$$

отсюда

$$\left. \begin{aligned} q^{(F_{IV})} &= \frac{1}{2} (q'_1 - q'_2 - q'_3 + q'_4) = \frac{1}{2} (q_1 - q_3 - q_4 + q_2) = q^{(F_{III})}, \\ q^{(F_{III})} &= \frac{1}{2} (q'_1 - q'_2 + q'_3 - q'_4) = \frac{1}{2} (q_1 - q_3 + q_4 - q_2) = q^{(F_{II})}, \\ q^{(F_{II})} &= \frac{1}{2} (q'_1 + q'_2 - q'_3 - q'_4) = \frac{1}{2} (q_1 + q_3 - q_4 - q_2) = q^{(F_{I})}, \end{aligned} \right\} (4.93)$$

в полной аналогии с (4.86).

Для коэффициентов симметрии могут быть составлены таблицы, подобные приведённым выше. Мы даём таблицу для группы тетра-

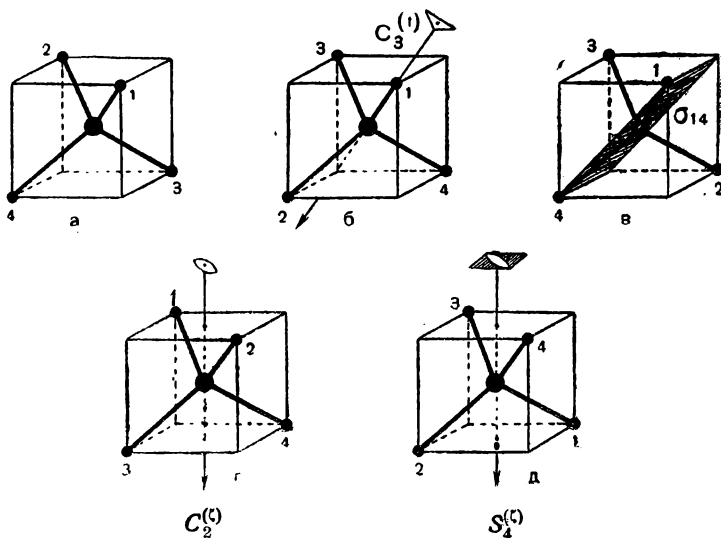


Рис. 105. Результат операций симметрии для молекул типа XY_4 : а — исходная конфигурация, б, в, г, д — действие операций $C_3^{(1)}$, σ_{14} , $C_2^{(C)}$, $S_4^{(C)}$.

эдра T_d (табл. 17). Различные дважды и трижды вырожденные типы колебаний E и F отличаются симметрией по отношению к отражениям в плоскостях симметрии.

В качестве примера применения этой таблицы мы рассмотрим молекулу метана, для которой мы имеем, помимо четырёх эквивалентных изменений q_t ($t=1, 2, 3, 4$) длин связей С—Н, шесть эквивалентных изменений α_{ik} углов Н—С—Н (см. стр. 111). Для координат q_t (собственная симметрия C_{3v} , так как связи совпадают с осями симметрии третьего порядка) мы получаем одну полностью симметричную координату $q^{(A_1)}$ и тройку вырожденных координат $q^{(F_2 I)}$, $q^{(F_2 II)}$, $q^{(F_2 III)}$, выражения для которых были уже приведены выше [(4.90) и (4.91)].

Коэффициенты симмет

Операция симметрии	Собственная симметрия			Типы			
	C_{3v}			A_1			
		C_{2v}		A_1	EI	EII	
			C_3	A_1	EI	EII	F_{1l}
C_1	q_1	γ_{12}	q_1	1	1	$-\frac{1}{2}$	1
$C_3^{(1)}$		γ_{14}	q_2	1	0	1	0
$(C_3^{(1)})^2$		γ_{13}	q_3	1	-1	$-\frac{1}{2}$	-1
$C_2^{(2)}$	q_2		q_4	1	1	$-\frac{1}{2}$	-1
$C_3^{(4)}$		γ_{23}	q_5	1	0	1	0
$(C_3^{(3)})^2$		γ_{24}	q_6	1	-1	$-\frac{1}{2}$	1
$C_2^{(7)}$	q_3	γ_{34}	q_7	1	1	$-\frac{1}{2}$	-1
$C_3^{(2)}$			q_8	1	0	1	0
$(C_3^{(4)})^2$			q_9	1	-1	$-\frac{1}{2}$	1
$C_2^{(5)}$	q_4		q_{10}	1	1	$-\frac{1}{2}$	1
$C_3^{(3)}$			q_{11}	1	0	1	0
$(C_3^{(2)})^2$			q_{12}	1	-1	$-\frac{1}{2}$	-1

Обозначения: A_1 — полностью симметричные колебания; EI , EII — дважды a и b — разные тройки трижды вырожденных координат той же симметрии на 180° вокруг одной из осей x, y, z и при отражении в плоскостях, про вокруг одной из осей третьего порядка $C_3^{(i)}$; C_3 — координаты, не меняющиеся

Примечание. Для координат с собственной симметрией C_{3v} для каждого симметрии из стоящих в трёх горизонтальных строках, объединённых фи

Таблица 17

ри для группы T_d

координат симметрии

					F_2I	F_2II	F_2III
					F_2I	F_2II	F_2III
F_1II	F_1III	F_2Ia	F_2IIa	F_2IIIa	F_2Ib	F_2IIb	F_2IIIb
-1	0	1	1	0	0	0	1
1	-1	0	1	1	1	0	0
0	1	1	0	1	0	1	0
1	0	-1	-1	0	0	0	1
-1	-1	0	-1	1	-1	0	0
0	1	-1	0	1	0	-1	0
-1	0	-1	1	0	0	0	-1
1	1	0	1	-1	-1	0	0
0	-1	-1	0	-1	0	1	0
1	0	1	-1	0	0	0	-1
-1	1	0	-1	-1	1	0	0
0	-1	1	0	-1	0	-1	0

вырожденные колебания; F_I, F_{II}, F_{III} — трижды вырожденные колебания; Собственная симметрия: C_{2v} — координаты, не меняющиеся при поворотах ходящих через эту ось; C_{3v} — координаты, не меняющиеся при повороте при отражении в одной из плоскостей σ_d .

из трёх типов F_2 (I, II или III) берётся отличный от нуля коэффициент гурной скобкой.

Для координат α_{4k} (собственная симметрия C_{2v}) мы получаем полностью симметричную координату $\alpha^{(A_1)}$, дважды вырожденные координаты $\alpha^{(E^I)}$ и $\alpha^{(E^{II})}$ и трижды вырожденные координаты $\alpha^{(F_2^I)}$, $\alpha^{(F_2^{II})}$ и $\alpha^{(F_2^{III})}$, причём для первой из них $\alpha^{(A_1)}$ имеем

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{34} = \frac{1}{\sqrt{6}} \alpha^{(A_1)} \quad (4.94)$$

и, в силу дополнительного условия равенства нулю суммы всех α_{4k} [см. (3.7)], $\alpha^{(A_1)}$ равно нулю¹⁾.

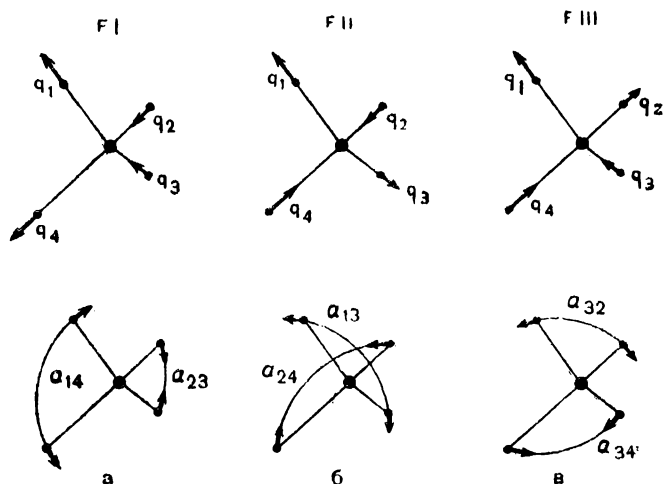


Рис. 106. Симметрия трижды вырожденных смещений для молекулы метана: *a* — тип F_2^I , *б* — тип F_2^{II} , *в* — тип F_2^{III} .

В результате получаем:

- 1 полностью симметричную координату типа A_1 . . . (1 степень свободы),
- 1 пару дважды вырожденных координат типа E . . . (2 степени свободы),
- 2 тройки трижды вырожденных координат типа F_2 . . (6 степеней свободы).

Всего имеем девять координат в соответствии с наличием девяти колебательных степеней свободы.

Смещения для каждого типа координат могут быть легко определены. Например, для трижды вырожденных координат типа F_2^{III}

¹⁾ Для прочих непольностью симметричных координат в силу соотношения (4.77) условие (3.7) автоматически выполняется.

мы получим, беря коэффициенты, стоящие в соответствующем столбце таблицы 17¹⁾,

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(F_{III})}, & \alpha_{13} &= \alpha_{14} = 0, \\ q_2 &= 1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(F_{III})}, & \alpha_{12} &= 1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \alpha^{(F_{III})}, \\ q_3 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(F_{III})}, & \alpha_{34} &= -1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \alpha^{(F_{III})}, \\ q_4 &= -1 \cdot \frac{1}{2} \cdot q^{(F_{III})}, & \alpha_{23} &= \alpha_{24} = 0. \end{aligned} \right\} (4.95)$$

Аналогичные выражения получаются и для типов F_2I и F_2II . Получающиеся смещения изображены на рис. 106. Мы видим, что смещения типов I, II, III антисимметричны относительно осей ξ , η и ζ соответственно, а в прочих отношениях ничем не отличаются. Это делает понятным результат, который мы получим в дальнейшем (см. гл. 5, стр. 194), что им соответствуют одинаковые частоты колебаний: для пары координат $q^{(F_I)}$, $\gamma^{(F_I)}$ получаются две частоты колебаний и те же частоты получаются для пары $q^{(F_{II})}$, $\gamma^{(F_{II})}$ и для пары $q^{(F_{III})}$, $\gamma^{(F_{III})}$. Вместо шести разных частот получаются две трижды вырожденных частоты.

Координаты симметрии для других видов естественных координат

Помимо обычных видов естественных координат — изменений расстояний и изменений углов между соседними расстояниями, приходится встречаться и с иными видами координат, в частности, с угловыми координатами, характеризующими повороты частей молекулы вокруг отдельных связей, и с координатами, определяющими выход связей из некоторых плоскостей (см. гл. 3, стр. 89). Эти координаты обладают свойством менять знак при некоторых отражениях. Например, для молекулы этана C_2H_6 (см. рис. 102) мы имеем координату χ , характеризующую относительный поворот групп CH_3 вокруг связи C—C. Для молекулы изобутана $CH(CH_3)_2$ (см. рис. 97) имеются три координаты χ_1 , χ_2 , χ_3 соответственно поворотам групп CH_3 вокруг трёх связей C—C. Приведённые выше таблицы применимы и в этих случаях.

Для этого достаточно рассмотреть естественные координаты обычного типа, описывающие изменения тех же связей, и взять вместо прежних типов симметрии типы симметрии, антисимметричные относительно поворотов и отражений, меняющих знак рассматриваемых координат. Например, координата χ отличается от координаты Q тем, что она меняет знак при отражениях $\sigma^{(i)}$ и поворотах $C_2^{(i)}$ и поэтому вместо A_{1g} она будет относиться к типу A_{2g} , антисимметричному относительно этих операций (см. табл. 14). Для изобутана координаты χ_1 , χ_2 , χ_3 отличаются от координат q_1 , q_2 , q_3 , опи-

¹⁾ При определении коэффициентов симметрии, связывающих q_1 , q_2 , q_3 , q_4 с трижды вырожденными координатами, берётся для каждого q_i отличный от нуля коэффициент из числа стоящих в трёх горизонтальных строчках.

сывающих связи $C - C$, тем, что они меняют знак при отражениях в вертикальных плоскостях $\sigma^{(2)}$, и поэтому вместо типов симметрии A_1 и $E1b$, $E1b$ нужно взять типы симметрии A_2 и $E1a$, $E1a$, для которых при отражениях координата симметрии имеет обратный знак по сравнению с поворотами (см. табл. 13).

Неприводимые представления групп симметрии и типы симметрии колебаний

Приведённая выше классификация колебаний по типам симметрии может быть строго обоснована путём применения методов теории групп, а именно, теории представлений и характеров групп. Мы изложим в настоящем разделе эти методы ¹⁾.

Как мы видели выше, при операциях симметрии определённым образом преобразуются и эквивалентные естественные координаты и координаты симметрии. Для группы C_{3v} , например, закон преобразования координат симметрии даётся табл. 12. Она показывает, что полностью симметричные координаты при всех операциях симметрии переходят сами в себя (умножаются на $+1$), антисимметричные координаты умножаются на $+1$ при поворотах и на -1 при отражениях, дважды вырожденные координаты преобразуются попарно при помощи матриц второго ранга, т. е. матриц, содержащих по две строки и по два столбца. Закон преобразования естественных координат также легко получить для каждого конкретного случая. Для рассматриваемой группы C_{3v} для эквивалентных изменений q_1, q_2, q_3 длин связей при повороте C_3 на 120° мы имеем преобразование (4.2), т. е.

$$\left. \begin{aligned} q'_1 &= q_3 = 0 \cdot q_1 + 0 \cdot q_2 + 1 \cdot q_3, \\ q'_2 &= q_1 = 1 \cdot q_1 + 0 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3, \\ q'_3 &= q_2 = 0 \cdot q_1 + 1 \cdot q_2 + 0 \cdot q_3, \end{aligned} \right\} \quad (4.96)$$

т. е. матрицу третьего ранга

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}. \quad (4.97)$$

Легко определяются из наглядных соображений аналогичные матрицы для всех остальных операций группы (рис. 107, $a - e$). Мы получаем следующую совокупность шести матриц:

Операции симметрии	C_1	C_3	$C_3^2 = C_3^{-1}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
Матрицы преобразования	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

(4.98)

¹⁾ Их знания не требуется при практическом применении таблиц коэффициентов симметрии и рассчитано на читателя, желающего познакомиться со способами составления этих таблиц. Излагаемые методы также применяются в дальнейшем.

Мы видим, что каждой операции симметрии соответствует линейное преобразование колебательных координат¹⁾, характеризуемое матрицей его коэффициентов. Произведению двух операций симметрии будет соответствовать произведение сопоставленных им матриц линейных преобразований, единичной операции — единичная матрица, обратной операции — обратная матрица²⁾. Линейные преобразования будут поэтому образовывать группу, соответствующую (изоморфную) группе симметрии. Каждой операции симметрии точечной группы сопоставляется, таким образом, матрица группы линейных преобразований колебательных координат. Группа линейных преобразований, однозначно соответствующая некоторой группе, называется, согласно терминологии теории групп, её представлением. Мы получаем следующий фундаментальный результат: линейные преобразования колебательных координат при операциях симметрии образуют пред-

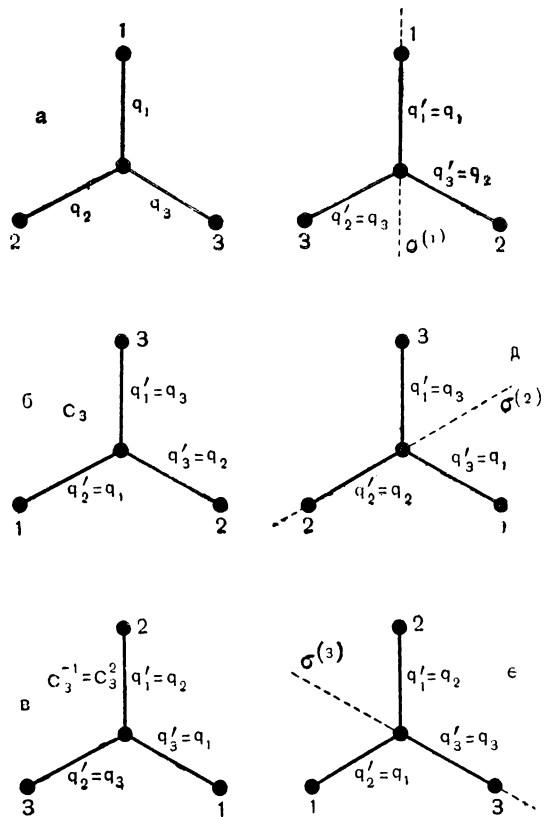


Рис. 107. Преобразование координат q_1, q_2, q_3 для группы C_{3v} : а — исходная конфигурация, б, в — результаты поворотов C_3 и C_3^{-1} , г, д, е — результаты отражений $\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)}$.

1) Это преобразование ортогональное, что для координат симметрии следует из условий (4.60) и (4.62), а для естественных координат из того, что преобразование сводится к простой перестановке координат.

2) Это следует из самого метода получения преобразований колебательных координат и легко может быть проверено для любого частного случая. Например, в (4.98) произведению $\sigma^{(2)} \sigma^{(1)} = C_3^{-1}$ соответствует произведение

матриц $\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$, операции C_1 — единичная матрица $\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$,

обратным операциям C_3 и C_3^{-1} — матрицы $\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$ и $\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$, дающие при

перемножении единичную матрицу, следовательно, являющиеся обратными.

ставление точечной группы симметрии, переводящей равновесную конфигурацию молекулы саму в себя.

Рассмотрим подробнее свойства представлений.

Число переменных, линейные преобразования которых образуют представление и, следовательно, ранг матриц представления, определяет размерность представления. В случае группы C_{3v} для преобразования естественных координат q_1, q_2, q_3 , мы имеем трёхмерное представление (4.98), для координат симметрии — двумерное представление E и одномерные представления A_1 и A_2 (см. таблицу 12, стр. 137). Последние являются простейшим случаем представлений, когда каждая координата с точностью до знака переходит сама в себя; представление A_1 , для которого каждой операции симметрии сопоставляется I , является примером и д е н т и ч н о г о (тождественного) представления.

Каждое представление даёт закон преобразования переменных определённого рода. При переходе к новым переменным, являющимся линейными комбинациями старых переменных, получается и новое представление той же размерности, но с изменёнными матрицами. Переходу от координат q_1, q_2, q_3 к координатам симметрии согласно формулам (4.51) и (4.69), т. е. преобразованию

$$\left. \begin{aligned} q^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} q_1 + \frac{1}{\sqrt{3}} q_2 + \frac{1}{\sqrt{3}} q_3, \\ q^{(E I)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} q_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} q_3, \\ q^{(E II)} &= \frac{2}{\sqrt{6}} q_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_2 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_3, \end{aligned} \right\} \quad (4.99)$$

соответствует, как легко проверить ¹⁾, переход от матриц (4.98) к матрицам

¹⁾ Например, для операции поворота C_3 согласно (4.99) и (4.96) получаем:

$$\begin{aligned} q^{(A)'} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (q'_1 + q'_2 + q'_3) = \frac{1}{\sqrt{3}} (q_1 + q_2 + q_3) = q^{(A)} = \\ &= 1 \cdot q^{(A)} + 0 \cdot q^{(E I)} + 0 \cdot q^{(E II)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q^{(E I)'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q'_3 - q'_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_2 - q_1) = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} q_3 - \frac{1}{\sqrt{2}} q_2 \right) - \\ &\quad - \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{2}{\sqrt{6}} q_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_2 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_3 \right) = -\frac{1}{2} q^{(E I)} - \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E II)} = \\ &= 0 \cdot q^{(A)} - \frac{1}{2} \cdot q^{(E I)} - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot q^{(E II)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q^{(E II)'} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2q'_1 - q'_2 - q'_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2q_3 - q_1 - q_2) = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} q_2 + \frac{1}{\sqrt{2}} q_3 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\sqrt{6}} q_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_2 - \frac{1}{\sqrt{6}} q_3 \right) = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E I)} - \frac{1}{2} q^{(E II)} = 0 \cdot q^{(A)} + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot q^{(E I)} - \frac{1}{2} \cdot q^{(E II)}, \end{aligned}$$

преобразованного представления следующего вида:

Операции симметрии	C_1	C_3	$C_3^2 = C_3^{-1}$
Матрицы представления	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} \end{vmatrix}$
Операции симметрии	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
Матрицы представления	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{2} \end{vmatrix}$

(4.100)

Это представление отличается от первоначального представления (4.98) и, как легко видеть, является просто совокупностью одномерного представления A_1 и двухмерного представления E (см. табл. 12): каждая матрица третьего ранга разбивается на две матрицы (как отмечено пунктиром). Согласно одномерному тождественному представлению преобразуется координата $q^{(A_1)}$, согласно двухмерному представлению — пара координат $q^{(E I)}$, $q^{(E II)}$, причём $q^{(E I)}$ преобразуется согласно p е р о й строке матриц представления, а $q^{(E II)}$ — согласно второй. В результате преобразования трёхмерное представление Γ_3 (4.98) распалось на сумму представлений — одномерного $\Gamma_1^{(A_1)} = A_1$ и двухмерного $\Gamma_2^{(E)} = E$, что можно символически записать в виде

$$\Gamma_3 = \Gamma_1^{(A_1)} + \Gamma_2^{(E)} = A_1 + E. \tag{4.101}$$

Мы привели представление к такой форме, что каждая матрица распалась на матрицы низшего ранга — приняла ступенчатый (квазидиагональный) вид, что и выражается формулой (4.101). Существовало, чтобы все матрицы представления одновременно приняли такую ступенчатую форму; только тогда переменные действительно разделяются на независимые группы величин ($q^{(A_1)}$ и $q^{(E I)}$, $q^{(E II)}$), преобразующиеся порознь, и можно говорить о распадении представления, — о том, что оно п р и в е д е н о.

т. е. матрицу

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{vmatrix}.$$

Представления могут быть двух типов — приводимые и неприводимые.

Неприводимым представлением группы называется такое представление, которое не распадается на части ни при каких преобразованиях переменных. Иначе говоря, нельзя преобразовать к ступенчатой форме одновременно все матрицы неприводимого представления. Примером неприводимого представления является двумерное представление E группы C_{3v} ; все одномерные представления также являются, разумеется, неприводимыми.

В противоположность этому, приводимым представлением группы называется представление, распадающееся на части при некоторых преобразованиях переменных. Примером приводимого представления и является представление (4.98). Всякое приводимое представление можно путём преобразования переменных — путём его приведения — разбить на сумму неприводимых представлений; когда это выполнено, то говорят, что представление полностью приведено. Совокупность матриц (4.100) даёт представление Γ_3 в полностью приведённой форме. Можно показать, что разложение приводимого представления на неприводимые является однозначным.

Значение неприводимых представлений для задачи о колебаниях молекул состоит в том, что различные типы симметрии колебаний описываются координатами, преобразующимися согласно различным неприводимым представлениям¹⁾. Число типов симметрии колебаний равно числу неприводимых представлений группы. Для группы C_{3v} , в частности, мы имеем три неприводимых представления: $\Gamma_1^{(A_1)} = A_1$, $\Gamma_1^{(A_2)} = A_2$ и $\Gamma_2^{(E)} = E$ и, соответственно этому, три типа симметрии колебаний — полностью симметричные A_1 , антисимметричные A_2 и дважды вырожденные E . Как можно показать, число и размерность неприводимых представлений для каждой группы симметрии вполне определены и равны числу классов операций симметрии m (см. стр. 56).

Размерность этих представлений определяется формулой²⁾

$$\sum_{k=1}^m r_k^2 = r, \quad (4.102)$$

где r_k — размерность k -го представления, а r — порядок группы, т. е. число операций симметрии, её образующих. В случае группы симметрии C_{3v} $r = 6$, число классов $m = 3$ (см. табл. 4), и мы имеем

$$1^2 + 1^2 + 2^2 = 6, \quad (4.103)$$

т. е., действительно, два одномерных и двумерное представление. Для группы T_d $r = 24$, $m = 5$ (см. табл. 5), и мы получаем

$$1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 1 + 1 + 4 + 9 + 9 = 24, \quad (4.104)$$

т. е. два одномерных представления, одно двумерное и два трёхмерных. Для простейших групп, не содержащих осей порядка выше двух (являющихся абелевыми, см. стр. 55), каждая операция симметрии образует отдельный класс (не переходит в другие операции симметрии, см. стр. 58), число классов равно порядку группы r и все $r_k = 1$ — мы получаем только одномерные представления, симметричные и антисимметричные по отношению к различным операциям, и все колебания являются невырожденными (см. табл. 11). Для групп с выделенной осью симметрии порядка не ниже третьего получаются двумерные представления, которым соответствуют дважды вырожденные колебания. Наконец, для групп с несколькими осями симметрии порядка не ниже третьего получаются также и трёхмерные представления, которым соответствуют трижды вырожденные колебания.

¹⁾ Доказательство этого важнейшего для классификации колебаний положения дано ниже, при рассмотрении механики колебаний в главе 5.

²⁾ Эта формула даёт всегда однозначный результат.

С точки зрения теории представлений, переход от эквивалентных естественных координат к координатам симметрии представляет собой процесс приведения представлений к неприводимому виду. Эквивалентные координаты преобразуются между собой, вообще говоря, согласно приводимым представлениям, а координаты симметрии — согласно неприводимым представлениям. Мы можем дать теперь следующее определение координат симметрии: координаты симметрии являются такими линейными комбинациями эквивалентных естественных координат, которые преобразуются при операциях симметрии согласно неприводимым представлениям соответствующих групп симметрии. Существенная связь друг с другом пар дважды вырожденных координат симметрии и троек трижды вырожденных математически выражается на языке теории групп как неприводимость представлений, образуемых преобразованиями этих координат между собой при операциях симметрии.

Задача классификации по типам симметрии эквивалентных естественных координат с определённой собственной симметрией сводится к приведению представления, образуемого этими координатами и имеющего размерность r_λ , где r_λ — число эквивалентных координат данного рода. К задаче о приведении представлений сводится и задача вывода правил отбора для переходов между колебательными состояниями молекул, которая будет рассмотрена в главе 18. В то время как для простейших групп, не содержащих осей симметрии порядка выше второго, одномерные неприводимые представления, содержащиеся в любом заданном представлении, определяются без труда, для более сложных групп необходимо применять специальные методы для нахождения неприводимых представлений. Проще всего это может быть выполнено при помощи теории характеров представлений.

Как мы видели, при линейных преобразованиях переменных вид матриц представления меняется. Однако при этом для каждой матрицы представления сохраняется её характер — сумма диагональных элементов

$$\chi = \sum_i a_{ii}, \tag{4.105}$$

где через a_{ik} обозначены элементы матрицы.

Для представления (4.98), например, получается следующая совокупность характеров:

Операции группы	C_1	C_3	$C_3^2 = C_3^{-1}$	$\sigma^{(1)}$	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(3)}$
Характеры матриц	3	0	0	1	1	1

(4.106)

Эти значения сохраняются и для преобразованного представления (4.100). Характеры матриц представления одинаковы для всех операций одного класса и поэтому (4.106) можно записать в более компактном виде:

Классы операций симметрии	C_1	$2C_3$	3σ
Характеры матриц	3	0	1

(4.107)

Здесь, как обычно принято, $2C_3$ означает, что имеются две операции поворота на $\pm 120^\circ$, а 3σ означает, что имеются три операции отражения. В подобной сокращённой записи обычно и приводятся характеры представлений.

Основные свойства характеров — их инвариантность по отношению к линейным преобразованиям переменных и одинаковость характеров для операций одного класса — очень просто выводятся. Действительно, при ортогональном преобразовании переменных

$$x'_\alpha = \sum_{\beta} d_{\alpha\beta} x_{\beta} \quad (4.108)$$

с матрицей преобразования

$$D = \| d_{\alpha\beta} \| \quad (4.109)$$

матрицы A представления, являющиеся также ортогональными, преобразуются по закону

$$A' = DAD^{-1} \quad (4.110)$$

или в явном виде

$$a'_{\alpha\delta} = \sum_{\beta\gamma} d_{\alpha\beta} \cdot a_{\beta\gamma} \cdot d_{\gamma\delta}^{-1}. \quad (4.111)$$

Характер преобразованной матрицы будет равен

$$\begin{aligned} \chi'_A = \sum_{\alpha} a'_{\alpha\alpha} &= \sum_{\alpha\beta\gamma} d_{\alpha\beta} \cdot a_{\beta\gamma} \cdot d_{\gamma\alpha}^{-1} = \sum_{\beta\gamma} a_{\beta\gamma} \sum_{\alpha} d_{\gamma\alpha}^{-1} \cdot d_{\alpha\beta} = \sum_{\beta\gamma} a_{\beta\gamma} \delta_{\beta\gamma} = \\ &= \sum_{\beta} a_{\beta\beta} = \chi_A. \end{aligned} \quad (4.112)$$

Для операций a и b одного класса имеем согласно (2.28)

$$b = c \cdot a \cdot c^{-1} \quad (4.113)$$

или в явном виде

$$b_{\alpha\delta} = \sum_{\beta\gamma} c_{\alpha\beta} a_{\beta\gamma} \cdot c_{\gamma\delta}^{-1}, \quad (4.114)$$

откуда совершенно аналогично (4.112) получаем

$$\begin{aligned} \chi_B = \sum_{\alpha} b_{\alpha\alpha} &= \sum_{\alpha\beta\gamma} c_{\alpha\beta} \cdot a_{\beta\gamma} \cdot c_{\gamma\alpha}^{-1} = \sum_{\beta\gamma} a_{\beta\gamma} \sum_{\alpha} c_{\gamma\alpha}^{-1} \cdot c_{\alpha\beta} = \sum_{\beta\gamma} a_{\beta\gamma} \delta_{\beta\gamma} = \\ &= \sum_{\beta} a_{\beta\beta} = \chi_A. \end{aligned} \quad (4.115)$$

Характеры для преобразований эквивалентных естественных координат, переводящих эти координаты друг в друга, определяются чрезвычайно просто. При операциях симметрии мы имеем закон преобразования

$$x'_\alpha = x_{\beta}, \quad (4.116)$$

где β — номер эквивалентной координаты x , переходящей в координату с номером α [см., например, (4.96)]. Характер просто равен числу эквивалентных координат, переходящих при соответствующих операциях симметрии сами в себя. В случае координат q_1, q_2, q_3 для группы C_{3v} при операциях C_3 и C_3^{-1} все три координаты переходят друг в друга, следовательно, $\chi(C_3) = \chi(C_3^{-1}) = 0$, тогда как при отражениях две координаты меняются местами,

а третья переходит сама в себя (при $\sigma^{(1)}$ имеем $q'_1 = q_1, q'_2 = q_3, q'_3 = q_2$), следовательно, $\chi(\sigma^{(1)}) = \chi(\sigma^{(2)}) = \chi(\sigma^{(3)}) = 1$ и мы сразу получаем таблицу (4.107). Так же просто определение характеров и в других случаях¹⁾.

Совокупность характеров определяет заданное представление с точностью до преобразования переменных. Для решения ряда вопросов достаточно знать характеры представления и нет надобности иметь матрицы представления в явном виде. Важнейшее значение имеет связь между характерами приводимого представления и характерами неприводимого представления, на которое оно распадается. Характер $\chi(B)$ матрицы приводимого представления Γ для операции симметрии B равен сумме характеров $\chi_k(B)$ неприводимых представлений Γ_{r_k} , на которые оно распадается. Этот результат сразу получается, если взять представление Γ в приведённой форме, например, в случае группы C_{3v} [см. (4.100)] для каждой матрицы вида

$$\begin{vmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & b_{23} \\ 0 & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} \quad \chi_3(b) = \chi^{(A_1)}(b) + \chi^{(E)}(b),$$

где

$$\chi_3(b) = b_{11} + b_{22} + b_{33}, \quad \chi^{(A_1)}(b) = b_{11} \quad \text{и} \quad \chi^{(E)} = b_{22} + b_{33}$$

характеры представлений $\Gamma_3, \Gamma_1^{(A_1)} = A_1$ и $\Gamma_2^{(E)} = E$ соответственно.

Мы имеем

$$\chi(B) = \sum_k \chi_{r_k}^{(S)}(B), \tag{4.117}$$

где суммирование производится по всем представлениям, на которые разлагается данное представление по формуле

$$\Gamma = \sum_k \Gamma_{r_k}^{(S)}. \tag{4.118}$$

Здесь S — тип симметрии, которому соответствует k -е представление.

Как можно показать, разложение характеров любого приводимого представления на сумму характеров неприводимых представлений является однозначным и полностью соответствует разложению (4.118) самого представления. В простейших случаях разложение характеров может быть сразу найдено простым подбором, если известны характеры неприводимых представлений, и таким образом решается задача приведения¹⁾ представлений. Например, характеры неприводимых представлений группы C_{3v} согласно таблице 12 и определению характеров будут

Типы симметрии	Классы операций симметрии		
	C_1	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

(4.119)

¹⁾ Простота определения характеров для естественных координат представляет одно из значительных преимуществ их применения (ср., например, определение характеров по Вигнеру).

Из сравнения (4.107) с (4.119), сразу видно, что представление Γ_3 есть сумма представлений A_1 и E (для C_1 $3 = 1 + 2$, для $2C_3$ $0 = 1 - 1$ и для 3σ $1 = 1 + 0$).

Данное неприводимое представление может содержаться в приводимом представлении и несколько раз. Например, шесть изменений q_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) для молекулы изобутана (см. стр. 132) преобразуются согласно шестимерному представлению Γ_6 , для которого характеры всех операций, кроме тождественной, равны нулю¹⁾:

$$\chi(C_1) = 6, \quad \chi(C_3) = 0, \quad \chi(\sigma) = 0. \quad (4.120)$$

В этом представлении A_1 и A_2 содержатся по одному разу, а представление E — два раза. Мы имеем разложение

$$\Gamma_6 = \Gamma_1^{(A_1)} + \Gamma_1^{(A_2)} + 2\Gamma_2^{(E)} = A_1 + A_2 + 2E, \quad (4.121)$$

которому соответствуют координаты симметрии $q^{(A_1)}$, $q^{(A_2)}$, $q^{(E1a)}$, $q^{(E1a)}$, $q^{(E1b)}$, $q^{(E1b)}$.

Представление Γ_6 является примером регулярного представления, размерность которого r_χ равна порядку группы r и все характеры которого, кроме характера тождественной операции (равного r_χ), равны нулю. Согласно такому представлению преобразуются эквивалентные координаты, не имеющие собственной симметрии, число которых как раз равно порядку группы (в данном случае шести). Регулярное представление содержит каждое неприводимое представление $\Gamma_{r_k}^{(S)}$ число раз, равное его размерности r_k , и разложение имеет вид

$$\Gamma_r = \sum_{k=1}^m r_k \Gamma_{r_k}^{(S)}, \quad (4.122)$$

где S — тип симметрии, которому соответствует k -е представление размерности r_k . Частным случаем этой формулы является (4.121).

Так как размерность приводимого представления равна сумме размерности неприводимых представлений, в нём содержащихся, то для размерности представления Γ_r получаем

$$r = \sum_{k=1}^m r_k^2, \quad (4.123)$$

т. е. уже рассмотренную ранее формулу (4.102).

В общем случае любого приводимого представления его разложение на неприводимые, применяя теорию характеров, может быть произведено по вполне определённой формуле.

Обозначим через a_{tk} число раз, которое неприводимое представление Γ_{r_k} содержится в разлагаемом представлении Γ_t размерности t . Соответственно этому формулу (4.118) мы запишем в виде

$$\Gamma_t = \sum_k a_{tk} \Gamma_{r_k}^{(S)}, \quad (4.124)$$

¹⁾ При любой операции симметрии, кроме тождественной, ни одна эквивалентная координата не переходит сама в себя. При тождественной операции, разумеется, все шесть координат переходят сами в себя.

а формула (4.117) для характеров представления в виде

$$\chi_t(B) = \sum_k a_{tk} \chi_{r_k}^{(S)}(B). \quad (4.125)$$

Коэффициенты a_{tk} определяются тогда по формуле

$$a_{tk} = \frac{1}{r} \sum_B \chi_t(B) \chi_{r_k}^{(S)}(B) m_B, \quad (4.126)$$

где суммирование производится по всем классам операций B , m_B — число операций симметрии в классе B , а r — порядок группы.

Формула (4.126) является основной формулой, при помощи которой можно легко привести любые представления. Проверим, например, разложение (4.121). Мы имеем $t=r=6$, характеры (4.120) для представления Γ_6 и характеры (4.119) для неприводимых представлений. Числа m_S для трёх классов C_1, C_3 и σ равны [см. также (4.119)]

$$m_{C_1} = 1, \quad m_{C_3} = 2, \quad m_{\sigma} = 3,$$

и мы получаем

$$\text{тип симметрии } A_1 \quad a_{61} = \frac{1}{6} [6 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 2 + 0 \cdot 1 \cdot 3] = 1,$$

$$\text{тип симметрии } A_2 \quad a_{62} = \frac{1}{6} [6 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 2 + 0 \cdot (-1) \cdot 3] = 1,$$

$$\text{тип симметрии } E \quad a_{63} = \frac{1}{6} [6 \cdot 2 \cdot 1 + 0 \cdot (-1) \cdot 2 + 0 \cdot 0 \cdot 3] = 2.$$

Для применения формулы (4.126) должны быть известны характеры неприводимых представлений. Мы даём в таблице 18 эти характеры для важнейших случаев групп с осями симметрии порядка не ниже третьего¹⁾. Для каждой группы симметрии число неприводимых представлений равно числу классов операций симметрии, а их размерность связана с порядком группы согласно формуле (4.102). Число m_B операций симметрии каждого класса B даётся коэффициентами при символе операций симметрии соответствующего класса; например, для группы тетраэдра мы имеем восемь операций симметрии класса поворотов C_3 , три операции симметрии класса поворотов C_2 и т. д. Характеры неприводимых представлений удовлетворяют условиям ортогональности

$$\sum_B \chi_{r_k}(B) \chi_{r_l}(B) m_B = \delta_{kl} \cdot r, \quad (4.127)$$

которые представляют частный случай (4.126) при $\chi_t(B) = \chi_{r_l}(B)$ и соответствуют тривиальному соотношению

$$\Gamma_{r_l} = \sum_k \delta_{lk} \Gamma_{r_k}. \quad (4.128)$$

¹⁾ Для групп, не содержащих осей симметрии порядка выше второго, таблица 11 представляет готовую таблицу характеров, и данные для них взяты из этой таблицы.

Классификация и характеры неприводимых представлений точечных групп

Группа C_8			Группа C_4			Группа C_i		
	C_1	σ_8	C_1	$C_2^{(4)}$		C_1	i	
A'	1	1	1	1	p_z, a_z $s_{xz}, s_{xy}, s_{yz}, s_{xy}$	1	1	p_x, p_y, p_z
A''	1	-1	1	-1	p_x, a_x, a_y s_{yz}, s_{xz}, s_{xy}	1	-1	$a_x, a_y, a_z, s_{xz}, s_{xy}, s_{yz}, s_{yz}, s_{xz}, s_{xy}$

Группа C_{2v}			Группа C_{2h}			Группа $V = D_2$		
	C_1	$\sigma^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$	i	σ_h	C_1	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(4)}$
A_1	1	1	1	1	$p_z, s_{xz}, s_{xy}, s_{yz}$	1	1	1
A_2	1	-1	-1	-1	a_z, s_{xy}	1	1	-1
B_1	1	-1	1	-1	p_x, a_x, a_y, s_{yz}	1	-1	1
B_2	1	-1	1	-1	p_y, a_x, a_y, s_{xz}	1	-1	-1

Группа D_{3h}				
	C_1	$C_2^{(3)}$	σ_h	$2S_6$
A_1'	1	1	1	1
A_1''	1	1	-1	-1
A_2'	1	-1	1	1
A_2''	2	1	-1	-1
E'	2	-1	0	0
E''	2	-1	0	0

Группа D_{3d}						
	C_1	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	σ_d
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	1
E	2	-1	0	0	0	0

Группа C_{3v}				
	C_1	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	$p_z, s_{xz}, s_{xz} + s_{xy}$
A_2	1	1	-1	a_z
E	2	-1	0	$p_x, p_y, a_x, a_y, s_{yz}, s_{yz}, s_{xz} - s_{xy}, s_{xy}$

Продолжение

Группа $V_h = D_{2h}$

	C_1	$C_2^{(\xi)}$	$C_2^{(\eta)}$	$C_2^{(\zeta)}$	i	$\sigma^{(\xi)}$	$\sigma^{(\eta)}$	$\sigma^{(\zeta)}$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Группа D_{8d}

	C_1	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1
E_g	2	-1	0	2	-1	0
E_u	2	-1	0	-2	1	0

Группа C_{4v}

	C_1	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

$P_\xi, S_{\xi\xi}, S_{\eta\eta}$
 $P_\zeta, S_{\zeta\zeta}, S_{\eta\eta}$
 $a_\xi, a_\eta, a_\zeta, S_{\xi\xi}, S_{\eta\eta}, S_{\zeta\zeta}$
 $P_\xi, P_\eta, a_\xi, a_\eta, S_{\xi\xi}, S_{\eta\eta}$

Группа D_{4h}

Продолжение

	C_1	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	i	$2S_4$	σ_h	$2C_2$	$2C_2'$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$s_{\zeta\zeta}, s_{\xi\xi} + s_{\eta\eta}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	a_ζ
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	p_ζ
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$s_{\xi\xi} - s_{\eta\eta}$
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$s_{\xi\eta}$
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$a_\xi, a_\eta; t_{\zeta\zeta}, t_{\eta\zeta}$
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	p_ξ, p_η

Группа T_d

	C_1	$8C_3$	$3C_2$	8σ	$6S_4$	
A_1	1	1	1	1	1	$s_{\xi\xi} + s_{\eta\eta} + s_{\zeta\zeta}$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$s_{\xi\xi} - s_{\eta\eta}, 2s_{\zeta\zeta} - s_{\xi\xi} - s_{\eta\eta}$
F_1	3	0	-1	-1	1	a_ζ, a_η, a_ξ
F_2	3	0	-1	1	-1	$p_\xi, p_\eta, p_\zeta; s_{\eta\zeta}, s_{\xi\zeta}, s_{\xi\eta}$

Группа D_{6h}

Продолжение

	C_1	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$2S_6$	$2S_3$	i	σ_h	$3C_2$	$3C_2'$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$s_{\xi\xi}, s_{\xi\xi} - s_{\eta\eta}$
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	a_ξ
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	p_ξ
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	
E_g^+	2	1	1	-2	-1	1	2	-2	0	0	0	0	$s_{\xi\xi} - s_{\eta\eta}, s_{\xi\eta}$
E_u^+	2	1	1	-2	1	-1	-2	2	0	0	0	0	
E_g^-	2	-1	1	2	-1	-1	2	2	0	0	0	0	$s_{\xi\xi}, s_{\eta\xi};$ a_ξ, a_η
E_u^-	2	-1	1	2	1	1	-2	-2	0	0	0	0	p_ξ, p_η

Группа O_h

	C_1	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	i	$8S_3$	3σ	$6C_2$	$6C_4$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$s_{\xi\xi} + s_{\eta\eta} + s_{\xi\xi}$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	$s_{\xi\xi} - s_{\eta\eta},$ $2s_{\xi\xi} - s_{\xi\xi} - s_{\eta\eta}$
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
F_{1g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	a_ξ, a_η, a_ξ
F_{1u}	3	0	-1	-1	1	3	0	1	1	-1	
F_{2g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	$s_{\eta\xi}, s_{\xi\xi}, s_{\xi\eta}$
F_{2u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	p_ξ, p_η, p_ξ

Условия ортогональности характеров легко проверить для любого частного случая. Например, для представлений E и F_1 группы T_d имеем

$$\sum_B \chi_2^{(E)}(B) \chi_3^{(F_1)}(B) m_B = 2 \cdot 3 \cdot 1 + (-1) \cdot 0 \cdot 8 + 2 \cdot (-1) \cdot 3 + 0 \cdot (-1) \cdot 6 + 0 \cdot 1 \cdot 6 = 0.$$

Согласно неприводимым представлениям преобразуются, как мы указывали выше, координаты симметрии. Наглядным примером величин, преобразующихся согласно неприводимым представлениям, являются комбинации составляющих — векторов и тензоров. Как мы видели выше, координаты x и y , т. е. составляющие радиус-вектора точки, лежащие в горизонтальной плоскости, преобразуются при операциях симметрии группы C_{3v} согласно двухмерному представлению E . Координата z — составляющая радиус-вектора по оси симметрии, не изменяется, т. е. преобразуется согласно представлению A_1 . Таким же образом преобразуются и составляющие любого полярного вектора p с составляющими p_x, p_y, p_z . Легко найти и составляющие тензора t_{ik} второго ранга, преобразующиеся неприводимым образом. При поворотах на угол φ вокруг оси z они преобразуются как произведения составляющих двух радиус-векторов, для которых

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \varphi - y \sin \varphi, \\ y' &= x \sin \varphi + y \cos \varphi, \\ z' &= z. \end{aligned} \right\} \quad (4.129)$$

Например, t_{xx} преобразуется как произведение $x_1 x_2$, для которого

$$x'_1 x'_2 = (x_1 \cos \varphi - y_1 \sin \varphi)(x_2 \cos \varphi - y_2 \sin \varphi) = x_1 x_2 \cos^2 \varphi + y_1 y_2 \sin^2 \varphi - x_1 y_2 \sin \varphi \cos \varphi - x_2 y_1 \sin \varphi \cos \varphi,$$

следовательно,

$$\left. \begin{aligned} t'_{xx} &= t_{xx} \cos^2 \varphi + t_{yy} \sin^2 \varphi - t_{xy} \sin \varphi \cos \varphi - t_{yx} \sin \varphi \cos \varphi. \\ \text{Аналогично} \\ t'_{yy} &= t_{xx} \sin^2 \varphi + t_{yy} \cos^2 \varphi + t_{xy} \sin \varphi \cos \varphi + t_{yx} \sin \varphi \cos \varphi \\ \text{и} \\ t'_{zz} &= t_{zz}. \end{aligned} \right\} \quad (4.130)$$

Отсюда следует, что t_{zz} и $t_{xx} + t_{yy}$ инвариантны при поворотах. Для группы C_{3v} они относятся к представлению A_1 . Составляющие $s_{xx} - s_{yy} = t_{xx} - t_{yy}$ и $s_{xy} = \frac{t_{xy} + t_{yx}}{2}$ симметричной части s_{ik} тензора t_{ik} будут преобразовываться совместно, как координаты x и y , согласно представлению E , составляющая $a_{xy} = \frac{t_{xy} - t_{yx}}{2}$ антисимметричной части a_{ik} тензора t_{ik} будет преобразовываться согласно представлению A_2 . В самом деле,

$$\left. \begin{aligned} t'_{xy} &= t_{xx} \cos \varphi \sin \varphi - t_{yy} \sin \varphi \cos \varphi + t_{xy} \cos^2 \varphi - t_{yx} \sin^2 \varphi, \\ t'_{yx} &= t_{xx} \cos \varphi \sin \varphi - t_{yy} \sin \varphi \cos \varphi - t_{xy} \sin^2 \varphi + t_{yx} \cos^2 \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (4.131)$$

Из (4.130) и (4.131) следует, принимая во внимание, что $t_{xx} = s_{xx}$, $t_{yy} = s_{yy}$,

$$\left. \begin{aligned} s'_{xx} - s'_{yy} &= (s_{xx} - s_{yy}) \cos 2\varphi - s_{xy} \sin 2\varphi, \\ s'_{xy} &= (s_{xx} - s_{yy}) \sin 2\varphi + s_{xy} \cos 2\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (4.132a)$$

Для группы C_{3v} $2\varphi = 2\pi - \varphi$ при $\varphi = 120^\circ$, и мы получаем

$$\left. \begin{aligned} s'_{xy} &= s_{xy} \cos \varphi - (s_{xx} - s_{yy}) \sin \varphi = -\frac{1}{2} s_{xy} - \frac{\sqrt{3}}{2} (s_{xx} - s_{yy}), \\ s'_{xx} - s'_{yy} &= s_{xy} \sin \varphi + (s_{xx} - s_{yy}) \cos \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2} s_{xy} - \frac{1}{2} (s_{xx} - s_{yy}), \end{aligned} \right\} (4.1326)$$

т. е. преобразование согласно двумерному представлению E .

Далее, из (4.131) вытекает, что

$$a'_{xy} = \frac{t'_{xy} - t'_{yx}}{2} = \frac{t_{xy} - t_{yx}}{2} = a_{xy}, \quad (4.133)$$

и так как при отражении в плоскости, проходящей через ось, a_{xy} меняет знак (x и y меняются местами), то a_{xy} действительно преобразуется согласно представлению A_2 .

В таблице 18 для каждой группы указаны комбинации составляющих полярного вектора p , симметричного тензора s_{ik} и антисимметричного тензора a_{ik} (т. е. аксиального вектора с составляющими $a_x = a_{yz}$, $a_y = a_{zx}$ и $a_z = a_{xy}$), преобразующиеся согласно заданным представлениям. В частности, согласно трёхмерному представлению F_2 для группы T_d преобразуются три составляющие полярного вектора в согласии с результатом, полученным ранее (см. стр. 154).

Применяя таблицу 18, можно легко получить классификацию координат симметрии, соответствующих заданному роду эквивалентных естественных координат, как это было дано в таблицах 12—17. Например, для эквивалентных координат с собственной симметрией C_{2v} , к которым относятся шесть изменений α_{ik} углов Н—С—Н для молекулы метана, мы имеем шестимерное представление Γ_6 с характеристиками

$$\chi(C_1) = 6, \quad \chi(C_2) = 0, \quad \chi(C_2) = 2, \quad \chi(\sigma) = 2, \quad \chi(S_4) = 0, \quad (4.134)$$

так как при поворотах C_3 и поворотах с отражениями S_4 все шесть углов переставляются местами, а при поворотах C_2 и отражениях σ два угла из шести переходят сами в себя (рис. 105, $a^1 - \delta$). Согласно формуле (4.126) получаем (числа m_B равны: $m_{C_1} = 1$, $m_{C_3} = 8$, $m_{C_2} = 3$, $m_\sigma = 6$, $m_{S_4} = 6$ для пяти классов операций соответственно)

$$\text{для } A_1 \quad a_{61} = \frac{1}{24} (6 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 8 + 2 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 6 + 0 \cdot 1 \cdot 6) = 1,$$

$$\text{для } A_2 \quad a_{62} = \frac{1}{24} (6 \cdot 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1 \cdot 8 + 2 \cdot 1 \cdot 3 - 2 \cdot 1 \cdot 6 - 0 \cdot 1 \cdot 6) = 0,$$

$$\text{для } E \quad a_{63} = \frac{1}{24} (6 \cdot 2 \cdot 1 - 0 \cdot 1 \cdot 8 + 2 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot 0 \cdot 6 + 0 \cdot 0 \cdot 6) = 1,$$

$$\text{для } F_1 \quad a_{64} = \frac{1}{24} (6 \cdot 3 \cdot 1 + 0 \cdot 0 \cdot 8 - 2 \cdot 1 \cdot 3 - 2 \cdot 1 \cdot 6 + 0 \cdot 1 \cdot 6) = 0,$$

$$\text{для } F_2 \quad a_{65} = \frac{1}{24} (6 \cdot 3 \cdot 1 + 0 \cdot 0 \cdot 8 - 2 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 6 - 0 \cdot 1 \cdot 6) = 1,$$

т. е. имеем разложение

$$\Gamma_6 = \Gamma_1^{(A_1)} + \Gamma_2^{(E)} + \Gamma_3^{(F_2)} = A_1 + E + F_2, \quad (4.135)$$

которому соответствуют шесть координат симметрии:

$$\alpha^{(A_1)}, \alpha^{(E1)}, \alpha^{(E11)}; \alpha^{(F_21)}, \alpha^{(F_211)}, \alpha^{(F_2111)}. \quad (4.136)$$

Этот результат содержится в таблице 17 (строка для собственной симметрии) и был уже применён выше при классификации колебаний молекулы метана (см. стр. 154).

Определение коэффициентов симметрии¹⁾

Нахождение коэффициентов симметрии представляет известные трудности, и их значения, данные в таблицах 13—17, были приведены без доказательства. Метод определения коэффициентов симметрии может быть пояснён на конкретных примерах. При этом необходимо знание матриц представления в явном виде (а не только их характеров). Рассмотрим, например, коэффициенты симметрии для группы C_{3v} , связывающие эквивалентные координаты q_1, q_2, q_3 с собственной симметрией C_s (см. табл. 13) с координатами симметрии $q^{(E1)}, q^{(E1)}$, преобразующимися согласно двумерному представлению с матрицами (4.68). Мы полагаем

$$q_1 = aq^{(E1)} + bq^{(E1I)}. \quad (4.137)$$

При повороте на 120° вокруг оси C_3 получаем согласно (4.2) и (4.68)

$$\begin{aligned} C_3 q_1 &= q'_1 = aq^{(E1)'} + bq^{(E1I)'} = \\ &= a \left(-\frac{1}{2} q^{(E1)} - \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E1I)} \right) + b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E1)} - \frac{1}{2} q^{(E1I)} \right) = q_3. \end{aligned} \quad (4.138)$$

Координата q_1 превращается в q_3 также и операцией отражения $\sigma^{(2)}$ (см. рис. 107, d), и опять, применяя (4.68), находим

$$\begin{aligned} \sigma^{(2)} q_1 &= q''_1 = aq^{(E1)''} + bq^{(E1I)''} = \\ &= a \left(\frac{1}{2} q^{(E1)} + \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E1I)} \right) + b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E1)} - \frac{1}{2} q^{(E1I)} \right) = q_3. \end{aligned} \quad (4.139)$$

Сравнение (4.138) и (4.139) даёт $a = 0$. Для q_2 получаем, применяя поворот C_3 к q_3 ,

$$\begin{aligned} q'_3 &= C_3 q_3 = b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E1)'} - \frac{1}{2} q^{(E1I)'} \right) = \\ &= b \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \left(-\frac{1}{2} q^{(E1)} - \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E1I)} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E1)} - \frac{1}{2} q^{(E1I)} \right) \right] = \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{2} bq^{(E1)} - \frac{1}{2} bq^{(E1I)} = q_2. \end{aligned} \quad (4.140)$$

В результате имеем

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= bq^{(E1I)}, \\ q_2 &= -\frac{\sqrt{3}}{2} bq^{(E1)} - \frac{1}{2} bq^{(E1I)}, \\ q_3 &= \frac{\sqrt{3}}{2} bq^{(E1)} - \frac{1}{2} bq^{(E1I)}. \end{aligned} \right\} \quad (4.141)$$

Из условия нормировки получаем значение $\sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{2}{\sqrt{6}}$ для множителя b и окончательно приходим к значениям коэффициентов симметрии, входящим в формулы (4.70) и (4.71).

¹⁾ М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ 13, 65 (1943).

Формулы (4.141) могут быть получены и из наглядных соображений. Координаты $q^{(E I)}$ и $q^{(E II)}$ преобразуются как прямоугольные координаты x и y ; будем рассматривать их как векторы, направленные по осям x и y (рис. 108), и будем определять смещения q_1, q_2, q_3 как суммы проекций этих векторов на направления 1, 2 и 3. Тогда $q_1 = q^{(E I)}$, $q_2 = -q^{(E I)} \cos 30^\circ + q^{(E II)} \cos 120^\circ = -\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E I)} - \frac{1}{2} q^{(E II)}$ и, наконец, $q_3 = q^{(E I)} \cos 30^\circ + q^{(E II)} \cos 120^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E I)} - \frac{1}{2} q^{(E II)}$, что совпадает с точностью до нормирующего множителя с (4.141).

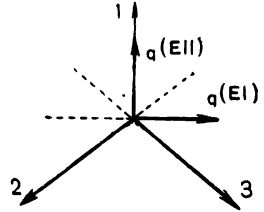


Рис. 108. Разложение вырожденных координат.

Для эквивалентных координат $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$, не обладающих собственной симметрией (см. также табл. 13), мы опять, исходя из выражения (4.137) для q_1 , получаем для q_3 выражение (4.138). Применение операции $\sigma^{(2)}$ превращает q_1 уже не в q_3 , а в q_6 . Применяя $C_3^2, \sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(3)}$ и учитывая (4.68), получаем q_3, q_4 и q_5 соответственно. В результате имеем

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= a q^{(E I)} + b q^{(E II)}, \\ q_2 &= a \left(-\frac{1}{2} q^{(E I)} + \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E II)} \right) + b \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E I)} - \frac{1}{2} q^{(E II)} \right), \\ q_3 &= a \left(-\frac{1}{2} q^{(E I)} - \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E II)} \right) + b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E I)} - \frac{1}{2} q^{(E II)} \right), \\ q_4 &= -a q^{(E I)} + b q^{(E II)}, \\ q_5 &= a \left(\frac{1}{2} q^{(E I)} - \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E II)} \right) + b \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E I)} - \frac{1}{2} q^{(E II)} \right), \\ q_6 &= a \left(\frac{1}{2} q^{(E I)} + \frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E II)} \right) + b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q^{(E I)} - \frac{1}{2} q^{(E II)} \right). \end{aligned} \right\} \quad (4.142)$$

В этих формулах a и b — независимые коэффициенты. Полагая $b = 0$, мы получаем одну совокупность смещений [$E I a$ и $E II a$ в (4.72)], полагая $a = 0$ — другую [$E I b$ и $E II b$ в (4.72)].

Аналогичными методами находятся коэффициенты симметрии и для других случаев. Явный вид матриц представлений можно легко найти, определяя закон преобразования соответствующих составляющих векторов и тензоров, приведённых в последнем столбце таблиц 18. Например, для типа симметрии F_2 трижды вырожденные координаты $q^{(F_2 1)}, q^{(F_2 11)}, q^{(F_2 111)}$ преобразуются при повороте $C_3^{(1)}$, как составляющие p_x, p_y, p_z вектора, согласно матрице (4.87)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.143)$$

а при поворотах $C_2^{(\xi)}, C_2^{(\eta)}, C_2^{(\zeta)}$ вокруг осей ξ, η, ζ согласно матрицам

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.144)$$

соответственно. Для координаты q_1 с собственной симметрией C_{3v} (см. табл. 17) применяя операцию $C_3^{(1)}$ и беря q_1 в виде

$$q_1 = aq^{(F_2I)} + bq^{(F_2II)} + cq^{(F_2III)}, \quad (4.145)$$

получаем

$$\begin{aligned} q_1' &= C_3 q_1 = q_1 = aq^{(F_2I)'} + bq^{(F_2II)'} + cq^{(F_2III)'} = \\ &= aq^{(F_2III)} + bq^{(F_2I)} + cq^{(F_2II)}, \end{aligned} \quad (4.146)$$

откуда $a = b = c_0$. Применение поворотов $C_2^{(\xi)}$, $C_2^{(\eta)}$, $C_2^{(\zeta)}$ даёт

$$\left. \begin{aligned} C_2^{(\xi)} q_1 &= q_4 = a(q^{(F_2I)} - q^{(F_2II)} - q^{(F_2III)}), \\ C_2^{(\eta)} q_1 &= q_3 = a(-q^{(F_2I)} + q^{(F_2II)} - q^{(F_2III)}), \\ C_2^{(\zeta)} q_1 &= q_2 = a(-q^{(F_2I)} - q^{(F_2II)} + q^{(F_2III)}). \end{aligned} \right\} \quad (4.147)$$

В результате приходим к коэффициентам симметрии, данным в таблице 17. Для шести эквивалентных координат с собственной симметрией C_{2v} для того же типа симметрии F_2 полагаем аналогично

$$\gamma_{12} = d\gamma^{(F_2I)} + e\gamma^{(F_2II)} + f\gamma^{(F_2III)}. \quad (4.148)$$

Операция $C_2^{(\zeta)}$ переводит координату γ_{12} саму в себя (см. рис. 105, z), и мы находим согласно (4.144)

$$C_2^{(\zeta)} \gamma_{12} = \gamma_{12} = -d\gamma^{(F_2I)} - e\gamma^{(F_2II)} + f\gamma^{(F_2III)}, \quad (4.149)$$

откуда $d = e = 0$. Операция $C_2^{(\xi)}$ (а также $C_2^{(\eta)}$) переводит γ_{12} в γ_{34} и даёт

$$C_2^{(\xi)} \gamma_{12} = \gamma_{34} = -f\gamma^{(F_2III)} = -\gamma_{12}. \quad (4.150)$$

Поворот вокруг оси $C_3^{(1)}$ превращает γ_{12} в γ_{13} и γ_{34} в γ_{24} , следовательно, согласно (4.143) имеем

$$\left. \begin{aligned} C_3^{(1)} \gamma_{12} &= f\gamma^{(F_2III)'} = f\gamma^{(F_2II)} = \gamma_{13}, \\ C_3^{(1)} \gamma_{34} &= -f\gamma^{(F_2III)'} = -f\gamma^{(F_2II)} = \gamma_{24}. \end{aligned} \right\} \quad (4.151)$$

Наконец, вновь применяя $C_3^{(1)}$ к γ_{13} и γ_{24} , получаем

$$\left. \begin{aligned} C_3^{(1)} \gamma_{13} &= f\gamma^{(F_2II)'} = f\gamma^{(F_2I)} = \gamma_{14}, \\ C_3^{(1)} \gamma_{24} &= -f\gamma^{(F_2II)'} = -f\gamma^{(F_2I)} = \gamma_{23}. \end{aligned} \right\} \quad (4.152)$$

Следовательно, имеем, учитывая нормировку ($f = \frac{1}{\sqrt{2}}$),

$$\begin{aligned} \gamma_{12} = -\gamma_{34} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(F_2III)}, & \gamma_{13} = -\gamma_{24} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(F_2II)}, \\ \gamma_{14} = -\gamma_{23} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma^{(F_2I)}, \end{aligned} \quad (4.153)$$

т. е. мы вывели коэффициенты симметрии и для координат с собственной симметрией C_{2v} .

Правила нахождения коэффициентов симметрии могут быть сформулированы и в общем виде, на чём мы здесь останавливаться не будем.

ЧАСТЬ II

МЕХАНИКА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

ГЛАВА 5

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ И ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Задача нахождения основных частот колебаний многоатомной молекулы с n колебательными степенями свободы может быть приближённо решена методами классической механики, с помощью теории малых колебаний системы материальных точек. При решении этой задачи исходят из выражений для кинетической и потенциальной энергии малых колебаний, как квадратичных функций скоростей и координат, и составляют уравнения колебательного движения. Уравнениями движения определяются частоты и амплитуды n возможных колебаний системы — частоты и амплитуды нормальных колебаний. Определение частот нормальных колебаний сводится к решению уравнения n -й степени относительно квадрата частоты ω^2 векового уравнения. n корней этого уравнения ν_s^2 ($s = 1, 2, \dots, n$) дают искомые частоты колебаний. Существенным является получение векового уравнения в виде, физически наиболее наглядном и удобном для конкретных расчётов частот колебаний.

Рассмотрим решение задачи в общем виде. Для системы точек, совершающих малые гармонические колебания около положений равновесия, в обобщённых колебательных координатах x_i ($i = 1, 2, \dots, n$), определяющих выход системы из положения равновесия (для которого все $x_i = 0$), кинетическая и потенциальная энергия имеют вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j \quad (5.1)$$

и

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} x_i x_j, \quad (5.2)$$

где T_{ij} — постоянные, зависящие от масс частиц и геометрии равновесной конфигурации, а K_{ij} — постоянные потенциальной энергии, характеризующие силовую структуру молекулы.

Как известно, стандартный метод решения задачи состоит в применении уравнений Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (5.3)$$

Мы получаем согласно (5.1) и (5.2)

$$\sum_{j=1}^n (T_{ij}\ddot{x}_j + K_{ij}x_j) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (5.4)$$

Подстановка решения колебательного типа в виде

$$x_j = x_{j0}e^{i\omega t}, \quad (5.5)$$

где ω — круговая частота колебаний (т. е. обычная частота ν — число колебаний в единицу времени, — умноженная на 2π), даёт систему уравнений

$$\sum_{j=1}^n (K_{ij} - T_{ij}\omega^2) x_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5.6)$$

или в развёрнутом виде

$$\left. \begin{aligned} (K_{11} - T_{11}\omega^2) x_1 + (K_{12} - T_{12}\omega^2) x_2 + \dots &= 0, \\ (K_{21} - T_{21}\omega^2) x_1 + (K_{22} - T_{22}\omega^2) x_2 + \dots &= 0 \\ \dots & \dots \end{aligned} \right\} \quad (5.6a)$$

Условием разрешимости этой системы n уравнений является равенство нулю определителя

$$\begin{vmatrix} K_{11} - T_{11}\omega^2 & K_{12} - T_{12}\omega^2 & K_{13} - T_{13}\omega^2 & \dots \\ K_{21} - T_{21}\omega^2 & K_{22} - T_{22}\omega^2 & K_{23} - T_{23}\omega^2 & \dots \\ K_{31} - T_{31}\omega^2 & K_{32} - T_{32}\omega^2 & K_{33} - T_{33}\omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \quad (5.7)$$

или в сокращённой записи

$$|K_{ij} - T_{ij}\omega^2| = 0. \quad (5.8)$$

Определитель (5.7) и представляет собой исконое уравнение n -й степени относительно ω^2 — вековое (секулярное) уравнение. Решая его, находим частоты колебаний ω_s ($s = 1, 2, \dots, n$). Форма (5.7) векового уравнения неудобна тем, что, вообще говоря, все элементы определителя содержат неизвестную ω^2 . Его можно, однако, привести к более удобному виду, а именно такому, что ω^2 будет входить только в диагональные элементы определителя. Для этого мы умножаем систему уравнений (5.4) на коэффициенты A_{il} , удовлетворяющие условиям

$$\sum_i A_{il} T_{ij} = \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & \text{при } l=j, \\ = 0 & \text{при } l \neq j, \end{cases} \quad (5.9)$$

и суммируем по i

$$\sum_{ij} A_{il} (T_{ij}\ddot{x}_j + K_{ij}x_j) = 0. \quad (5.10)$$

Отсюда в силу (5.9) получаем

$$\ddot{x}_i = - \sum_{ij} A_{ii} K_{ij} x_j = \sum_i A_{ii} F_i, \tag{5.11}$$

где

$$F_i = - \frac{\partial V}{\partial x_i} = - \sum_j K_{ij} x_j \tag{5.12}$$

представляют собой производные потенциальной энергии по обобщённым колебательным координатам, взятые с обратным знаком т. е. обобщённые силы.

Подстановка решения в виде (5.5) даёт

$$\omega^2 x_i = \sum_{ij} A_{ii} K_{ij} x_j. \tag{5.13}$$

Следовательно,

$$\sum_{ij} (A_{ii} K_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) x_j = \sum_j [(\sum_i A_{ii} K_{ij}) - \delta_{ij} \omega^2] x_j = 0. \tag{5.14}$$

Вводя коэффициенты

$$D_{ij} = \sum_i A_{ii} K_{ij}, \tag{5.15}$$

мы можем записать эту систему в виде*

$$\sum_j (D_{ij} - \delta_{ij} \omega^2) x_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots), \tag{5.16}$$

или в раскрытой форме

$$\left. \begin{aligned} (D_{11} - \omega^2) x_1 + D_{12} x_2 + D_{13} x_3 + \dots &= 0, \\ D_{21} x_1 + (D_{22} - \omega^2) x_2 + D_{23} x_3 + \dots &= 0, \\ D_{31} x_1 + D_{32} x_2 + (D_{33} - \omega^2) x_3 + \dots &= 0 \\ \dots &\dots \end{aligned} \right\} \tag{5.16a}$$

Из условия разрешимости системы уравнений (5.16) мы получаем преобразованное вековое уравнение в форме

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & D_{13} \dots \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & D_{23} \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} - \omega^2 \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \tag{5.17}$$

или в сокращённой записи

$$| D_{ij} - \delta_{ij} \omega^2 | = 0. \tag{5.18}$$

Неизвестная ω^2 входит только в диагональные элементы определителя (5.17). При этом, правда, в отличие от формы (5.7) векового уравнения, элементы D_{ij} уже несимметричны относительно знаков i

и j . Данный недостаток векового уравнения (5.17) не является, однако, особенно существенным.

Основное преимущество формы (5.17) векового уравнения состоит в том, что когда недиагональные элементы D_{lj} ($l \neq j$) малы, диагональные элементы дают приближённые значения квадратов частот колебаний

$$\omega_j^2 \approx \omega_{j0}^2 = D_{jj}, \quad (5.19)$$

и мы получаем естественное нулевое приближение для расчёта частот колебаний. Малости недиагональных элементов, по крайней мере значительной их части, можно достичь путём рационального выбора координат. Естественные колебательные координаты (подробно рассмотренные нами в главе 3) и являются такими рационально введёнными колебательными координатами.

Определитель (5.17) при введении естественных колебательных координат представляет собой естественное вековое уравнение для определения частот колебаний многоатомной молекулы. В дальнейшем мы будем выбирать в качестве обобщённых координат x именно естественные колебательные координаты и подразумевать под x в приведённых выше формулах эти координаты.

Коэффициенты взаимодействия

Каждый диагональный элемент D_{jj} векового уравнения даёт квадрат той частоты колебаний, которая получилась бы, если бы изменялась только естественная координата x_j , независимо от остальных естественных координат, т. е. если бы изменение соответствующего расстояния или угла было независимо от изменений других расстояний и углов. В подобном случае частота $\omega_j = \sqrt{D_{jj}}$ являлась бы характеристической частотой данного расстояния или угла. Вследствие наличия недиагональных элементов D_{lj} ($l \neq j$) координаты x в действительности меняются не независимо друг от друга, и при каждом нормальном колебании, происходящем с частотой ω_s , одновременно изменяются согласно закону (5.5) все естественные координаты. Мы имеем

$$x_{js} = x_{j0s} e^{i\omega_s t}, \quad (5.20)$$

где значок s указывает, что рассматривается s -е нормальное колебание с частотой ω_s . При полной характеристичности этого колебания мы получили бы

$$x_{js} = x_{j0s} e^{i\omega_s t} \delta_{js}, \quad \text{т. е. } x_{js} = 0 \text{ при } j \neq s. \quad (5.21)$$

Рассмотрим подробнее коэффициенты D_{lj} ($l \neq j$) — недиагональные элементы определителя. Они обуславливают одновременное изменение различных естественных координат при каждом нормальном колебании. Каждый такой коэффициент характеризует взаимную связь

двух различных естественных координат x_i и x_j — их «взаимодействие». Согласно (5.11) и (5.15)

$$\ddot{x}_i = - \sum_j D_{ij} x_j, \tag{5.22}$$

т. е. коэффициент D_{ij} определяет изменение во времени координаты x_i в зависимости от значения координаты x_j . Обозначая изменения расстояний через q_r , а изменения углов через γ_δ (см. гл. 3, стр. 87), мы можем записать (5.22) следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_r &= - \sum_t D_{rt} q_t - \sum_\delta D_{r\delta} \gamma_\delta, \\ \ddot{\gamma}_\epsilon &= - \sum_t D_{\epsilon t} q_t - \sum_\delta D_{\epsilon\delta} \gamma_\delta. \end{aligned} \right\} \tag{5.23}$$

Беря в качестве q и γ обычные валентно-силовые координаты — изменения длин связей и величин валентных углов, — мы можем сказать, что коэффициенты D_{rt} определяют взаимодействие связей между собой, $D_{r\delta}$ — углов между собой, $D_{r\delta}$ и $D_{\epsilon t}$ — связей с углами (а именно, $D_{r\delta}$ характеризует действие углов на связи, а $D_{\epsilon t}$ — связей на углы). Вообще говоря, как уже указывалось выше, $D_{jl} \neq D_{lj}$, т. е. $D_{rt} \neq D_{tr}$ ($t \neq r$) и $D_{\delta\epsilon} \neq D_{\epsilon\delta}$ ($\delta \neq \epsilon$).

Коэффициенты D_{ij} мы будем называть коэффициентами полного взаимодействия, в отличие от коэффициентов A_{li} и K_{ij} , через которые D_{ij} выражаются согласно (5.15) и которые также характеризуют определённым образом связь между различными координатами, — «взаимодействие» координат.

Рассмотрим в отдельности коэффициенты A_{li} и коэффициенты K_{ij} .

Коэффициенты A_{li} согласно (5.11) определяют изменение координаты x_l под действием обобщённой силы $F_i = - \frac{\partial U}{\partial x_i}$, связанной

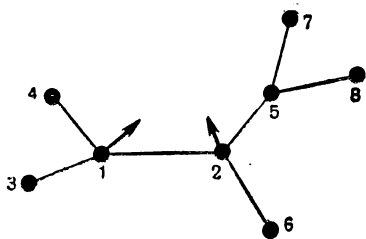


Рис. 109. Изменение расстояний и углов при движении атомов 1 и 2.

с изменением координаты x_i . Они выражаются через коэффициенты T_{ij} в выражении для кинетической энергии [как это вытекает из их определения согласно формуле (5.9)] и зависят от масс атомов и параметров, характеризующих равновесную конфигурацию, — от равновесных расстояний s и равновесных углов ϑ . Отличие от нуля недиагональных коэффициентов A_{li} ($l \neq i$) обуславливается тем, что при движении каждого атома, участвующего в изменении заданного расстояния или угла [см. (3.16) и (3.19)], одновременно меняются и другие расстояния и углы. Например, для молекулы, изображённой на рис. 109, длина связи 1—2 изменяется при движении атомов

1 и 2 и одновременно движение этих атомов вызывает изменение длины связей 1—3, 1—4, 2—5, 2—6 и углов 3—1—4, 4—1—2, 3—1—2, 1—2—5, 1—2—6, 2—5—7 и 2—5—8. Взаимодействие колебательных координат, обусловленное коэффициентами A_{ii} , имеет кинематический характер, и поэтому мы назовём коэффициенты A_{ii} коэффициентами кинематического взаимодействия. Они не связаны непосредственно с величиной сил взаимодействия между атомами и определяются только кинематикой колебаний.

Коэффициенты K_{ij} — коэффициенты в выражении (5.2) для потенциальной энергии — характеризуют, в противоположность кинематическим коэффициентам A_{ii} , 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 , т. е. при изменении заданного расстояния или угла. Недиagonальные («перекрёстные») коэффициенты K_{ij} ($i \neq j$) характеризуют взаимное влияние изменений различных расстояний и углов — силу, изменяющую расстояние или угол i и возникающую в результате изменений расстояния или угла j и равную силе, изменяющей расстояние j и возникающей в результате изменения расстояния или угла i ($K_{ij} = K_{ji}$). Появление этих сил связано с взаимным влиянием электронов, локализованных на различных связях в молекуле. Коэффициенты K_{ij} — постоянные потенциальной энергии — можно назвать в соответствии с терминологией, введённой для D_{ii} и A_{ii} , коэффициентами динамического взаимодействия.

Основная формула (5.15) выражает полное взаимодействие координат x_i и x_j через кинематическое и динамическое взаимодействие. Следует подчеркнуть, что величина «взаимодействия» различных координат, т. е. недиагональных коэффициентов ($i \neq j$), как полного, так и кинематического и динамического взаимодействия, зависит от выбора координат. Выше уже отмечалось (см. стр. 182), что путём введения естественных координат достигается малость значительной части коэффициентов полного взаимодействия. Существенную роль играет конкретный выбор естественных координат для рассматриваемой молекулы. В главе 3 при рассмотрении вопроса о валентно-силовых и центрально-силовых координатах (стр. 87—89) 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 (5.15), 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 координат, для которого недиагональные 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 путём правильного введения естественных координат. Частным случаем, в котором может оказаться при решении некоторых задач выгодным уменьшение полного взаимодействия за счёт уменьшения не динамического, а кинематического взаимодействия, является случай молекул, содержащих группы типа OH , SH , CH_2 , CH_3 , NH и т. д. с лёгкими атомами водорода. Можно ввести, помимо естественных координат для описания внутреннего движения групп, относительные координаты центров тяжести групп¹⁾, т. е. определённые линейные комбинации естественных координат. Динамическое взаимодействие при этом возрастает, однако, благодаря равенству нулю кинематического взаимодействия относительных координат центров тяжести с внутренними координатами групп, полное взаимодействие в результате всё же уменьшается. Подобный метод оказалось рационально применять, в частности, в теории водородной связи (гл. 26).

Свойства инвариантности коэффициентов взаимодействия

Как мы уже указывали, величина коэффициентов взаимодействия зависит от выбора координат. Вообще говоря, коэффициент взаимодействия, определяющий связь координат x_i и x_j , зависит не только от выбора этих координат, но и от выбора всех остальных координат. В частности, диагональный коэффициент для координаты x_i зависит от выбора остальных координат x_l ($l \neq i$; $l \neq j$). Например, в случае трёхатомной молекулы типа XYZ (см. стр. 87) значение диагонального коэффициента K_{q_1} — силовой постоянной первой связи, соответствующего координате q_1 , зависит от того, выбраны ли в качестве двух других координат q_2 и γ или же q_1 и q_2 ; силовая постоянная K_{q_1} в выражении (3.1) отличается от силовой постоянной K'_{q_1} в выражении (3.3). Таким образом, в общем случае, при задании коэффициента взаимодействия двух координат x_i и x_j , необходимо указывать, как выбраны остальные координаты x_l ($l \neq i$ и j). Это относится к коэффициентам полного взаимодействия D_{ij} и к коэффициентам динамического взаимодействия K_{ij} . Однако кинематические коэффициенты A_{ij} обладают свойством инвариантности относительно выбора других координат: значение коэффициента A_{ij} , характеризующего кинематическую связь координат x_i и x_j , не зависит от того, как именно выбраны все остальные координаты x_k ($k \neq l$ и j). Например, для трёхатомной молекулы типа XYZ коэффициент кинематического взаимодействия двух связей $X—Y$ и $X—Z$ (рис. 65) имеет то же самое значение, применяем ли мы валентно-силовые координаты q_1 , q_2 , γ или центрально-силовые координаты q_1 , q_2 , q_3 , в отличие от динамического коэффициента h , имеющего разные значения в обоих случаях. Благодаря этому свойству инвариантности можно составить общие таблицы кинематического взаимодействия для различных пар координат (что будет выполнено в гл. 6) и применять их при расчёте колебаний молекулы, описываемых при помощи системы координат, содержащей данные пары.

¹⁾ М. А. Ельяшев и ч., ЖФХ 14, 420 (1940).

Таким же свойством инвариантности относительно выбора других координат обладают коэффициенты L_{li} , удовлетворяющие условию

$$\sum_i L_{li} K_{ij} = \delta_{ij} \begin{cases} = 1 & \text{при } l=j \\ = 0 & \text{при } l \neq j \end{cases}, \quad (5.24)$$

аналогичному условию (5.9). Эти коэффициенты можно назвать обратными динамическими коэффициентами. Именно коэффициенты L_{li} дают характеристику взаимного динамического влияния связей в молекуле, не зависящую от применяемой системы координат. В частности, инвариантная характеристика силовых свойств связи, изменение длины, которой определяется координатой $x_i = q_i$, даётся не обычной силовой постоянной K_{ii} , а диагональным коэффициентом L_{ii} .

Инвариантность обратных динамических коэффициентов имеет весьма важное принципиальное значение. На это было указано Л. С. Маянцем, который показал, что инвариантность как коэффициентов L_{li} , так и коэффициентов A_{li} имеет общий характер. Она связана с тем, что коэффициенты A_{li} и L_{li} являются обратными по отношению к коэффициентам T_{ij} и K_{ij} , входящим в выражения (5.1) и (5.2) для кинетической и потенциальной энергии соответственно [см. (5.9) и (5.24)].

С теоретической точки зрения следовало бы для характеристики силовых свойств молекулы находить обратные динамические коэффициенты L_{li} . Практически, однако, гораздо проще иметь дело, как это обычно принято, с коэффициентами K_{ij} , применяя определённую систему координат, а именно, валентно-силовые координаты.

Поэтому в дальнейшем, при рассмотрении различных типов молекул, мы всегда будем ограничиваться определением, на основе имеющихся методов, динамических коэффициентов K_{ij} , которые, несмотря на их неинвариантность, характеризуют весьма наглядным образом силовые свойства молекул. Одной из задач дальнейших теоретических исследований по колебаниям молекул является разработка практически применимых методов определения коэффициентов L_{li} и нахождение значений этих коэффициентов в конкретных случаях.

Докажем теперь сформулированные выше свойства инвариантности коэффициентов взаимодействия A_{li} и L_{li} ¹⁾. Для этого мы, прежде всего, перейдём в выражениях (5.1) и (5.2) для кинетической и потенциальной энергии от обобщённых скоростей \dot{x}_i и обобщённых координат x_i к обобщённым импульсам p_i и обобщённым силам F_i . Имеем

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = \sum_j T_{ij} \dot{x}_j \quad (5.25)$$

1) Л. С. Маянец рассматривал этот вопрос, применяя общий символический метод векторов в многомерном пространстве. Мы здесь даём изложение в более привычной координатной форме.

и

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = -\sum_j K_{ij}x_j \quad (5.26)$$

Отсюда \dot{x}_i и x_i выразятся через p_i и F_i по формулам

$$\dot{x}_i = \sum_j A_{ij}p_j \quad (5.27)$$

$$x_i = -\sum_j L_{ij}F_j \quad (5.28)$$

в которые входят коэффициенты A_{ij} и L_{ij} , удовлетворяющие условиям

$$\sum_i A_{ij}T_{ij} = \delta_{ij} \quad (5.29)$$

$$\sum_i L_{ij}K_{ij} = \delta_{ij} \quad (5.30)$$

совпадающим с (5.9) и (5.24), в силу чего эти коэффициенты тождественны с введёнными выше кинематическими коэффициентами A и обратными динамическими коэффициентами L . Подстановка (5.27) в (5.1) даёт, учитывая (5.29) и симметричность коэффициентов A ($A_{ik} = A_{ki}$),

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} T_{ij} A_{ik} A_{jl} p_k p_l = \frac{1}{2} \sum_{jkl} \left(\sum_i T_{ij} A_{ik} \right) A_{jl} p_k p_l = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{jkl} \delta_{jk} A_{jl} p_k p_l \end{aligned}$$

т. е.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{jl} A_{jl} p_j p_l \quad (5.31)$$

Аналогично получаем

$$V = \frac{1}{2} \sum_{jl} L_{jl} F_j F_l \quad (5.32)$$

Следовательно, коэффициенты A_{jl} и L_{jl} обратные коэффициентам T_{ij} и K_{ij} , представляют собой коэффициенты кинетической и потенциальной энергии, выраженные через обобщённые импульсы и обобщённые силы соответственно¹⁾.

При переходе от координат x_i к новым координатам x'_r по формулам

$$x'_r = \sum_i c_{ri} x_i \quad (5.33)$$

$$x_i = \sum_r d_{ir} x'_r \quad (5.34)$$

¹⁾ В. Татевский, ЖЭТФ 15, 445 (1945).

где коэффициенты c_{ri} и d_{ir} являются обратными, импульсы, как известно, преобразуются по формулам

$$p'_r = \sum_i p_i d_{ir}, \tag{5.35}$$

$$p_i = \sum_r p'_r c_{ri}. \tag{5.36}$$

В самом деле, например,

$$p'_r = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}'_r} = \sum_i \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{x}'_r} = \sum_i \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \frac{\partial x_i}{\partial x'_r} = \sum_i p_i d_{ir}. \tag{5.35a}$$

Таким образом, обобщённые импульсы преобразуются обратно по отношению к обобщённым координатам или обобщённым скоростям.

Рассмотрим теперь преобразование, при котором первые m координат берутся прежние и лишь остальные $n - m$ новых координат отличаются от старых координат. Иначе говоря, в формуле (5.33) мы полагаем

$$c_{ri} = \delta_{ri} = \begin{cases} 1 & i = r \\ 0 & i \neq r \end{cases} \quad r \leq m. \tag{5.37}$$

В развёрнутом виде преобразование будет

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= x_1, \\ x'_2 &= x_2, \\ &\dots \\ x'_m &= x_m, \\ x'_{m+1} &= c_{m+1,1}x_1 + c_{m+1,2}x_2 + \dots + c_{m+1,n}x_n, \\ &\dots \\ x'_n &= c_{n,1}x_1 + c_{n,2}x_2 + \dots + c_{n,n}x_n. \end{aligned} \right\} \tag{5.37a}$$

Обратное преобразование имеет аналогичный вид и для него

$$d_{ir} = \delta_{ir} = \begin{cases} 1 & r = i \\ 0 & r \neq i \end{cases} \quad r \leq m \tag{5.38}$$

или, подробнее,

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= x'_1, \\ x_2 &= x'_2, \\ &\dots \\ x_m &= x'_m, \\ x_{m+1} &= d_{m+1,1}x'_1 + d_{m+1,2}x'_2 + \dots + d_{m+1,n}x'_n, \\ &\dots \\ x_n &= d_{n,1}x'_1 + d_{n,2}x'_2 + \dots + d_{n,n}x'_n. \end{aligned} \right\} \tag{5.38a}$$

Для кинетической энергии, выраженной через обобщённые скорости, мы получим, согласно (5.1) и (5.33),

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j = \frac{1}{2} \sum_{ijrs} T_{ij} d_{ir} d_{js} \dot{x}_r \dot{x}_s = \frac{1}{2} \sum_{rs} T'_{rs} \dot{x}_r \dot{x}_s, \quad (5.39)$$

где новые коэффициенты T'_{rs} выражаются формулами

$$T'_{rs} = \sum_{i,j=1}^n T_{ij} d_{ir} d_{js}. \quad (5.40)$$

При заданных значениях r и s , не превышающих m , т. е. для взаимодействия координат, не подвергшихся преобразованию, мы получим в силу (5.38)

$$T'_{rs} = T_{rs} + \sum_{i,j=m+1}^n T_{ij} d_{ir} d_{js}. \quad (5.41)$$

В самом деле, при i и j , не превышающих m , лишь два коэффициента d_{rr} и d_{ss} отличны от нуля и равны единице, а при i и j , превышающих m , коэффициенты d будут, вообще говоря, отличны от нуля.

Для кинетической энергии, выраженной через импульсы, мы получим согласно (5.31) и (5.36)

$$T = \frac{1}{2} \sum_{jl} A_{jl} p_j p_l = \frac{1}{2} \sum_{jlr s} A_{jl} p'_r p'_s c_{rj} c_{sl} = \frac{1}{2} \sum_{rs} A'_{rs} p'_r p'_s, \quad (5.42)$$

где новые кинематические коэффициенты A'_{rs} будут равны

$$A'_{rs} = \sum_{i,j=1}^n c_{rj} c_{sl} A_{jl}. \quad (5.43)$$

При значениях r и s , не превышающих m , в сумме отличны от нуля и равны единице, согласно (5.37), лишь коэффициенты c_{rr} и c_{ss} . Поэтому

$$A'_{rs} = A_{rs}. \quad (5.44)$$

Этот результат вытекает, как мы видим, из того, что $x'_r = x_r$ и $x'_s = x_s$. Заком преобразования остальных координат может быть любой.

Таким образом, коэффициенты кинематического взаимодействия действительно инвариантны относительно выбора остальных координат. Совершенно аналогичный результат получается для обратных динамических коэффициентов L_{jl} , благодаря тому, что обобщённые силы в выражении (5.32) преобразуются, так же как и импульсы, обратным образом по отношению к координатам (контравариантно).

Нормальные координаты

Для нормального колебания с частотой ω_s мы можем представить естественные координаты согласно (5.20) в виде

$$x_{js} = x_{j0s} e^{i\omega_s t} = R_{js} Q_s, \quad (5.45)$$

где

$$Q_s = Q_{s0} e^{i\omega_s t} \quad (5.46)$$

— s -я нормальная координата, изменяющаяся с частотой ω_s .

Подставляя (5.45) в систему уравнений (5.16), мы получаем систему уравнений

$$\sum_{l=1}^n (D_{lj} - \delta_{lj} \cdot \omega_s^2) R_{js} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (5.47)$$

Решая эту систему уравнений, мы находим для s -го нормального колебания набор коэффициентов R_{js} , определяющих согласно (5.45) относительные амплитуды изменений координат x_j — форму данного нормального колебания. Для каждого нормального колебания получается своя форма колебаний. Если заданы значения Q_1, Q_2, \dots, Q_n нормальных координат для отдельных колебаний, то соответствующее значение естественной координаты x_j в результате наложения всех колебаний будет

$$x_j = \sum_{s=1}^n x_{js} = \sum_s R_{js} Q_s. \quad (5.48)$$

Формулы (5.48) выражают связь между естественными и нормальными координатами.

Математически (5.48) вытекает из линейности уравнений движений. Значения $x_{js} = x_{js0} e^{i\omega_s t}$ естественных координат представляют собой частное решение уравнений движения (5.11) и вытекающих из них уравнений (5.16). Общее решение представляет собой в силу линейности этих уравнений сумму частных решений и выражается формулами (5.48). Произвольные множители c_s , на которые можно умножить частные решения при образовании из них общего решения, включены в множители R_{js} ($s = 1, 2, \dots, n$), определённые, в силу однородности уравнений (5.47), с точностью до произвольной постоянной (при заданном s). В формулах (5.48) заключается хорошо известный принцип наложения (суперпозиции) колебаний.

Кинетическую энергию (5.1) и потенциальную энергию (5.2) можно выразить в нормальных координатах, подставляя значения естественных координат через нормальные. В результате получаются выражения

$$T = \frac{1}{2} M_0 \sum_s \dot{Q}_s^2 \quad (5.49)$$

и

$$V = \frac{1}{2} M_0 \sum_s \omega_s^2 Q_s^2, \quad (5.50)$$

т. е. в нормальных координатах как кинетическая энергия, так и потенциальная энергия являются суммами квадратов. Здесь M_0 — постоянная, которую рационально выбирать имеющей размерность массы, чтобы нормальные координаты Q имели размерность длины.

Уравнения движения принимают вид

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_s} + \frac{\partial V}{\partial Q_s} = M_0 (\ddot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s) = 0. \quad (5.51)$$

Следовательно, для каждой нормальной координаты получается независимое уравнение

$$\ddot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, n), \quad (5.52)$$

решением которого будет

$$Q_s = Q_{s0} e^{i\omega_s t}, \quad (5.53)$$

в согласии с (5.46). Для каждой степени свободы мы имеем, таким образом, задачу о гармоническом осцилляторе.

Результат (5.49) и (5.50) проще всего получается следующим образом. Подставляя в (5.6) выражения (5.45), получаем для частоты ω_s

$$\sum_j (K_{ij} - T_{ij}\omega_s^2) R_{js} = 0. \quad (5.54)$$

Для другой частоты ω_t будем иметь аналогично

$$\sum_j (K_{ij} - T_{ij}\omega_t^2) R_{jt} = 0. \quad (5.55)$$

Умножая (5.54) на $R_{it'}$, (5.55) — на R_{is} и суммируя по i , найдём, что

$$\sum_{ij} K_{ij} R_{js} R_{it} = \omega_s^2 \sum_{ij} T_{ij} R_{js} R_{it'} \quad (5.56)$$

$$\sum_{ij} K_{ij} R_{jt} R_{is} = \omega_t^2 \sum_{ij} T_{ij} R_{jt} R_{is}. \quad (5.57)$$

В силу симметрии коэффициентов K_{ij} ($K_{ij} = K_{ji}$) и T_{ij} ($T_{ij} = T_{ji}$) второе равенство можно переписать в виде

$$\sum_{ij} K_{ij} R_{js} R_{it} = \omega_t^2 \sum_{ij} T_{ij} R_{js} R_{it'}. \quad (5.58)$$

Сравнение (5.58) и (5.56) при $\omega_s^2 \neq \omega_t^2$ даёт

$$\sum_{ij} T_{ij} R_{js} R_{it} = 0 \quad (s \neq t). \quad (5.59)$$

Полагая

$$\sum_{ij} T_{ij} R_{js} R_{is} = M_0, \quad (5.60)$$

можно написать в общем виде

$$\sum_{ij} T_{ij} R_{js} R_{it} = \delta_{st} \cdot M_0, \quad (5.61)$$

где, как обычно, $\delta_{st} = 1$ ($s = t$) и $\delta_{st} = 0$ ($s \neq t$).

Из (5.56) и (5.58) следует, что

$$\sum_{ij} K_{ij} R_{js} R_{it} = M_0 \omega_s^2 \cdot \delta_{st}. \quad (5.62)$$

Подставляем теперь в формулы (5.1) и (5.2) для кинетической и потенциальной энергии выражения (5.45) естественных координат через нормальные. Мы

получаем

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j = \frac{1}{2} \sum_{ijst} T_{ij} R_{js} R_{it} \dot{Q}_s \dot{Q}_t = \\ = \frac{1}{2} \sum_{st} \dot{Q}_s \dot{Q}_t \sum_{ij} T_{ij} R_{js} R_{it} \quad (5.63)$$

и

$$V = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} x_i x_j = \frac{1}{2} \sum_{ijst} K_{ij} R_{js} R_{it} Q_s Q_t = \frac{1}{2} \sum_{st} Q_s Q_t \sum_{ij} K_{ij} R_{js} R_{it}. \quad (5.64)$$

Принимая во внимание (5.61) и (5.62), мы приходим к приведённым выше формулам (5.49) и (5.50).

В случае, когда имеет место вырождение, т. е. имеются совпадающие частоты колебаний — нескольким нормальным координатам $Q_{s\alpha}$ (α принимает несколько значений) соответствует та же частота колебаний ω_s , условия (5.59) для пар таких координат могут уже не выполняться. Однако всегда можно ввести вместо $Q_{s\alpha}$ такие их линейные комбинации, для которых условия (5.59) уже будут выполнены. В самом деле, пусть для вырожденных координат Q_s ($\alpha = 1, 2, \dots, p$, где p — степень вырождения)

$$\sum_{ij} T_{ij} R_{js\alpha} R_{is\beta} = A_{\alpha\beta}, \quad (5.65)$$

где α и β — номера двух вырожденных координат, относящихся к тому же значению частоты ω_s . Согласно (5.56) мы получим

$$\sum_{ij} K_{ij} R_{js\alpha} R_{is\beta} = \omega_s^2 \sum_{ij} T_{ij} R_{js\alpha} R_{is\beta} = \omega_s^2 A_{\alpha\beta}. \quad (5.66)$$

Соответствующие члены в выражениях (5.63) и (5.64) для кинетической и потенциальной энергии будут

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \dot{Q}_{s\alpha} \dot{Q}_{s\beta} A_{\alpha\beta} \quad (5.67)$$

и

$$V_s = \frac{1}{2} \omega_s^2 \sum_{\alpha\beta} Q_{s\alpha} Q_{s\beta} A_{\alpha\beta}. \quad (5.68)$$

Заменяя $Q_{s\alpha}$ их линейными комбинациями,

$$Q'_{s\gamma} = \sum_{\alpha} l_{\gamma\alpha} Q_{s\alpha}, \quad (5.69)$$

через которые $Q_{s\alpha}$ выражаются по формулам

$$Q_{s\alpha} = \sum_{\gamma} m_{\alpha\gamma} Q'_{s\gamma}, \quad (5.70)$$

мы получим

$$T_s = \frac{1}{2} M_0 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} m_{\alpha\gamma} m_{\beta\delta} \dot{Q}'_{s\gamma} \dot{Q}'_{s\delta} A_{\alpha\beta}, \quad (5.71)$$

что можно записать в виде ($A_{\alpha\beta} = A_{\beta\alpha}$)

$$T = \frac{1}{2} M_0 \sum_{\gamma\delta} \left[\sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} (m_{\alpha\gamma} m_{\beta\delta} + m_{\alpha\delta} m_{\beta\gamma}) A_{\alpha\beta} \right] \dot{Q}_{s\gamma} \dot{Q}_{s\delta}. \quad (5.72)$$

Это выражение приводится к сумме квадратов при условиях

$$\sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} (m_{\alpha\gamma} m_{\beta\delta} + m_{\alpha\delta} m_{\beta\gamma}) A_{\alpha\beta} = \delta_{\gamma\delta} \cdot M_0, \quad (5.73)$$

которым, в силу произвольности коэффициентов $m_{\alpha\gamma}$, можно всегда удовлетворить и притом бесчисленным множеством способов [число условий (5.73) равно $\frac{p(p+1)}{2}$ и всегда меньше числа p^2 коэффициентов $m_{\alpha\gamma}$]. Мы находим окончательно

$$T_s = \frac{1}{2} M_0 \sum_{\gamma} \dot{Q}_{s\gamma}^2 \quad (5.74)$$

и

$$V_s = \frac{1}{2} M_0 \omega_s^2 \sum_{\gamma} Q_{s\gamma}^2. \quad (5.75)$$

В дальнейшем мы будем считать, что вырожденные координаты $Q_{s\alpha}$ уже выбраны надлежащим образом, т. е. так, чтобы условия (5.61) и, следовательно, (5.62) выполнялись для всех координат, включая и вырожденные.

В соответствии с тем, что для каждой нормальной координаты получаются независимые колебания, мы можем определить нормальные координаты, как такие координаты, в которых задача о колебаниях полностью разделяется. Переходу (5.48)

$$x_j = \sum_s R_{js} Q_s \quad (5.76)$$

от естественных координат x_j к нормальным соответствует переход от энергии колебаний Q_s в виде [см. (5.1) и (5.2)]

$$\begin{aligned} H = T + V &= \frac{1}{2} \sum_{ij} T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} x_i x_j = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} (T_{ij} \dot{x}_i \dot{x}_j + K_{ij} x_i x_j) \end{aligned} \quad (5.77)$$

к виду [см. (5.49) и (5.50)]

$$\begin{aligned} H = T + V &= \frac{1}{2} M_0 \sum_s \dot{Q}_s^2 + \frac{1}{2} M_0 \sum_s \omega_s^2 Q_s^2 = \\ &= \frac{1}{2} M_0 \sum_s (\dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 Q_s^2), \end{aligned} \quad (5.78)$$

т. е. к виду

$$H = \sum_{s=1}^n H_s, \quad (5.79)$$

где

$$H_s = \frac{1}{2} M_0 (\dot{Q}_s + \omega_s^2 Q_s^2). \quad (5.80)$$

При рассматриваемом переходе вековое уравнение (5.16)

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & D_{13} & \dots \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & D_{23} & \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} - \omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (5.81)$$

приводится соответственно к диагональной форме

$$\begin{vmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \omega_2^2 - \omega^2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \omega_3^2 - \omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (5.82)$$

Учёт свойств симметрии при решении колебательной задачи ¹⁾

Решение колебательной задачи сводится к составлению естественного векового уравнения n -й степени (где n — число колебательных степеней свободы) и к решению этого векового уравнения. Даже при рационально введённых естественных координатах колебательная задача является весьма сложной в силу того, что число колебательных степеней свободы для многоатомной молекулы велико. Например, для пятиатомной молекулы метана CH_4 , имеющей $5 \cdot 3 - 6 = 9$ колебательных степеней свободы, получается вековое уравнение девятой степени, а для такой молекулы, как бензол, состоящей из 12 атомов, получается вековое уравнение тридцатой степени. Поэтому весьма существенным является упрощение применяемых методов и, в первую очередь, понижение степени вековых уравнений, которые приходится составлять и решать. Такое упрощение для молекул, обладающих симметрией, достигается путём введения координат симметрии, рассмотренных в главе 4. Координаты симметрии представляют промежуточное звено между естественными координатами и искомыми нормальными координатами, в которых колебательная задача полностью разделяется — в нормальных координатах, как мы видели, для каждой степени свободы мы имеем задачу о гармоническом осцилляторе. В координатах симметрии заранее достигается частичное разделение задачи, что уже чрезвычайно важно.

¹⁾ М. А. Ельяшевич, УФН 28, 482, 1946.

Эквивалентные естественные колебательные координаты $x_{\lambda\gamma}$ (λ указывает род эквивалентных естественных координат, γ — номер эквивалентной координаты данного рода) можно выразить через координаты симметрии $z_{\lambda}^{(S)}$ различной симметрии S по формулам типа [см. (4.33)]

$$x_i = x_{\lambda\gamma} = \sum_S C_{\lambda\gamma}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)}. \quad (5.83)$$

Как мы покажем ниже (стр. 201), при подстановке этих выражений полная энергия (5.77) распадается на части

$$H = \sum_S H^{(S)}, \quad (5.84)$$

причём каждая часть $H^{(S)}$ зависит от r_S координат типа симметрии S , а общее число координат равно полному числу колебательных степеней свободы

$$\sum_S r_S = n. \quad (5.85)$$

Формула (5.84) выражает частичное разделение задачи. Для каждой группы r_S координат симметрии колебательная задача решается отдельно. Число частей, на которое распадается выражение для энергии колебаний, и число координат симметрии r_S , от которых зависит каждая часть, определяются симметрией молекулы (а именно, тем, к какой группе симметрии принадлежит молекула, и тем, какие рода эквивалентных связей и углов в ней имеются).

Для молекулы воды H_2O , например, энергия распадается на две части [см. (4.21)]:

$$H = H^{(A)} + H^{(B)}, \quad (5.86)$$

причём первая зависит от двух симметричных координат $q^{(A)}$ и $\gamma^{(A)}$, вторая — от антисимметричной координаты $q^{(B)}$.

В самом деле, с учётом симметрии, энергия H имеет вид

$$H = T + V = \frac{1}{2} T_q (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \frac{1}{2} T_{\gamma} \dot{\gamma}^2 + T_{q\dot{q}_1} \dot{q}_1 \dot{q}_2 + T_{q\gamma} (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \gamma + \\ + \frac{1}{2} K_q (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} K_{\gamma} \gamma^2 + h q_1 q_2 + a (q_1 + q_2) \gamma. \quad (5.87)$$

При подстановке выражений естественных координат через координаты симметрии [см. (4.12)]

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q^{(A)} + q^{(B)}), \\ q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (q^{(A)} - q^{(B)}), \end{aligned} \right\} \quad (5.88)$$

получаем

$$H = H^{(A)} + H^{(B)}, \quad (5.89)$$

где

$$H^{(A)} = \frac{1}{2} (T_q + T_{qq}) \dot{q}^{(A)2} + \frac{1}{2} T_{\dot{\gamma}} \dot{\gamma}^{(A)2} + \sqrt{2} T_{q\dot{\gamma}} \dot{q}^{(A)} \dot{\gamma}^{(A)} + \\ + \frac{1}{2} (K_q + h) q^{(A)2} + \frac{1}{2} K_{\dot{\gamma}} \dot{\gamma}^{(A)2} + \sqrt{2} a q^{(A)} \dot{\gamma}^{(A)} \quad (5.90)$$

и

$$H^{(B)} = \frac{1}{2} (T_q - T_{qq}) \dot{q}^{(B)2} + \frac{1}{2} (K_q - h) q^{(B)2}, \quad (5.91)$$

т. е. (5.86). $H^{(A)}$ включает члены, зависящие от двух симметричных координат $q^{(A)}$, $\dot{\gamma}^{(A)}$, а $H^{(B)}$ включает члены, зависящие от антисимметричной координаты $q^{(B)}$. Произведённое нами преобразование представляет собой обобщение преобразования выражения (4.19) для энергии валентных колебаний к виду (4.21). В то время как $H^{(B)}$ имеет прежний вид (4.23), $H^{(A)}$ теперь зависит не только от валентной координаты $q^{(A)}$, но и от деформационной координаты $\dot{\gamma}^{(A)}$, и содержит члены, соответствующие взаимодействию этих координат.

Преобразование координат (5.83), определяемое свойствами симметрии и связывающее естественные координаты с координатами симметрии, представляет первое звено перехода от естественных координат к нормальным. Второе звено образует преобразование

$$z_{\lambda}^{(S)} = \sum_t g_{\lambda t} Q_t^{(S)}, \quad (5.92)$$

связывающее координаты симметрии с нормальными координатами. В результате этого преобразования колебательная энергия (5.84) принимает окончательный вид (5.79).

Коэффициенты преобразования (5.92) даются решением ряда колебательных задач, для каждой из которых энергия определяется соответствующими членами $H^{(S)}$ в (5.84). В результате решения каждой такой задачи получается r_S нормальных колебаний типа симметрии S , описываемых r_S нормальными координатами этого типа.

Для частного случая молекулы воды, для симметричных колебаний, координаты $q^{(A)}$ и $\dot{\gamma}^{(A)}$ в результате решения колебательной задачи с энергией (5.90) выразятся через две нормальные координаты типа симметрии A по формулам

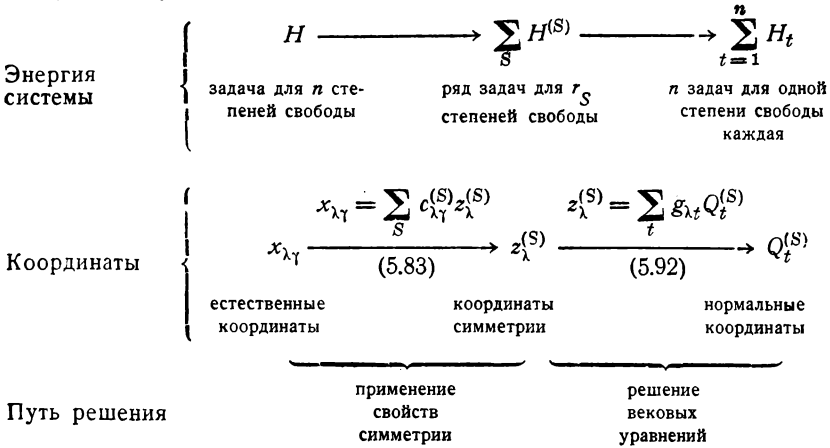
$$\left. \begin{aligned} q^{(A)} &= g_{q1} Q_1^{(A)} + g_{q2} Q_2^{(A)}, \\ \dot{\gamma}^{(A)} &= g_{\dot{\gamma}1} Q_1^{(A)} + g_{\dot{\gamma}2} Q_2^{(A)}, \end{aligned} \right\} \quad (5.93)$$

а координата $q^{(B)}$ с точностью до множителя уже является нормальной координатой

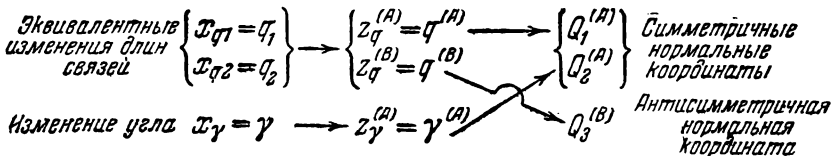
$$q^{(B)} = g_{q3} Q_3^{(B)}. \quad (5.94)$$

Формулы (5.93) и (5.94) представляют собой частный случай общих формул (5.92).

При введении координат симметрии в качестве промежуточного звена при решении колебательной задачи, мы имеем следующую общую схему её решения:



Естественные колебательные координаты при этом классифицируются по их роду, как изменения расстояний и углов различного рода; для каждого такого рода мы имеем r_λ эквивалентных координат. Нормальные координаты классифицируются по их принадлежности к определённому типу симметрии S . Координаты симметрии связаны, с одной стороны, по формулам (5.83) с естественными координатами, линейными комбинациями которых они являются, и, с другой стороны, принадлежат к определённым типам симметрии S и соответственно связаны по формулам (5.92) с нормальными координатами тех же типов симметрии. Сравнение формул (5.83) и (5.92) показывает, что переход от естественных координат к нормальным, осуществляемый через посредство координат симметрии, состоит в следующем: координаты симметрии $z_\lambda^{(S)}$, соответствующие различным родам λ эквивалентных естественных координат, группируются по их симметрии S согласно (5.92). Для частного случая молекулы воды H_2O с энергией (5.86) этот переход поясняет следующая схема [см. также (5.88), (5.93) и (5.94)]:



Координаты $Q_1^{(A)}$ и $Q_2^{(A)}$ получаются в результате решения колебательной задачи для двух степеней свободы с энергией $H^{(A)}$, коор-

дината $Q_3^{(B)}$ соответствует задаче с энергией $H^{(B)}$. В данном случае мы имеем два рода эквивалентных координат; изменения q_1 и q_2 длин связей O—H и изменение γ угла H—O—H и нормальные координаты двух типов симметрии — полностью симметричные $q^{(A)}$ и $\gamma^{(A)}$ типа симметрии A и антисимметричную $q^{(B)}$ типа симметрии B .

Рассмотрим теперь подробнее вид выражения полной энергии через координаты симметрии. Основным свойством этого выражения, обусловленным симметрией, является то, что его можно представить как сумму (5.84), где каждый член будет иметь вид, аналогичный выражению (5.77)¹⁾

$$H^{(S)} = T^{(S)} + V^{(S)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} T_{\lambda\mu}^{(S)} \dot{z}_{\lambda}^{(S)} \dot{z}_{\mu}^{(S)} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)} z_{\mu}^{(S)}, \quad (5.95)$$

и суммирование производится по всем родам координат. Таким образом, $H^{(S)}$ зависит только от координат симметрии типа S , причём под S подразумеваются различные типы колебаний — симметричные, антисимметричные, вырожденные данного рода (EI , EII в случае дважды вырожденных колебаний и FI , FII , $FIII$ в случае трижды вырожденных колебаний). Иначе говоря, в выражение для энергии не входят произведения координат симметрии различных типов, например, $z^{(A)} z^{(B)}$, $z^{(A)} z^{(EI)}$, $z^{(EI)} z^{(FII)}$, $z^{(FI)} z^{(FIII)}$ и т. д.²⁾ Это и означает, что задача о колебаниях разделяется. Для случая вырожденных колебаний имеется ещё та особенность, что для совместно вырожденных координат $z^{(EI)}$, $z^{(EII)}$ (или $z^{(FI)}$, $z^{(FII)}$, $z^{(FIII)}$) получаются выражения $H^{(EI)}$, $H^{(EII)}$ (или $H^{(FI)}$, $H^{(FII)}$, $H^{(FIII)}$) совершенно одинакового вида — коэффициенты $T_{\lambda\mu}^{(S)}$ и $K_{\lambda\mu}^{(S)}$ для них одинаковые, и мы получаем

$$H^{(EI)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} T_{\lambda\mu}^{(EI)} \dot{z}_{\lambda}^{(EI)} \dot{z}_{\mu}^{(EI)} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu}^{(EI)} z_{\lambda}^{(EI)} z_{\mu}^{(EI)} \quad (5.96)$$

и

$$H^{(EII)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} T_{\lambda\mu}^{(EII)} \dot{z}_{\lambda}^{(EII)} \dot{z}_{\mu}^{(EII)} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu}^{(EII)} z_{\lambda}^{(EII)} z_{\mu}^{(EII)}. \quad (5.97)$$

¹⁾ Так же как и раньше на стр. 195, мы приводим результат пока без доказательства. Общее доказательство, требующее применения методов теории групп, приводится ниже (стр. 201). Для частного случая молекулы воды справедливость формулы (5.95) следует из формул (5.89) — (5.91), полученных непосредственным преобразованием выражения (5.87) энергии в естественных валентно-силовых координатах.

²⁾ В частном случае молекулы воды [см. (5.89) — (5.91)] произведения $q^{(A)} q^{(B)}$ и $\gamma^{(A)} q^{(B)}$ симметричных координат на антисимметричную.

Решение колебательной задачи (5.95) для r_S координат симметрии $z_\lambda^{(S)}$ типа S совершенно аналогично решению общей колебательной задачи с энергией (5.77), рассмотренному в начале данной главы. Вводя коэффициенты $A_{\nu\lambda}^{(S)}$ и $D_{\nu\mu}^{(S)}$, определяемые формулами, аналогичными (5.9) и (5.15),

$$\sum_{\lambda} A_{\nu\lambda}^{(S)} T_{\lambda\mu}^{(S)} = \delta_{\nu\mu} \quad (5.98)$$

и

$$D_{\nu\mu}^{(S)} = \sum_{\lambda} A_{\nu\lambda}^{(S)} K_{\lambda\mu}^{(S)}, \quad (5.99)$$

мы получаем уравнения движения

$$\ddot{z}_{\nu}^{(S)} = - \sum_{\lambda\mu} A_{\nu\lambda}^{(S)} K_{\lambda\mu}^{(S)} z_{\mu}^{(S)} = - \sum_{\lambda} A_{\nu\lambda}^{(S)} \frac{\partial V^{(S)}}{\partial z_{\lambda}^{(S)}}, \quad (5.100)$$

систему уравнений для амплитуд колебаний

$$\sum_{\mu=1}^{r_S} (D_{\nu\mu}^{(S)} - \delta_{\nu\mu} \cdot \omega^2) z_{\mu}^{(S)} = 0 \quad (5.101)$$

и вековое уравнение степени r_S

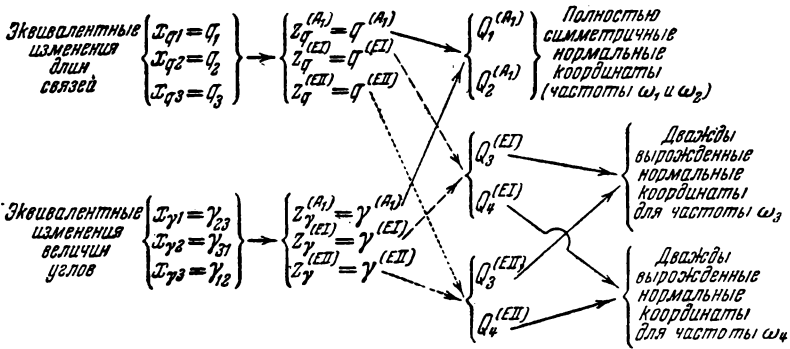
$$|D_{\nu\mu}^{(S)} - \delta_{\nu\mu} \cdot \omega^2| = 0, \quad (5.102)$$

дающее условие разрешимости системы (5.101).

Во все эти уравнения вместо прежних коэффициентов взаимодействия A_{ij} , K_{ij} и D_{ij} координат x_j входят приведенные коэффициенты кинематического, динамического и полного взаимодействия $A_{\nu\lambda}^{(S)}$, $K_{\lambda\mu}^{(S)}$ и $D_{\nu\mu}^{(S)}$ координат симметрии $z_{\lambda}^{(S)}$. Для совместно вырожденных колебаний типов EI , EII (или FI , FII , $FIII$) приведенные коэффициенты согласно (5.96) — (5.99) одинаковы и поэтому получаются одинаковые вековые уравнения. В результате каждая частота получается дважды (или соответственно трижды), по одному разу при решении каждого из вековых уравнений; частоте ω_t^2 будут соответствовать две нормальные координаты $Q_t^{(EI)}$ и $Q_t^{(EII)}$, которые будут совместно преобразовываться при операциях симметрии (или три координаты $Q_t^{(FI)}$, $Q_t^{(FII)}$, $Q_t^{(FIII)}$).

Примером могут служить колебания молекулы аммиака NH_3 , для которой мы получаем полностью симметричные колебания типа A_1 и дважды выро-

жденные колебания E , согласно следующей схеме [связь естественных координат и координат симметрии, см. (4.70)]:



Это соответствует разделению полной энергии колебаний

$$H = H^{(A_1)}(q^{(A_1)}, \gamma^{(A_1)}) + H^{(E1)}(q^{(E1)}, \gamma^{(E1)}) + H^{(EII)}(q^{(EII)}, \gamma^{(EII)}). \quad (5.103)$$

Частоты полностью симметричных колебаний определяются путём решения квадратного векового уравнения, а частоты вырожденных колебаний находятся также путём решения квадратного уравнения и притом одинакового для членов $H^{(E1)}$ и $H^{(EII)}$. Координаты симметрии выразятся через нормальные координаты по формулам

$$\left. \begin{aligned} q^{(A_1)} &= g_{q1} Q_1^{(A_1)} + g_{q2} Q_2^{(A_1)}, \\ \gamma^{(A_1)} &= g_{\gamma 1} Q_1^{(A_1)} + g_{\gamma 2} Q_2^{(A_1)}, \end{aligned} \right\} \quad (5.104)$$

$$\left. \begin{aligned} q^{(E1)} &= g_{q3} Q_3^{(E1)} + g_{q4} Q_4^{(E1)}, \\ \gamma^{(E1)} &= g_{\gamma 3} Q_3^{(E1)} + g_{\gamma 4} Q_4^{(E1)}, \end{aligned} \right\} \quad (5.105)$$

$$\left. \begin{aligned} q^{(EII)} &= g_{q3} Q_3^{(EII)} + g_{q4} Q_4^{(EII)}, \\ \gamma^{(EII)} &= g_{\gamma 3} Q_3^{(EII)} + g_{\gamma 4} Q_4^{(EII)}, \end{aligned} \right\} \quad (5.106)$$

причём коэффициенты g в (5.105) и (5.106) одинаковы. Формулы (5.104)—(5.106) представляют частный случай формул (5.92). Коэффициенты $g_{\mu t}$ в этих формулах определяются из системы уравнений

$$\sum_{\mu=1}^{r_s} (D_{\nu\mu}^{(S)} - \delta_{\nu\mu} \omega_t^2) g_{\mu t} = 0 \quad (5.107)$$

и в силу одинаковости приведённых коэффициентов полного взаимодействия $D_{\nu\mu}^{(S)}$ частоты колебаний ω_t одинаковы для совместно вырожденных колебаний.

Доказательство основной формулы (5.84)

Выше мы привели без доказательства выражения энергии колебаний через координаты симметрии [см. (5.95) — (5.97)]. Сейчас мы дадим доказательство этих основных формул, применяя изложенную в конце главы 4 теорию представлений ¹⁾.

Для этого мы подставляем в (5.77) выражения естественных координат, как функций координат симметрии, согласно (5.83) (каждая естественная координата характеризуется теперь двумя значками λ , α или μ , β):

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\alpha\mu\beta} (T_{\lambda\alpha, \mu\beta} \dot{x}_{\lambda\alpha} \dot{x}_{\mu\beta} + K_{\lambda\alpha, \mu\beta} x_{\lambda\alpha} x_{\mu\beta}) = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu RS} (T_{\lambda\mu}^{(R, S)} \dot{z}_{\lambda}^{(R)} \dot{z}_{\mu}^{(S)} + K_{\lambda\mu}^{(R, S)} z_{\lambda}^{(R)} z_{\mu}^{(S)}), \tag{5.108}
 \end{aligned}$$

где

$$T_{\lambda\mu}^{(R, S)} = \sum_{\alpha\beta} T_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\lambda\alpha}^{(R)} c_{\mu\beta}^{(S)} \tag{5.109}$$

и

$$K_{\lambda\mu}^{(R, S)} = \sum_{\alpha\beta} K_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\lambda\alpha}^{(R)} c_{\mu\beta}^{(S)}. \tag{5.110}$$

Выражение (5.108) содержит координаты симметрии различных типов, которые при операциях симметрии преобразуются согласно различным неприводимым представлениям соответствующей группы. Оно должно быть инвариантно относительно любых операций симметрии группы в силу того, что энергия молекулы не может изменяться при любых поворотах и отражениях системы как целого, оставляющих её равновесную конфигурацию неизменной. Так как выражения для кинетической и потенциальной энергий имеют аналогичный вид и преобразуются совершенно одинаковым образом, то достаточно рассмотреть одно из них, например потенциальную энергию

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu RS} K_{\lambda\mu}^{(R, S)} z_{\lambda}^{(R)} z_{\mu}^{(S)}. \tag{5.111}$$

Пусть $z_{\lambda}^{(R)}$ и $z_{\mu}^{(S)}$ — невырожденные координаты симметрии разных типов симметрии R и S , следовательно, преобразующиеся согласно различным одномерным неприводимым представлениям $\Gamma_1^{(R)}$ и $\Gamma_1^{(S)}$. Среди операций симметрии группы должна иметься по крайней мере одна такая операция A , для которой

$$\left. \begin{aligned}
 Az_{\lambda}^{(R)} &= z_{\lambda}^{(R)}, \\
 Az_{\mu}^{(S)} &= -z_{\mu}^{(S)},
 \end{aligned} \right\} \tag{5.112}$$

т. е. по отношению к которой $z_{\lambda}^{(R)}$ симметрично, а $z_{\mu}^{(S)}$ антисимметрично. Применяя операцию симметрии A к членам $K_{\lambda\mu}^{(R, S)} z_{\lambda}^{(R)} z_{\mu}^{(S)}$ суммы (5.111), мы изменим знак этого члена. В силу инвариантности потенциальной энергии (для инвариантности полной энергии необходимо, чтобы кинетическая и потенциальная энергии были инвариантны в отдельности) это возможно лишь, если коэффициент $K_{\lambda\mu}^{(R, S)} = 0$. Таким образом, (5.111) не может содержать произведений невырожденных координат различной симметрии.

¹⁾ J. Rosenthal and G. Murphy, Group Theory and the Vibrations of Polyatomic Molecules, Rev. of Mod. Phys. 8, 317 (1946).

Рассмотрим теперь случай вырожденных координат, которые мы будем обозначать значками $L\omega, M\tau$, где L и M — обозначения неприводимых представлений, а ω и τ — номера вырожденных координат, относящихся к этим представлениям; число таких координат определяет размерности представлений $\Gamma^{(L)}$ и $\Gamma^{(M)}$, которые мы обозначим через r_L и r_M соответственно.

Потенциальная энергия запишется в виде

$$V = \sum_{\lambda\mu L\omega M\tau} K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} z_{\lambda}^{(L\omega)} z_{\mu}^{(M\tau)}. \quad (5.113)$$

При операциях симметрии координаты $z_{\lambda}^{(L\omega)}$ и $z_{\mu}^{(M\tau)}$ будут преобразовываться согласно представлениям $\Gamma_{r_L}^{(L)}$ и $\Gamma_{r_M}^{(M)}$. Для операции симметрии A получим

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} z_{\lambda}^{(L\omega)'} &= A z_{\lambda}^{(L\omega)} = \sum_{\omega=1}^{r_L} D_{\omega\omega}^{(L)}(A) z_{\lambda}^{(L\omega)} \\ z_{\mu}^{(M\tau)'} &= A z_{\mu}^{(M\tau)} = \sum_{\tau=1}^{r_M} D_{\tau\tau}^{(M)}(A) z_{\mu}^{(M\tau)}, \end{aligned} \right\} \quad (5.114)$$

где $D_{\omega\omega}^{(L)}$ и $D_{\tau\tau}^{(M)}$ — элементы матриц представлений $\Gamma^{(L)}$ и $\Gamma^{(M)}$, соответствующих операции A .

Обратно, в силу ортогональности матриц представления,

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} z_{\lambda}^{(L\omega)} &= \sum_{\omega} z_{\lambda}^{(L\omega)'} D_{\omega\omega}^{(L)}(A) \\ z_{\mu}^{(M\tau)} &= \sum_{\tau} z_{\mu}^{(M\tau)'} D_{\tau\tau}^{(M)}(A). \end{aligned} \right\} \quad (5.115)$$

Инвариантность выражения (5.113) означает, что при подстановке (5.115) в (5.113) потенциальная энергия сохраняет свой вид, т. е. что

$$V' = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu L\omega M\tau} K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} z_{\lambda}^{(L\omega)'} z_{\mu}^{(M\tau)'}, \quad (5.116)$$

где коэффициенты $K_{\lambda\mu}$ прежние. Выполним замену переменных в явном виде. Мы получаем для каждого члена $V^{(LM)}$, входящего в V :

$$\begin{aligned} V^{(LM)} &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\omega\tau} K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} z_{\lambda}^{(L\omega)} z_{\mu}^{(M\tau)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\omega\tau} K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} z_{\lambda}^{(L\omega)'} z_{\mu}^{(M\tau)'} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\omega\tau\omega'\tau'} K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} D_{\omega\omega'}^{(L)}(A) D_{\tau\tau'}^{(M)}(A) z_{\lambda}^{(L\omega)'} z_{\mu}^{(M\tau)'} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\omega\tau} \left[\sum_{\omega'\tau'} K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} D_{\omega\omega'}^{(L)}(A) D_{\tau\tau'}^{(M)}(A) \right] z_{\lambda}^{(L\omega)'} z_{\mu}^{(M\tau)'}. \end{aligned} \quad (5.117)$$

Согласно условию инвариантности данное выражение равно

$$V^{(LM)'} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\omega\tau} K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} z_{\lambda}^{(L\omega)'} z_{\mu}^{(M\tau)'}. \quad (5.118)$$

и, следовательно,

$$K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} = \sum_{e\zeta} K_{\lambda\mu}^{(Le, M\zeta)} D_{\omega s}^{(L)}(A) D_{\tau\zeta}^{(M)}(A). \quad (5.119)$$

Это имеет место для любой операции A группы. Суммируя по всем r операциям группы (r — порядок группы), получаем

$$r K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} = \sum_{e\zeta} K_{\lambda\mu}^{(Le, M\zeta)} \sum_A D_{\omega s}^{(L)}(A) D_{\tau\zeta}^{(M)}(A). \quad (5.120)$$

Для матриц двух представлений выполняются, как можно показать, следующие условия ортогональности:

$$\sum_A D_{\omega s}^{(L)}(A) D_{\tau\zeta}^{(M)}(A) = \frac{r}{\sqrt{r_L r_M}} \delta_{LM} \delta_{\omega\tau} \delta_{e\zeta}, \quad (5.121)$$

и мы приходим к формуле

$$r K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} = \sum_{e\zeta} K_{\lambda\mu}^{(Le, M\zeta)} \frac{r}{\sqrt{r_L r_M}} \delta_{LM} \delta_{\omega\tau} \delta_{e\zeta}, \quad (5.122)$$

откуда вытекает, что

$$K_{\lambda\mu}^{(L\omega, M\tau)} = \delta_{LM} \delta_{\omega\tau} \frac{1}{\sqrt{r_L r_M}} \sum_{e\zeta} K_{\lambda\mu}^{(Le, M\zeta)} \delta_{e\zeta}. \quad (5.123)$$

Таким образом, постоянные $K_{\lambda\mu}$ отличны от нуля, только когда $L = M$ и $\omega = \tau$, т. е. когда потенциальная энергия не содержит произведений координат различной симметрии. Для координат одной и той же симметрии получаем

$$K_{\lambda\mu}^{(L\omega, L\omega)} = \frac{1}{r_L} \sum_s K_{\lambda\mu}^{(Le, Le)}, \quad (5.124)$$

т. е. постоянные $K_{\lambda\mu}^{(L\omega, L\omega)}$ не зависят от ω , иначе говоря, для вырожденных колебаний LI, LII и т. д. получаются одинаковые постоянные, которые можно обозначить просто через $K_{\lambda\mu}^{(L)}$. Окончательно получаем для потенциальной энергии колебаний выражение

$$V = \sum_{L\omega} V^{(L\omega)}, \quad (5.125)$$

где

$$V^{(L\omega)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu}^{(L)} z_{\lambda}^{(L\omega)} z_{\mu}^{(L\omega)}. \quad (5.126)$$

По аналогии для кинетической энергии получим

$$T = \sum_{L\omega} T^{(L\omega)}, \quad (5.127)$$

где

$$T^{(L\omega)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} T_{\lambda\mu}^{(L)} \dot{z}_{\lambda}^{(L\omega)} \dot{z}_{\mu}^{(L\omega)}, \quad (5.128)$$

и полная энергия

$$H = T + V = \sum_{L\omega} H^{(L\omega)}, \quad (5.129)$$

где

$$H^{(L\omega)} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} T_{\lambda\mu}^{(L)} z_{\lambda}^{(L\omega)} \dot{z}_{\mu}^{(L\omega)} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu}^{(L)} z_{\lambda}^{(L\omega)} z_{\mu}^{(L\omega)}. \quad (5.130)$$

Таким образом, мы доказали в общем виде, что для молекул, обладающих симметрией, колебательная задача разделяется.

Основные этапы решения задачи о колебаниях

Решение задачи о колебаниях распадается на два основных этапа— составление естественного векового уравнения для частот колебаний [уравнения (5.18) или эквивалентных ему уравнений (5.102)] и решение векового уравнения. Ниже, в главах 6 и 7, рассмотрена первая часть задачи, а именно, глава 6 посвящена вопросу об определении коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия, входящих в основную формулу (5.15), а глава 7 — непосредственному составлению векового уравнения.

В главах 8 и 9 рассмотрена вторая часть задачи, а именно, глава 8 посвящена общим методам решения векового уравнения, а глава 9 — методам определения силовых постоянных. Дальнейшие главы содержат применение методов составления и решения задачи о колебаниях к конкретным типам молекул и изложение некоторых специальных вопросов.

ГЛАВА 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ¹⁾

Составление векового уравнения по методу, описанному в предыдущей главе, сводится к определению коэффициентов полного взаимодействия D_{ij} . Для этого согласно (5.15) необходимо найти кинематические коэффициенты A_{ik} и динамические коэффициенты K_{ij} . Мы сперва рассмотрим вопрос об определении кинематических коэффициентов.

Метод определения кинематических коэффициентов

Для молекулы, состоящей из атомов заданной массы, расположенных заданным образом, кинематические коэффициенты являются постоянными, численные значения которых требуется определить. Для этого необходимо

сперва получить их выражения через массы атомов и через равновесные расстояния и равновесные углы. Нахождение

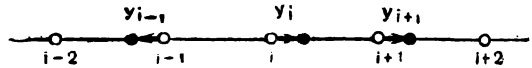


Рис. 110. Смещения для линейной цепочки атомов.

кинематических коэффициентов путём составления выражения (5.1) для кинетической энергии, с последующим переходом от коэффициентов T_{ij} к коэффициентам A_{ik} [т. е. с переходом от матрицы кинетической энергии к обратной матрице, см. (5.9)] — практически весьма сложная и трудная задача. Однако можно получить выражение для коэффициентов A_{ik} путём *непосредственного составления уравнений движения* (5.11) *в естественных координатах*, связывающих ускорения \ddot{x}_i с обобщёнными силами $F_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i}$. Этот метод представляет обобщение метода Борна и Кармана, и сущность его может быть лучше всего пояснена на примере одномерного кристалла — бесконечной линейной цепочки атомов, — рассмотренном в первоначальной работе Борна и Кармана ²⁾.

Пусть дана линейная цепочка атомов (рис. 110), которые могут смещаться вдоль прямой, ими определяемой. Обозначим через y_i

¹⁾ М. А. Ельшевич, ЖФХ **15**, 847, 1941; УФН **28**, 482, 1945.

²⁾ М. Born и Т. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297 (1912).

смещение i -го атома цепочки и предположим, что на атом действуют квазиупругие силы, зависящие от смещений по отношению к соседним атомам $i+1$ и $i-1$, т.е. от $q_i = y_{i+1} - y_i$ и $q_{i-1} = y_i - y_{i-1}$. Мы получаем уравнение движения в виде

$$m\ddot{y}_i = k(y_{i+1} - y_i) - k(y_i - y_{i-1}) = kq_i - kq_{i-1}. \quad (6.1)$$

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

Аналогично, для $i+1$ -го атома

$$m\ddot{y}_{i+1} = kq_{i+1} - kq_i. \quad (6.2)$$

Деля каждое из уравнений на m и вычитая (6.1) из (6.2), мы находим

$$\ddot{q}_i = \ddot{y}_{i+1} - \ddot{y}_i = \frac{k}{m} q_{i+1} - \frac{2k}{m} q_i + \frac{k}{m} q_{i-1}. \quad (6.3)$$

Таким образом, получается система уравнений движения в относительных координатах q_i . Эта система типа (5.11) и из неё получается вековое уравнение типа (5.17):

$$\begin{vmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & 0 & 0 & \dots \\ \dots & -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & 0 & \dots \\ \dots & 0 & -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (6.4)$$

Мы получили бесконечный определитель, в соответствии с предположением о бесконечности цепочки атомов (случай Борна и Кармана). Для конечной цепочки из N атомов получится $N-1$ уравнение движения типа (6.3) и соответственно вековое уравнение $N-1$ степени относительно ω^2 ¹⁾

$$\begin{vmatrix} \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & -\frac{k}{m} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -\frac{k}{m} & \frac{2k}{m} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (6.5)$$

¹⁾ При этом в первом уравнении нужно положить $q_{i-1} = q_0 = 0$, а в последнем уравнении $q_{i+1} = q_N = 0$.

В приведённом выводе сперва абсолютные ускорения \ddot{y}_i атомов выражались через относительные координаты [уравнения (6.1) и (6.2)], а затем составлялись выражения для ускорений в относительных координатах q_i , что и привело сразу к уравнениям движения (6.3) в относительных координатах. Мы применим теперь аналогичный метод к общему случаю колебаний разветвлённой молекулы и будем составлять уравнения движения в векторном виде в естественных координатах. Из уравнений движения мы сразу найдём искомые коэффициенты кинематического взаимодействия в общем виде.

Естественные координаты x_l (l — номер естественной координаты) можно записать через смещения r_α отдельных атомов (α — номер атома) в виде

$$x_l = \sum_{\alpha} E_{l\alpha} r_{\alpha}. \quad (6.6)$$

Частным случаем этой формулы являются выражения (3.16) и (3.19) для изменений расстояний и изменений углов между соседними связями. Коэффициенты $E_{l\alpha}$ представляют векторы, например, для изменения расстояния q между атомами X и Y, равно $q = e_{XY} (r_Y - r_X)$, мы имеем $E_{qX} = -e_{XY}$ и $E_{qY} = e_{XY}$, где e_{XY} — единичный вектор, направленный от атома X к атому Y.

Уравнения движения в общем виде будут

$$m_{\alpha} \ddot{r}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} V(x_1, x_2, \dots) = -\nabla_{\alpha} V(x_i), \quad (6.7)$$

где потенциальная энергия берётся как функция естественных координат x_i , аналогично тому, как в формуле (6.1) правая часть уравнения выражалась через относительные координаты. Выполняя векторное дифференцирование в правой части уравнения (6.7) и учитывая (6.6), получим¹⁾

$$m_{\alpha} \ddot{r}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} V(x_i) = -\sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} \nabla_{\alpha} x_i = -\sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} E_{i\alpha}. \quad (6.9)$$

Отсюда

$$\ddot{r}_{\alpha} = -\frac{1}{m_{\alpha}} \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} E_{i\alpha}. \quad (6.10)$$

¹⁾ ∇_{α} обозначает градиент, взятый по отношению к координатам атома α , и поэтому для произвольного вектора b

$$\begin{aligned} \nabla_{\alpha} (b r_{\alpha}) &= i \frac{\partial}{\partial \xi_{\alpha}} (b_{\xi} \xi_{\alpha} + b_{\eta} \eta_{\alpha} + b_{\zeta} \zeta_{\alpha}) + j \frac{\partial}{\partial \eta_{\alpha}} (b_{\xi} \xi_{\alpha} + b_{\eta} \eta_{\alpha} + b_{\zeta} \zeta_{\alpha}) + \\ &+ k \frac{\partial}{\partial \zeta_{\alpha}} (b_{\xi} \xi_{\alpha} + b_{\eta} \eta_{\alpha} + b_{\zeta} \zeta_{\alpha}) = i b_{\xi} + j b_{\eta} + k b_{\zeta} = b, \end{aligned} \quad (6.8)$$

где ξ_{α} , η_{α} , ζ_{α} — в прямоугольной системе координат составляющие вектора r_{α} , а i , j , k — единичные векторы по осям ξ , η , ζ .

Согласно (6.6) и (6.10) имеем, аналогично (6.3),

$$\ddot{x}_i = \sum_{\alpha} E_{i\alpha} \ddot{r}_{\alpha} = - \sum_{\alpha i} \frac{E_{i\alpha} E_{i\alpha}}{m_{\alpha}} \frac{\partial V}{\partial x_i} = - \sum_{i'} A_{ii'} \frac{\partial V}{\partial x_i} = \sum_{i'} A_{ii'} F_{i'}, \quad (6.11)$$

т. е. уравнения движения типа (5.11) в естественных координатах, где кинематические коэффициенты

$$A_{ii} = \sum_{\alpha} \frac{E_{i\alpha} E_{i\alpha}}{m_{\alpha}}. \quad (6.12)$$

Формула (6.12) и представляет собой искомое общее выражение коэффициентов кинематического взаимодействия. При суммировании по α отличны от нуля лишь члены, соответствующие $E_{i\alpha}$ и $E_{i\alpha}$, отличным от нуля при заданном α , т. е. атомам, общим для рассматриваемых координат x_i и x_i . Для нахождения заданного кинематического коэффициента следует выписать зависимость обеих взаимодействующих естественных координат x_i и x_i от смещений r отдельных атомов и затем составить для всех общих атомов α сумму произведений $E_{i\alpha} E_{i\alpha}$, делённых на массы m_{α} соответствующих атомов.

Для частного случая взаимодействия естественной координаты x_i с самой собой мы имеем

$$A_{ii} = \sum_{\alpha} \frac{E_{\alpha}^2}{m_{\alpha}}, \quad (6.13)$$

где суммирование происходит по всем атомам, участвующим в изменении координаты x_i . Коэффициент A_{ii} определяет ускорение \ddot{x}_i под действием обобщённой силы $\frac{\partial V}{\partial x_i}$, связанной с изменением этой же координаты.

Коэффициенты кинематического взаимодействия естественных координат q и γ

Определение выражений кинематических коэффициентов согласно формулам (6.12) и (6.13) не представляет никаких затруднений. Для изменения расстояния q_{XY} атомов X и Y (рис. 111) мы имеем

$$q_{XY} = e_{XY}(r_Y - r_X) = -e_{XY} \cdot r_X + e_{XY} \cdot r_Y, \quad (6.14)$$

и применение формулы (6.13) даёт для взаимодействия координаты q_{XY} с самой собой

$$(q_{XY}, q_{XY}) = \frac{-(e_{XY})^2}{m_X} + \frac{(e_{XY})^2}{m_Y} = \frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_Y}. \quad (6.15)$$

Для изменения расстояния q_{XZ} мы получаем аналогично

$$q_{XZ} = -e_{XY} \cdot r_X + e_{XZ} \cdot r_Z, \quad (6.16)$$

и согласно (6.12) взаимодействие координат $q_1 = q_{XY}$ и $q_2 = q_{XZ}$ (имеется лишь один общий атом X) будет равно

$$(q_{XY}, q_{XZ}) \quad \frac{(-e_{XY})(-e_{XZ})}{m_X} = \frac{e_{XY}e_{XZ}}{m_X}. \quad (6.17)$$

Взаимодействие координат q_{XY} и q_{XZ} осуществляется через общий атом, участвующий одновременно в двух движениях — в изменении связи X—Y и в изменении связи X—Z. Чем больше масса общего атома, тем меньше будет взаимодействие. Коэффициенты кинематического взаимодействия связей, не имеющих общего атома, будут равны нулю. Взаимодействие координаты q_{XY} с самой собой осуществляется через посредство обоих атомов; его можно написать также в виде

$$\frac{1}{m_X} + \frac{1}{m_Y} = \frac{m_X + m_Y}{m_X m_Y} = \frac{1}{\mu_{XY}}, \quad (6.18)$$

где

$$\mu_{XY} = \frac{m_X m_Y}{m_X + m_Y} \quad (6.19)$$

есть приведённая масса атомов X и Y.

Для определения взаимодействия угловых координат γ с координатами q и между собой необходимо выписать соответствующие выражения типа (3.19); мы имеем для изменения угла

$$\begin{aligned} \gamma_{YZ} &= \frac{(r_X - r_Y) f_{YZ}}{s_{XY}} + \frac{(r_X - r_Z) f_{ZY}}{s_{XZ}} = \\ &= \left(\frac{f_{YZ}}{s_{XY}} + \frac{f_{ZY}}{s_{XZ}} \right) \cdot r_X - \frac{f_{YZ}}{s_{XY}} \cdot r_Y - \frac{f_{ZY}}{s_{XZ}} \cdot r_Z = \\ &= F_{YZ} \cdot r_X - \frac{f_{YZ}}{s_{XY}} \cdot r_Y - \frac{f_{ZY}}{s_{XZ}} \cdot r_Z, \end{aligned} \quad (6.20)$$

где

$$F_{YZ} = \frac{f_{YZ}}{s_{XY}} + \frac{f_{ZY}}{s_{XZ}} \quad (6.21)$$

есть вектор, лежащий в плоскости угла Y—X—Z и, в случае равных величин расстояний X—Y и X—Z ($s_{XY} = s_{XZ} = s$), направленный вдоль биссектрисы этого угла (рис. 112).

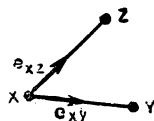
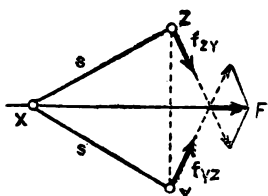


Рис. 111. К выводу выражений для кинематических коэффициентов.

Для взаимодействия координаты γ_{YZ} с координатой q_{XY} согласно (6.14) и (6.20) получаем по правилу (6.12) (два общих атома X и Y)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{m_X} (-e_{XY}) \cdot F_{YZ} + \frac{1}{m_Y} e_{XY} \cdot \left(-\frac{f_{YZ}}{s_{XZ}} \right) = \\ & = -\frac{1}{m_X} \frac{e_{XY} f_{YZ}}{s_{XY}} - \frac{1}{m_X} \frac{e_{XY} f_{ZY}}{s_{XZ}} - \frac{1}{m_Y} \frac{e_{XY} f_{YZ}}{s_{XZ}} = -\frac{1}{m_X} \frac{e_{XY} f_{ZY}}{s_{XY}}, \quad (6.22) \end{aligned}$$

так как в силу перпендикулярности векторов e_{XY} и e_{YZ} их произведение равно нулю. Для взаимодействия изменения угла γ_{YZ} с самим собой согласно (6.12) находим выражение



$$\frac{F_{YZ}^2}{m_X} + \frac{1}{m_Y} \frac{(-f_{YZ})^2}{s_{XY}^2} + \frac{1}{m_Z} \frac{(-f_{ZY})^2}{s_{XZ}^2}. \quad (6.23)$$

Рис. 112. Вектор F в случае равных расстояний $X-Y$ и $X-Z$.

Без труда получаются и выражения для других кинематических коэффициентов. Мы получаем три возможных типа взаимодействий углов со связями — во-первых, рассмотренное взаимодействие (6.22) угла со связью, образующей одну из его сторон, во-вторых, взаимодействие угла со связью, образуемой атомом, лежащим в вершине угла, и, наконец, взаимодействие угла со связью, образуемой атомом, лежащим в конце стороны угла

$$(q_{XY}, \gamma_{YZ}) \quad \begin{array}{c} \text{Diagram: Triangle with vertices X, Y, Z. Dashed line connects X and Y. Angle at X is marked.} \end{array} \quad -\frac{1}{m_X} \frac{e_{XY} f_{ZY}}{s_{XZ}}, \quad (6.24)$$

$$(q_{XY}, \gamma_{ZV}) \quad \begin{array}{c} \text{Diagram: Triangle with vertices X, Y, Z. Dashed line connects X and Y. Vertex V is attached to X. Angle at X is marked.} \end{array} \quad -\frac{1}{m_X} e_{XY} F_{ZV}, \quad (6.25)$$

$$(q_{XY}, \gamma_{ZW}) \quad \begin{array}{c} \text{Diagram: Triangle with vertices X, Y, Z. Dashed line connects X and Y. Vertex W is attached to X. Angle at X is marked.} \end{array} \quad -\frac{1}{m_X} \frac{e_{XY} f_{XW}}{s_{XZ}}. \quad (6.26)$$

Для взаимодействия углов получается шесть различных типов взаимодействия, а именно, взаимодействие (6.23) угла с самим собой

$$(\gamma_{YZ}, \gamma_{YZ}) \quad \begin{array}{c} \text{Diagram: Triangle with vertices X, Y, Z. Dashed lines connect X-Y and X-Z. Angle at X is marked.} \end{array} \quad \frac{1}{m_X} F_{YZ}^2 + \frac{1}{m_Y} \frac{f_{YZ}^2}{s_{XY}^2} + \frac{1}{m_Z} \frac{f_{ZY}^2}{s_{XZ}^2}, \quad (6.27)$$

два типа взаимодействия углов с одной общей связью

$$(\gamma_{YZ}, \gamma_{YU}) \quad \begin{array}{c} \text{Z} \quad \text{Y} \quad \text{U} \\ \diagdown \quad | \quad / \\ \quad \text{X} \end{array} \quad \frac{1}{m_X} F_{YZ} F_{YU} + \frac{1}{m_Y} \frac{f_{YZ} f_{YU}}{s_{XY}^2} \quad (6.28)$$

и

$$(\gamma_{YZ}, \gamma_{XU}) \quad \begin{array}{c} \text{Z} \quad \text{Y} \\ \diagdown \quad / \\ \quad \text{X} \quad \text{U} \end{array} \quad - \frac{1}{m_X} \frac{f_{XU} F_{YZ}}{s_{XY}} - \frac{1}{m_Y} \frac{f_{YZ} F_{XU}}{s_{YX}} \quad (6.29)$$

и три типа взаимодействий углов с одним общим атомом:

$$(\gamma_{YZ}, \gamma_{UV}) \quad \begin{array}{c} \text{Y} \quad \text{V} \\ \diagdown \quad / \\ \quad \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{U} \end{array} \quad \frac{1}{m_X} F_{YZ} F_{UV}, \quad (6.30)$$

$$(\gamma_{YZ}, \gamma_{XV}) \quad \begin{array}{c} \text{Z} \quad \text{U} \\ \diagdown \quad / \\ \quad \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Y} \quad \text{V} \end{array} \quad - \frac{1}{m_X} \frac{f_{XZ} F_{UV}}{s_{XY}} \quad (6.31)$$

и

$$(\gamma_{XZ}, \gamma_{XV}) \quad \begin{array}{c} \text{Y} \quad \text{U} \\ \diagdown \quad / \\ \quad \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Z} \quad \text{V} \end{array} \quad \frac{1}{m_X} \frac{f_{XZ} f_{XV}}{s_{XY} s_{XU}}. \quad (6.32)$$

Рядом с формулами схематически показан тип взаимодействия. Мы имеем девять возможных типов взаимодействия углов со связями и углов между собой, а всего, включая взаимодействия (6.15) и (6.17) связей между собой, — одиннадцать основных типов кинематических взаимодействий. Все эти взаимодействия необходимо учитывать при составлении вековых уравнений.

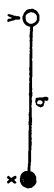
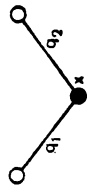

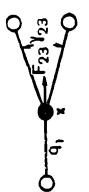
Таблицы коэффициентов кинематического взаимодействия

Для практического определения коэффициентов кинематического взаимодействия в конкретных случаях весьма удобно применение таблиц этих коэффициентов, позволяющих быстро находить взаимодействие любой заданной пары координат q и γ . Основной исходной таблицей является таблица 19 одиннадцати типов кинематических взаимодействий, рассмотренных в предыдущем разделе [формулы (6.15), (6.17) и (6.24)–(6.32)]. Для удобства введены более краткие обозначения расстояний цифрами. Соответственно e_1 обозначает единичный вектор вдоль направления 1, f_{12} — единичный вектор, перпендикулярный направлению 1 и лежащий в плоскости 1, 2 и т. д. Вместо масс и равновесных расстояний введены безразмерные постоянные

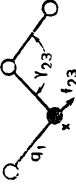
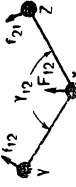


$$\frac{m_i}{m}, \quad \frac{s_\beta}{s}, \quad (6.33)$$

Таблица 19

Коэффициенты кинематического взаимодействия координат q и γ

Вид взаимодействия	Номер по порядку	Взаимодействующие координаты	Пояснительный чертёж	Значения коэффициентов взаимодействия	
				в общем виде	в раскрытом виде
Взаимодействие связи с самой собой	1	q, q		$\epsilon_x + \epsilon_y$	$\epsilon_x + \epsilon_y$
Взаимодействие двух связей	2	q_1, q_2		$\epsilon_x e_1 e_2$	$\epsilon_x \cos \vartheta_{12}$
Взаимодействие связи с углом, образованным этой связью	3	q_1, γ_{12}		$-\epsilon_x \sigma_2 e_1 f_{21}$	$-\epsilon_x \sigma_2 \sin \vartheta_{12}$
Взаимодействие связи с углом, имеющим один общий атом с этой связью	4	q_1, γ_{23}		$-\epsilon_x e_1 F_{23}$	$-\epsilon_x \frac{1}{\sin \vartheta_{23}} [\cos \vartheta_{12} (\sigma_3 - \sigma_2 \cos \vartheta_{2,3}) + \cos \vartheta_{13} (\sigma_2 - \sigma_3 \cos \vartheta_{23})]$

Продолжение

Вид взаимодействия	Номер по порядку	Взаимосуществующие координаты	Пояснительный чертёж	Значения коэффициентов взаимодействия	
				в общем виде	в раскрытом виде
Взаимодействие связи с углом, имеющим один общий атом с этой связью	5	q_1, γ_{23}		$\epsilon_x \sigma_2 e_{1,23}$	$\frac{1}{\epsilon_x \sin \vartheta_{23}} \sigma_2 (\cos \vartheta_{13} + \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{23})$
	6	γ_{12}, γ_{12}		$\epsilon_x F_{12}^2 + \epsilon_y \sigma_1^2 f_{12}^2 + \epsilon_z \sigma_2^2 f_{21}^2$	$\epsilon_x (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1 \sigma_2 \cos \vartheta_{12}) + \epsilon_y \sigma_1^2 + \epsilon_z \sigma_2^2$
	7	γ_{12}, γ_{13}		$\epsilon_x F_{12} F_{13} + \epsilon_y \sigma_1^2 f_{12} f_{13}$	$\frac{1}{\sin \vartheta_{12} \sin \vartheta_{13}} \{ (\cos \vartheta_{23} - \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{13}) [(\epsilon_x + \epsilon_y) \sigma_1^2 - \epsilon_x \sigma_1 (\sigma_2 \cos \vartheta_{12} + \sigma_3 \cos \vartheta_{13})] + \epsilon_x \sigma_2 \sigma_3 (1 - \cos^2 \vartheta_{12} - \cos^2 \vartheta_{13} + \cos \vartheta_{23} \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{13}) \}$
Взаимодействие углов, имеющих два общих атома	8	γ_{12}, γ_{13}		$-\epsilon_x \sigma_1 F_{12} f_{13} - \epsilon_y \sigma_1 F_{13} f_{12}$	$\frac{1}{\sin \vartheta_{12} \sin \vartheta_{13}} \sigma_j (\cos \vartheta_{23} + \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{13}) [(\epsilon_x + \epsilon_y) \sigma_1 - (\epsilon_x \sigma_2 \cos \vartheta_{12} + \epsilon_y \sigma_3 \cos \vartheta_{13})]$

Продолжение

Вид взаимодействия	Номер по порядку	Взаимодействующие координаты	Пояснительный чертёж	Значения коэффициентов взаимодействия	
				в общем виде	в раскрытом виде
Взаимодействие углов, имеющих один общий атом	9	γ_{12}, γ_{34}		$\epsilon_{\mathcal{P}} F_{12} F_{34}$	$\begin{aligned} & \epsilon_{\mathcal{P}} \sin \vartheta_{12} \sin \vartheta_{13} \left\{ \sigma_1 \sigma_3 (\cos \vartheta_{24} - \right. \\ & - \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{14} - \cos \vartheta_{14} \cos \vartheta_{32} + \\ & + \cos \vartheta_{13} \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{34}) + \\ & + \sigma_2 \sigma_4 (\cos \vartheta_{13} - \cos \vartheta_{31} \cos \vartheta_{23} - \\ & - \cos \vartheta_{43} \cos \vartheta_{41} + \\ & + \cos \vartheta_{24} \cos \vartheta_{31} \cos \vartheta_{43}) + \\ & + \sigma_1 \sigma_4 (\cos \vartheta_{23} - \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{13} - \\ & - \cos \vartheta_{43} \cos \vartheta_{42} + \\ & + \cos \vartheta_{14} \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{43}) + \\ & + \sigma_2 \sigma_3 (\cos \vartheta_{14} - \cos \vartheta_{21} \cos \vartheta_{24} - \\ & - \cos \vartheta_{31} \cos \vartheta_{34} + \\ & + \cos \vartheta_{23} \cos \vartheta_{21} \cos \vartheta_{34}) \left. \right\} \end{aligned}$
	10	γ_{12}, γ_{34}		$-\epsilon_{\mathcal{P}} \sigma_3 F_{12} f_{34}$	$\begin{aligned} & - \epsilon_{\mathcal{P}} \sin \vartheta_{12} \sin \vartheta_{31} \left[\sigma_1 (\cos \vartheta_{24} + \right. \\ & + \cos \vartheta_{23} \cos \vartheta_{34} - \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{14} - \\ & - \cos \vartheta_{13} \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{34}) + \\ & + \sigma_2 (\cos \vartheta_{14} + \cos \vartheta_{13} \cos \vartheta_{31} - \\ & - \cos \vartheta_{21} \cos \vartheta_{24} - \cos \vartheta_{23} \cos \vartheta_{21} \cos \vartheta_{34}) \left. \right] \end{aligned}$
	11	γ_{12}, γ_{34}		$\epsilon_{\mathcal{P}} \sigma_1 \sigma_3 f_{12} f_{34}$	$\begin{aligned} & \epsilon_{\mathcal{P}} \sin \vartheta_{12} \sin \vartheta_{34} \left(\sigma_1 \sigma_3 (\cos \vartheta_{24} + \right. \\ & + \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{14} + \cos \vartheta_{22} \cos \vartheta_{34} + \\ & + \cos \vartheta_{13} \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{34}) \end{aligned}$

т. е. массы выражены в единицах массы m , а расстояния — в единицах длины s ; i — символ атома и β — номер расстояния. В формулах даны обратные величины

$$\varepsilon_i = \frac{m}{m_i}, \quad \sigma_\beta = \frac{s}{s_\beta}, \quad (6.34)$$

которыми мы и будем пользоваться в дальнейшем. Соответственно этому векторы F [см. (6.21)] выражаются через единичные векторы f по формулам типа

$$F_{12} = \sigma_1 f_{12} + \sigma_2 f_{21}. \quad (6.35)$$

Для каждого типа взаимодействия приведён пояснительный чертёж, на котором показаны взаимное расположение взаимодействующих расстояний и углов и направление векторов e , f и F (последние изображены для случая $\sigma_1 = \sigma_2$, когда они направлены по биссектрисе соответствующего угла). В выражение коэффициента обратные массы $\varepsilon_i = \frac{m}{m_i}$ входят только для атомов, являющихся общими для взаимодействующих связей и углов и показанных чёрными кружками (остальные атомы показаны светлыми кружками).

Наряду с векторными выражениями для коэффициентов приведён и их явный вид как функций равновесных углов ϑ между связями.

Явные выражения коэффициентов легко находятся из наглядных соображений или аналитически, с помощью формулы для векторов e , f и F [см. (1.6), (1.9) и (6.35)]. Например, для последнего коэффициента в таблице 19 мы находим, учитывая направления векторов e согласно чертежу,

$$\begin{aligned} f_1 \circ f_{34} &= \frac{1}{\sin \vartheta_{12}} (e_2 + e_1 \cos \vartheta_{12}) \cdot \frac{1}{\sin \vartheta_{34}} (e_4 + e_3 \cos \vartheta_{34}) = \\ &= \frac{1}{\sin \vartheta_{12} \sin \vartheta_{34}} (e_2 e_4 + e_1 e_4 \cos \vartheta_{12} + e_2 e_3 \cos \vartheta_{34} + e_1 e_3 \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{34}) = \\ &= \frac{1}{\sin \vartheta_{12} \sin \vartheta_{34}} (\cos \vartheta_{24} + \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{14} + \cos \vartheta_{23} \cos \vartheta_{34} + \\ &\quad + \cos \vartheta_{13} \cos \vartheta_{12} \cos \vartheta_{34}). \quad (6.36) \end{aligned}$$

При практическом применении таблицы 19 для нахождения кинематических коэффициентов следует иметь в виду, что, вообще говоря, связи не лежат в одной плоскости. Это должно быть учтено при определении углов между связями, не имеющими общего атома. Существенно также, какой именно берётся угол из двух дополнительных углов, образуемых двумя заданными связями, так как это сказывается на знаке соответствующего косинуса. В таблице 19 везде для связей, имеющих общий атом, взят угол, образуемый самими связями (а не одной связью с продолжением другой связи). Для связей, не имеющих общего атома, взяты углы между соответствующими векторами e , показанными на пояснительных чертежах, как это было сделано при выводе формулы (6.36). В данном случае ϑ_{24} — угол (e_2, e_4) , ϑ_{14} — угол (e_1, e_4) , ϑ_{23} — угол (e_2, e_3) и ϑ_{12} , ϑ_{34} и ϑ_{13} — углы между соседними связями, а именно, — (e_1, e_2) , — (e_3, e_4) и (e_1, e_3) соответственно.

Таблица 19 применима для определения кинематических коэффициентов взаимодействия координат q и γ для любых молекул. Несмотря на кажущуюся сложность выражений для коэффициентов взаимодействия различных углов друг с другом, их вычисление на практике не представляет затруднений, так как обычно имеется ряд одинаковых связей и углов.

В простейшем случае трёхатомной молекулы (рис. 113) мы имеем следующую совокупность кинематических коэффициентов, записанную в виде таблицы:

Взаимодействующие координаты	q_1	q_2	γ
q_1	$\epsilon_0 + \epsilon_1$	$\epsilon_0 \cos \vartheta$	$-\epsilon_0 \sigma_2 \sin \vartheta$
q_2	$\epsilon_0 \cos \vartheta$	$\epsilon_0 + \epsilon_2$	$-\epsilon_0 \sigma_1 \sin \vartheta$
γ	$-\epsilon_0 \sigma_2 \sin \vartheta$	$-\epsilon_0 \sigma_1 \sin \vartheta$	$\epsilon_0 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1 \sigma_2 \cos \vartheta) + \epsilon_1 \sigma_1^2 + \epsilon_2 \sigma_2^2$

(6.37)

Здесь $\sigma_1 = \frac{s}{s_1}$ и $\sigma_2 = \frac{s}{s_2}$ — обратные длины связей 1 и 2, а $\epsilon_0 = \frac{m}{m_0}$, $\epsilon_1 = \frac{m}{m_1}$, $\epsilon_2 = \frac{m}{m_2}$ — обратные массы центральных и крайних атомов (безразмерные величины).

Для симметричной трёхатомной молекулы $s_1 = s_2$ и $m_1 = m_2$, следовательно, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ и $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$. Мы получаем таблицу

Взаимодействующие координаты	q_1	q_2	γ
q_1	$\epsilon_0 + \epsilon$	$\epsilon_0 \cos \vartheta$	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta$
q_2	$\epsilon_0 \cos \vartheta$	$\epsilon_0 + \epsilon$	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta$
q_3	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta$	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta$	$2\epsilon_0 \sigma^2 (1 - \cos \vartheta) + 2\epsilon \sigma^2$

(6.38)

Весьма важным частным случаем является случай, когда углы между соседними связями тетраэдрические, что имеет место для огромного

числа органических молекул, по крайней мере приближённо (см. гл. 1, стр. 23). В этом случае можно составить таблицы, в которых вместо косинусов и синусов углов между связями подставлены их численные значения для различных возможных пространственных расположений взаимодействующих связей. Для каждого из одиннадцати типов взаимодействия возможно вполне определённое число таких расположений, а именно, по одному для взаимодействий 2, 3, 4, 6, 7 и 10 с одним центральным атомом, по два для взаимодействий 5, 8 и 9 с двумя центральными атомами (рис. 114, *а*, *б*, *в*) и четыре для взаимодействия 11 с тремя центральными атомами (рис. 114, *г*). При этом предположено, что связи, образованные соединёнными друг с другом центральными атомами X и Y, располагаются симметричным образом

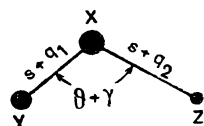


Рис. 113. Трёхатомная молекула XYZ.

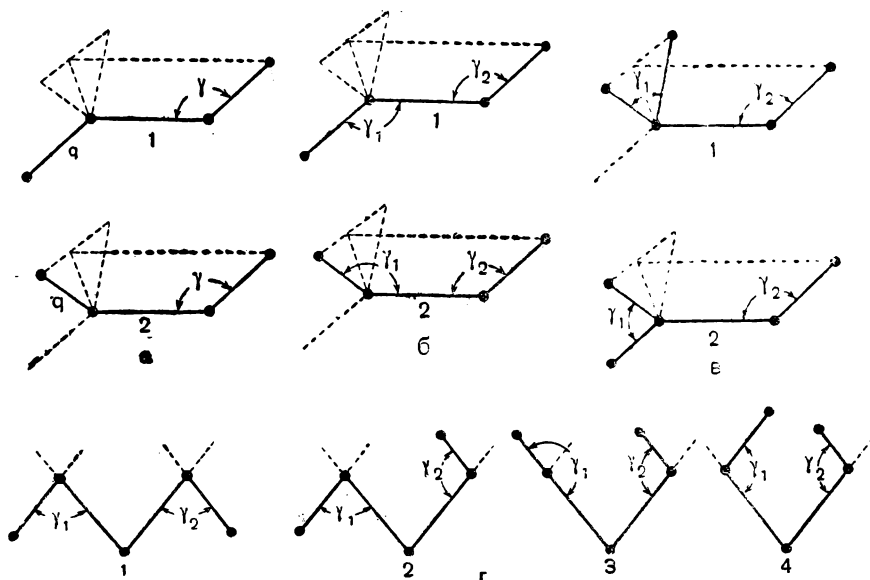


Рис. 114. Взаимное расположение связей при тетраэдрических углах для разных типов взаимодействия: *а* — для типа 5, *б* — для типа 8, *в* — для типа 10, *г* — для типа 11.

относительно центра связи X—Z, т. е. что осуществляется «центросимметричная» конфигурация (рис. 115, *а*, см. также стр. 67). Для противоположного случая «зеркальной» конфигурации (рис. 115, *б*), когда связи располагаются симметрично относительно плоскости, перпендикулярной к связи X—Y, абсолютная величина кинематических

коэффициентов остаётся прежней, а знак для типов 5, 8 и 10 меняется на обратный.

В таблице 20 приведены коэффициенты кинематического взаимодействия для случая тетраэдрических углов, причём помимо различных возможных расположений связей учтены разные возможные комбинации различных связей, образованных атомами различных родов. На чертежах выделены связи (жирными линиями) и атомы

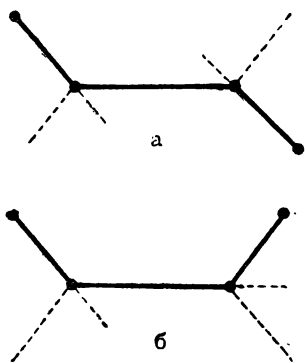


Рис. 115. Транс- и цис-конфигурации связей: а — транс-конфигурация, б — цис-конфигурация.

(жирными кружками), для которых соответствующие величины σ и ϵ входят в выражение для коэффициентов. Различные связи обозначены цифрами 0, 1, 2, 3, а атомы различного рода буквами X, Y, Z и изображены соответственно кружками: \odot (атомы X), \circ (атомы Y) и \bullet (атомы Z). Например, для взаимодействия углов γ_{01} и γ_{02} , образованных связью 0 (X—X) с компланарными связями 1 и 2 соответственно, мы имеем коэффициент кинематического взаимодействия

$$2\epsilon_x \sigma_0^2 + \frac{1}{3} \epsilon_x \sigma_0 (\sigma_1 + \sigma_2).$$

В формулу входят массы атомов X и длины всех трёх связей.

Типичным примером молекул с тетраэдрическими углами являются молекулы предельных углеводородов. В этом случае мы имеем два рода атомов — атомы углерода C и атомы водорода H и два рода связей: C—C и C—H и можно ещё более конкретизировать выражения для кинематических коэффициентов, приведённые в таблице 20. Мы будем выражать массы в единицах m_H — массах атома водорода, а длины связей в единицах s_{CH} — длинах связи C—H¹⁾. Тогда




























































$$\epsilon_H = \frac{m_H}{m_H} = 1, \quad \epsilon_C = \frac{m_H}{m_C} = \epsilon \quad (6.39)$$


и

$$\sigma_H = \frac{s_{CH}}{s_{CH}} = 1, \quad \sigma_C = \frac{s_{CH}}{s_{CC}} = \sigma. \quad (6.40)$$

В таблице 21 приведены кинематические коэффициенты для предельных углеводородов для всех возможных сочетаний связей C—C и C—H и углов C—C—C, C—C—H и H—C—H. Наряду

¹⁾ Эти длины можно считать с достаточной точностью не зависящими от положения соответствующих связей в молекуле (см. гл. 1, табл. 1).

Взаимодействие связей между собой			Взаимодействие связей с углами							
1	 $\epsilon_x + \epsilon_y$	 $2\epsilon_x$	3	 $\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_x \sigma_2$	4	 $\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_x \sigma_2$	5	 $\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon_x (\sigma_2 + \sigma_3)$	 $-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_x \sigma_2$	 $\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon_x \sigma_2$
Взаимодействие углов между собой										
6	 $\epsilon_x (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \frac{2}{3} \sigma_1 \sigma_2) + \epsilon_y \sigma_1^2 + \epsilon_z \sigma_2^2$		 $\frac{8}{3} \epsilon_x \sigma_1^2 + 2\epsilon_y \sigma_1^2$		 $\epsilon_x (2\sigma_0^2 + \frac{2}{3} \sigma_0 \sigma_1 + \sigma_1^2) + \epsilon_y \sigma_1^2$		 $\frac{14}{3} \epsilon_x \sigma_0^2$			
7	 $\epsilon_x (-\frac{1}{2} \sigma_1^2 - \frac{1}{6} \sigma_1 \sigma_2 - \frac{1}{6} \sigma_1 \sigma_3 + \frac{5}{6} \sigma_2 \sigma_3) - \frac{1}{2} \epsilon_y \sigma_1^2$	 $\epsilon_x (\frac{1}{2} \sigma_1^2 - \frac{1}{3} \sigma_1 \sigma_2 + \frac{5}{6} \sigma_2^2) - \frac{1}{2} \epsilon_y \sigma_1^2$	 $-\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1 (\sigma_1 - \sigma_2) + \frac{1}{2} \epsilon_y \sigma_1^2$	 $-\frac{1}{2} \epsilon_y \sigma_1^2$	 $\epsilon_x (-\sigma_0^2 - \frac{1}{6} \sigma_0 \sigma_1 - \frac{1}{6} \sigma_0 \sigma_2 + \frac{5}{6} \sigma_1 \sigma_2)$	 $\epsilon_x (-\sigma_0^2 - \frac{1}{3} \sigma_0 \sigma_1 + \frac{5}{6} \sigma_1^2)$	 $\epsilon_x (-\frac{7}{6} \sigma_0^2 + \frac{2}{3} \sigma_0 \sigma_1)$	 $-\frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_0^2$		
8	 $\sigma_1 [\epsilon_x (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_2) + \epsilon_y (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_3)]$	 $\sigma_1 (\epsilon_x + \epsilon_y) (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_2)$	 $\sigma_1 [\frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_1 + \epsilon_y (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_2)]$	 $\frac{4}{3} (\epsilon_x + \epsilon_y) \sigma_1^2$	 $2\epsilon_x \sigma_0^2 + \frac{1}{3} \epsilon_x \sigma_0 (\sigma_1 + \sigma_2)$	 $2\epsilon_x \sigma_0^2 + \frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_0 \sigma_1$	 $\frac{7}{3} \epsilon_x \sigma_0^2 + \frac{1}{3} \epsilon_x \sigma_0 \sigma_1$	 $\frac{8}{3} \epsilon_x \sigma_0^2$		
 $-\frac{1}{2} [\epsilon_x (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_2) + \epsilon_y (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_3)]$	 $-\frac{1}{2} \sigma_1 (\epsilon_x + \epsilon_y) (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_2)$	 $-\frac{1}{2} \sigma_1 [\frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_1 + \epsilon_y (\sigma_1 + \frac{1}{3} \sigma_2)]$	 $-\frac{2}{3} (\epsilon_x + \epsilon_y) \sigma_1^2$	 $-\epsilon_x \sigma_0^2 - \frac{1}{6} \epsilon_x \sigma_0 (\sigma_1 + \sigma_2)$	 $-\epsilon_x \sigma_0^2 - \frac{1}{3} \epsilon_x \sigma_0 \sigma_1$	 $-\frac{7}{6} \epsilon_x \sigma_0^2 - \frac{1}{6} \epsilon_x \sigma_0 \sigma_1$	 $-\frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_0^2$			
 $-\frac{2}{3} \epsilon_x (\sigma_1 \sigma_3 + \sigma_1 \sigma_4 + \sigma_2 \sigma_3 + \sigma_2 \sigma_4)$	 $-\frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_1 (\sigma_2 + \sigma_3)$	 $-\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1^2 - \frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1 (\sigma_2 + \sigma_3) - \frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_2 \sigma_3$	 $\frac{8}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2$	 $-\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1^2 - \frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_2^2 - \frac{1}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2$	 $-\frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_1^2 - \frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2$	 $-\frac{8}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2$				
 $-\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_3 (\sigma_1 + \sigma_2)$	 $-\frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2$	 $-\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_2 (\sigma_1 + \sigma_2)$	 $-\frac{4}{3} \epsilon_x \sigma_1^2$	11	 $\frac{1}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_3$	 $-\frac{1}{6} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_3$	 $\frac{5}{6} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_3$	 $-\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_3$		
 $\frac{5}{6} \epsilon_x \sigma_3 \sigma_2 - \frac{1}{6} \epsilon_x \sigma_3 \sigma_1$	 $\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2$	 $\frac{5}{6} \epsilon_x \sigma_2^2 - \frac{1}{6} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2^2$	 $\frac{5}{6} \epsilon_x \sigma_1 \sigma_2 - \frac{1}{6} \epsilon_x \sigma_2^2$	 $\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1^2$	 $\frac{1}{3} \epsilon_x \sigma_1^2$	 $-\frac{1}{6} \epsilon_x \sigma_1^2$	 $\frac{5}{6} \epsilon_x \sigma_1^2$	 $-\frac{2}{3} \epsilon_x \sigma_1^2$		

Обозначения:  - атом x, атом y, атом z, атом o

x, y, z } для атомов, массы которых входят в формулы

o } для атомов, массы которых не входят в формулы

o - атомы других родов

q-связи } участвующие во взаимодействии

γ-углы }

0 - индекс для связи xx

1 - индекс для связи xy

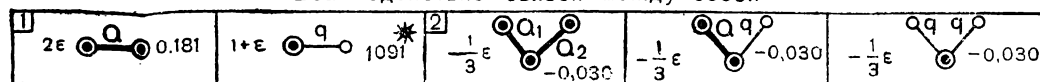
2,3,4-индексы для прочих связей

— связи, длины которых входят в формулы

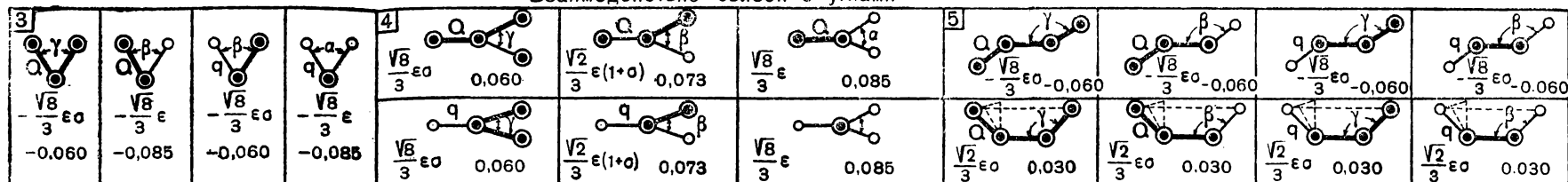
— связи, длины которых не входят в формулы

Коэффициенты кинематического взаимодействия для парафиновых углеводородов

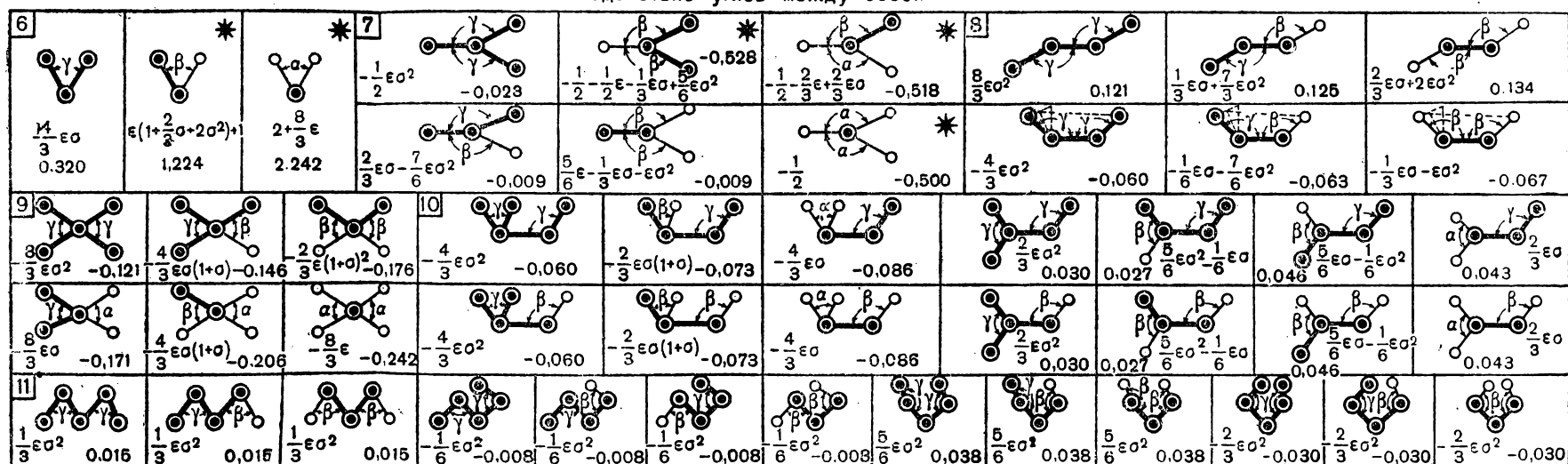
Взаимодействие связей между собой



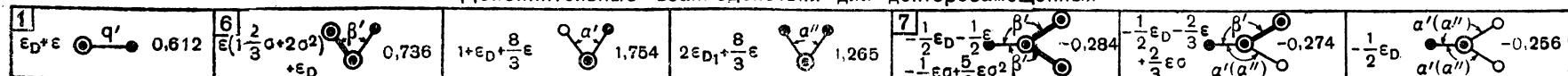
Взаимодействие связей с углами



Взаимодействие углов между собой



Дополнительные взаимодействия для дейтерозамещенных



Обозначения:

- атом углерода
- атом водорода
- атом дейтерия

- q-связь CH. q'-связь CD Q-связь CC
- α-угол H-C-H. α'-угол H-C-D. α''-угол D-C-D
- β-угол C-C-H. β'-угол C-C-D,
- γ-угол C-C-C

с буквенными выражениями коэффициентов через величины ϵ и σ даны и их численные значения.

При этом для ϵ взято значение

$$\epsilon = 0,0906, \quad (6.41)$$

получающееся для атома углерода ($m_C = 12$) при применении «спектроскопической» массы водорода, равной 1,088 (см. стр. 562), а для σ значение

$$\sigma = 0,708, \quad (6.42)$$

соответствующее значениям $s_{CH} = 1,09 \text{ \AA}$ и $s_{CC} = 1,54 \text{ \AA}$ равновесных длин связей (см. гл. 1, табл. 1). В дальнейшем везде массы и длины связей выражаются в единицах $m'_H = 1,088$ и $s_{CH} = 1,09 \text{ \AA}$ соответственно, выбранных в качестве удобных условных единиц. При конкретных вычислениях для получения сравнимых результатов для различных молекул рационально во всех случаях брать те же условные единицы.

Изменения связей C—C и C—H обозначены через Q и q, изменения углов H—C—H, H—C—C и C—C—C—через α , β и γ соответственно. Атомы углерода изображены кружками с точкой посредине, атомы водорода—малыми кружками.

Более сложный случай мы имеем для производных предельных углеводов, получающихся при замещении атомов водорода другими атомами и группами атомов.

Особый интерес представляют дейтерозамещённые, изучение которых весьма существенно для определения силовых постоянных. При переходе от обычных предельных углеводов к их дейтерозамещённым один или несколько атомов обычного водорода H заменяются атомами тяжёлого водорода—дейтерия D. Так как длина связи C—D равна длине связи C—H (электронная оболочка при замещении водорода дейтерием практически не изменяется), то

$$\sigma_D = \frac{s_{CH}}{s_{CD}} = \frac{s_{CH}}{s_{CH}} = \sigma_H = 1. \quad (6.43)$$

Изменение массы скажется в замене постоянной $\epsilon_H = 1$ на постоянную $\epsilon_D = \frac{m_H}{m_D}$.

При этом изменяются лишь коэффициенты взаимодействия типов 1, 6 и 7, коэффициенты взаимодействия остальных типов остаются прежними. В самом деле, как видно из таблицы 19 для всех взаимодействий, кроме типов 1, 6 и 7, в выражения для коэффициентов входят лишь массы центральных атомов, т. е. атомов, образующих не менее двух связей, которыми в рассматриваемом случае являются атомы углерода, характеризуемые постоянной $\epsilon = \epsilon_C = \frac{m_H}{m_C}$.

В таблице 21 дополнительно приведены (в нижней части) те кинематические коэффициенты взаимодействия, которые для дейтерозаме-

щённых получаются отличными (отмечены *). q' означает изменение связи C—D, β' — изменение угла C—C—D и α' и α'' — изменения углов H—C—D и D—C—D.

Численные значения кинематических коэффициентов для дейтерозамещённых вычислены, применяя спектроскопическую массу, равную для атомов дейтерия 2,126 (см. стр. 561). Соответственно этому получаем для ϵ_D значение

$$\epsilon_D = \frac{m'_H}{m'_D} = \frac{1,088}{2,126} = 0,5117, \quad (6.44)$$

несколько отличающееся от обычного отношения $\frac{m_H}{m_D} = 0,5$.

Атомы дейтерия, в отличие от водорода, обозначены сплошными кружками.

Важное значение имеет случай галоидозамещённых предельных углеводородов. В таблице 22 приведены численные значения кинематических коэффициентов для галоидозамещённых метана, содержащих атомы брома, хлора или фтора. Тёмные кружки разного диаметра изображают атомы галоида, атомы углерода и атомы водорода изображены, как и в таблице 20, кружками с точкой посередине и малыми кружками соответственно. В каждой клетке приведены три числа коэффициента взаимодействия для фтора, хлора и брома. Одно число стоит лишь в тех случаях, когда все три взаимодействия одинаковы. Изменение длины связи C—X (X—атом галоида) обозначено через q_X , изменения углов X—C—X и H—C—X — через μ и δ соответственно. При наличии разных галоидов одновременно они обозначены через X, Y, Z.

Таблица 22 вычислена, исходя из предположения о тетраэдрических углах, при помощи выражений кинематических коэффициентов, приведённых в таблице 20. При этом взяты следующие значения

величин $\epsilon_X = \frac{m_H}{m_X}$ и $\sigma = \frac{s_{CH}}{s_{CX}}$:

$$\sigma_F = \frac{1,088}{19} = 0,0573, \quad \epsilon_{Cl} = \frac{1,088}{35,44} = 0,0307, \quad \epsilon_{Br} = \frac{1,088}{80} = 0,0136, \quad (6.45)$$

$$\sigma_F = \frac{1,09}{1,42} = 0,7677, \quad \sigma_{Cl} = \frac{1,09}{1,77} = 0,6158, \quad \sigma_{Br} = \frac{1,09}{1,91} = 0,5707. \quad (6.46)$$

Так как при замене атомов водорода атомами галоида изменяются не только массы, но и длины связей, то замена сказывается на всех коэффициентах кинематического взаимодействия, кроме типов 2, 5 и 11, для которых в выражения для коэффициентов входят только массы атомов углерода и длина центральной связи C—C и получаются те же значения, что и в таблице 21¹⁾.

¹⁾ Поэтому в таблице 22 не приведены коэффициенты взаимодействия типов 2 и 5; их нужно брать из таблицы 21. Взаимодействия типов 8, 10 и 11 для галоидозамещённых метана вообще отсутствуют (нет связей C—C).

Взаимодействие связей между собой

1		$\epsilon + \epsilon_x$	Br 0,104	1 + ϵ	1,091
			Cl 0,121		
			F 0,148		

Взаимодействие связей с углами

3		$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_x$	Br -0,049 Cl -0,053 F -0,066		$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_y$	Br -0,049 Cl -0,053 F -0,066		$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon$	-0,085		$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_x$	Br -0,049 Cl -0,053 F -0,066		$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon$	-0,085
4		$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_x$	Br 0,049 Cl 0,053 F 0,066		$\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon (\sigma_x + \sigma_y)$	BrCl 0,051 BrF 0,057 ClF 0,059		$\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon (1 + \sigma_x)$	Br 0,067 Cl 0,069 F 0,075		$\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon (1 + \sigma_y)$	Br 0,067 Cl 0,069 F 0,075		$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon$	0,085
		$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_x$	Br 0,049 Cl 0,053 F 0,066		$\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon (\sigma_x + \sigma_y)$	BrCl 0,051 BrF 0,057 ClF 0,069		$\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon (1 + \sigma_x)$	Br 0,067 Cl 0,069 F 0,075		$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon$			0,085	

Взаимодействие углов между собой

6		$(\frac{8}{3} \epsilon - 2 \epsilon_x) \sigma_x^2$	Br 0,089 Cl 0,115 F 0,210		$\epsilon (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 - \frac{2}{3} \sigma_x \sigma_y) + \epsilon_x \sigma_x^2 - \epsilon_y \sigma_y^2$	BrCl 0,101 BrF 0,148 ClF 0,162		$1 + \epsilon (1 + \sigma_x^2 + \frac{2}{3} \sigma_x) + \epsilon_x \sigma_x^2$	Br 1,161 Cl 1,174 F 1,224		$2 \cdot \frac{8}{3} \epsilon$	2,240		$-\frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_x^2$	Br -0,002 Cl -0,008 F -0,016			
7		$-\frac{2}{3} \epsilon (\sigma_x^2 - \sigma_x \sigma_y) - \frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_x^2$	BrCl 0 BrF 0,005 ClBr -0,008 ClF 0 FCl -0,024		$-\epsilon (\frac{1}{3} \sigma_x^2 + \frac{1}{3} \sigma_y \sigma_x - \frac{5}{6} \sigma_y^2) - \frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_x^2$	BrCl 0,001 BrF 0,014 ClBr -0,007 ClF 0,008 FCl -0,029		$-\epsilon (\frac{1}{2} \sigma_x^2 - \frac{1}{6} \sigma_x \sigma_y - \frac{1}{6} \sigma_y \sigma_x + \frac{2}{3} \sigma_y^2) - \frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_x^2$	Br(ClF) 0,007 Cl(BrF) -0,002 F(BrCl) -0,030		$-\frac{2}{3} \epsilon (\sigma_x^2 - \sigma_x) - \frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_x^2$	Br 0,014 Cl 0,008 F -0,006		$-\epsilon (\frac{1}{2} \sigma_x^2 + \frac{1}{6} \sigma_x \sigma_y - \frac{5}{6} \sigma_y^2) - \frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_x^2$	BrCl 0,015 BrF 0,025 ClBr 0,005 ClF 0,018 FCl -0,010 FCl -0,006			
		$-\frac{1}{2} \epsilon (\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sigma_x - \frac{5}{6} \sigma_x^2)$	Br -0,538 Cl -0,535 F -0,524		$-\frac{1}{2} \epsilon (\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \sigma_x - \frac{5}{6} \sigma_y^2)$	BrCl 0,533 BrF -0,537 ClF -0,530		$-\epsilon (\frac{1}{2} \sigma_x^2 + \frac{1}{3} \sigma_x - \frac{5}{6} \sigma_y^2) - \frac{1}{2} \epsilon_x \sigma_x^2$	Br 0,042 Cl 0,034 F 0,009		$-\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \epsilon (1 - \sigma_x)$	Br -0,526 Cl -0,523 F -0,514		$-\frac{1}{2}$	-0,500			
9		$-\frac{8}{3} \epsilon \sigma_x^2$	Br 0,079 Cl 0,092 F 0,142		$-\frac{4}{3} \epsilon (\sigma_x^2 + \sigma_y)$	BrCl -0,082 BrF -0,099 ClBr -0,088 ClF -0,103 FCl -0,124 FCl -0,128		$-\frac{8}{3} \epsilon \sigma_x \sigma_y$	BrCl -0,085 BrF -0,106 ClF -0,114		$-\frac{2}{3} \epsilon (\sigma_x^2 - \sigma_y^2 - 2 \sigma_x \sigma_y)$	BrCl -0,085 BrF -0,108 ClF -0,116		$-\frac{4}{3} \epsilon (\sigma_x \sigma_y - \sigma_x \sigma_z)$	BrBrClF -0,095 ClClBrF -0,099 FFBrCl -0,110		$-\frac{2}{3} \epsilon (\sigma_x^2 + \sigma_y + \sigma_x \sigma_y + \sigma_z)$	BrBrClF -0,096 ClClBrF -0,099 FFBrCl -0,112
		$\frac{4}{3} \epsilon (\sigma_x^2 + \sigma_x)$	Br -0,108 Cl -0,120 F -0,164		$-\frac{4}{3} \epsilon (\sigma_x + \sigma_y)$	BrCl -0,111 BrF -0,122 ClBr -0,110 ClF -0,131 FCl -0,146 FCl -0,150		$-\frac{2}{3} \epsilon (\sigma_x^2 + \sigma_x \sigma_y + \sigma_y + \sigma_x)$	BrCl -0,112 BrF -0,127 ClBr -0,115 ClF -0,135 FCl -0,143 FCl -0,147		$-\frac{2}{3} \epsilon (\sigma_x \sigma_y + \sigma_y \sigma_x + \sigma_x \sigma_y)$	BrCl -0,138 Cl -0,148 F -0,186		$-\frac{2}{3} \epsilon (1 + \sigma_x^2 + 2 \sigma_x)$	Br -0,149 Cl -0,158 F -0,189			
		$-\frac{4}{3} \epsilon (\sigma_x + \sigma_y)$	BrCl 0,143 BrF -0,162 ClF 0,167		$-\frac{2}{3} \epsilon (1 + \sigma_x + \sigma_y)$	BrCl -0,153 BrF -0,168 ClF -0,172		$-\frac{4}{3} \epsilon (1 - \sigma_x)$	Br -0,190 Cl -0,195 F -0,214		$-\frac{8}{3} \epsilon$	0,214						

○ - атом водорода
● - атом углерода
● - атом x
● - атом y
● - атом z

} Br, Cl, F

Таблица 22 вместе с таблицей 21 позволяет сразу находить любые кинематические коэффициенты для галоидозамещённых метана. Для галоидозамещённых этана легко составить аналогичную таблицу.

Таблица 20 и получающиеся из неё таблицы 21 и 22 относятся только к тетраэдрическим углам, образуемым простыми связями в органических соединениях. В случаях наличия двойных связей $C=C$ можно приближённо считать при расчётах, что углы между двойной связью и простыми связями, образуемыми данным атомом углерода (рис. 116), равны 120° , и составить таблицы коэффициентов взаимодействия, соответствующих различным комбинациям двойных связей с простыми.

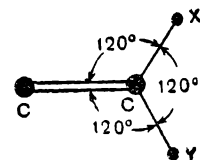


Рис. 116. Углы между двойной связью и простыми связями.

По образцу таблиц кинематических коэффициентов 20—22, приведённых в данном разделе, могут быть составлены таблицы и для различных других случаев. В результате задача определения кинематического взаимодействия полностью разрешена, и для нахождения соответствующих коэффициентов не требуется никаких вычислений — эти коэффициенты берутся прямо из таблиц. Для большинства конкретных случаев расчёта колебаний, рассмотренных в последующих главах, достаточно применения таблиц 20—22.

Кинематические коэффициенты для неплоских и вращательных колебаний

По общему методу можно определить кинематические коэффициенты и для случаев неплоских колебаний и вращательных колебаний. Неплоские колебания описываются координатами ρ , характеризующими выход одной связи из плоскости, определяемой двумя другими связями. Согласно (3.51) мы имеем для группы трёх связей $X—Y$, $X—Z$ и $X—U$, образуемых центральным атомом X (рис. 117),

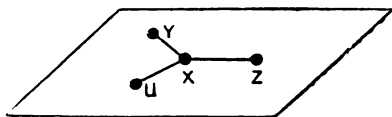


Рис. 117. Выход связи из плоскости.

$$\rho = \frac{(r_Y - r_X) h_{ZU} \sin \vartheta_{ZU}}{s_{XY}} + \frac{(r_Z - r_X) h_{UY} \sin \vartheta_{UY}}{s_{XZ}} + \frac{(r_U - r_X) h_{YZ} \sin \vartheta_{YZ}}{s_{XU}}, \quad (6.47)$$

где единичные векторы h , перпендикулярные к парам связей, определяются формулами

$$h_{ZU} = \frac{e_{XZ} \times e_{XU}}{\sin \vartheta_{ZU}}, \quad h_{UX} = \frac{e_{XU} \times e_{XY}}{\sin \vartheta_{UY}}, \quad h_{YZ} = \frac{e_{XY} \times e_{XZ}}{\sin \vartheta_{YZ}}. \quad (6.48)$$

Формулу (6.47) можно переписать в виде

$$\rho = -r_X (P_{Y, ZU} + P_{Z, UY} + P_{U, YZ}) + r_Y P_{Y, ZU} + r_Z P_{Z, UY} + r_U P_{U, YZ}, \quad (6.49)$$

где введены векторы

$$P_{Y, ZU} = \frac{h_{ZU} \sin \vartheta_{ZU}}{s_{XY}}, \quad P_{Z, UY} = \frac{h_{UY} \sin \vartheta_{UY}}{s_{XZ}}, \quad P_{U, YZ} = \frac{h_{YZ} \sin \vartheta_{YZ}}{s_{XU}}, \quad (3.50)$$

имеющие направление единичных векторов.

Вращательные колебания описываются координатами $\chi_{ZU}^{(XY)}$, характеризующими относительный поворот связей $X-Z$ и $Y-U$ вокруг направления $X-Y$ (рис. 118), для которых согласно (3.58)

$$\chi_{ZU}^{(XY)} = \left\{ \frac{(r_X - r_Z)}{s_{XZ}} - \cos \vartheta_{YZ} \frac{(r_X - r_Y)}{s_{XY}} \right\} \frac{h_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}} + \left\{ \frac{(r_Y - r_U)}{s_{YU}} - \cos \vartheta_{XU} \frac{(r_Y - r_X)}{s_{YX}} \right\} \frac{h_{XU}}{\sin \vartheta_{XU}}, \quad (6.51)$$

где единичные векторы h определяются формулами

$$h_{YZ} = \frac{e_{XY} \times e_{XZ}}{\sin \vartheta_{YZ}}$$

и

$$h_{XU} = \frac{e_{XY} \times e_{YU}}{\sin \vartheta_{XU}}. \quad (6.52)$$

Формулу (6.52) можно переписать в виде

$$\chi_{ZU}^{(XY)} = r_X (H_{YZ}^{(X)} + L_{XU}^{(Y)}) + r_Y (H_{XU}^{(Y)} + L_{YZ}^{(X)}) - r_Z M_{YZ}^{(X)} - r_U M_{XU}^{(Y)}, \quad (6.53)$$

где

$$H_{YZ}^{(X)} = \left(\frac{1}{s_{XZ}} - \frac{\cos \vartheta_{YZ}}{s_{XY}} \right) \frac{h_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}}, \quad H_{XU}^{(Y)} = \left(\frac{1}{s_{YU}} - \frac{\cos \vartheta_{XU}}{s_{YX}} \right) \frac{h_{XU}}{\sin \vartheta_{XU}}, \quad (6.54)$$

$$L_{YZ}^{(X)} = \frac{\cos \vartheta_{YZ}}{s_{XY}} \frac{h_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}}, \quad L_{XU}^{(Y)} = \frac{\cos \vartheta_{XU}}{s_{YX}} \frac{h_{XU}}{\sin \vartheta_{XU}}, \quad (6.55)$$

$$M_{YZ}^{(X)} = \frac{1}{s_{YZ}} \frac{h_{YZ}}{\sin \vartheta_{YZ}}, \quad M_{XU}^{(Y)} = \frac{1}{s_{YU}} \frac{h_{XU}}{\sin \vartheta_{XU}}. \quad (6.56)$$

При помощи выражений (6.49) и (6.53), представляющих частный случай общих формул (6.6), составляются по формулам (6.12) и (6.13) кинематические коэффициенты для любых взаимодействий координат p и q между собой и с координатами q и γ .

Искомые коэффициенты выражаются через векторы P , H , L и M , а также через e , f и F . Например, для взаимодействия координаты $\chi_{ZU}^{(XY)}$ с координатой, определяемой формулой (6.16), мы находим согласно (6.13)

$$\begin{aligned} (\chi_{ZU}^{(XY)}, q_{XZ}) &= \frac{1}{m_X} (H_{YZ}^{(X)} + \\ &+ L_{XU}^{(Y)}) e_{XZ} - \frac{1}{m_Z} M_{YZ}^{(X)} e_{XZ}. \end{aligned} \quad (6.57)$$

Векторы $H_{YZ}^{(X)}$ и $M_{YZ}^{(X)}$ перпендикулярны к связи $X-Z$ и поэтому (6.57) сводится просто к выражению

$$-\frac{1}{m_X} L_{XU}^{(Y)} e_{XZ} = -\frac{1}{m_X} \frac{\cos \vartheta_{XU}}{s_{YX}} \frac{\cos \omega}{\sin \vartheta_{XU}}, \quad (6.58)$$

где через ω обозначен угол между связью $X-Z$ и вектором h_{XU} , перпендикулярным к связям $Y-X$ и $Y-U$.

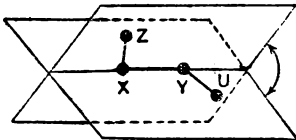


Рис. 118. Относительный поворот двух связей.

Число различных типов взаимодействия координат χ и ρ весьма велико — имеется 15 типов взаимодействия координат χ и ρ с координатами q и γ , 10 типов взаимодействия координат χ между собой, 3 типа взаимодействия координат ρ между собой и 4 типа взаимодействия координат ρ с координатами χ . Можно составить таблицу кинематических коэффициентов, аналогичную таблице 19, для всех этих случаев; мы её приводить не будем.

Определение динамических коэффициентов и два основных типа задач

При расчёте колебаний молекул кинематические коэффициенты A_{ik} , определяемые геометрией равновесной конфигурации и массами атомов, рассматриваются, как это было описано в предыдущих разделах, в качестве постоянных, численные значения которых известны. Эти численные значения получаются, как мы видели выше, подстановкой значений масс, равновесных расстояний и равновесных углов в выведенные по общему методу формулы; при конкретных расчётах можно применить заранее составленные таблицы типа таблиц 21 и 22, в которых даны соответствующие численные значения для взаимодействия различных пар координат. Динамические коэффициенты K_{ij} — постоянные потенциальной энергии — в соответствии с полуэмпирическим характером применяемых методов получаются из опытных значений частот колебаний. Поэтому они рассматриваются в формулах (5.15) для коэффициентов полного взаимодействия

$$D_{ij} = \sum_k A_{ik} K_{kj} \quad (6.59)$$

либо как неизвестные, подлежащие определению, либо, если их значения уже найдены полуэмпирическим методом, как известные численные постоянные. В соответствии с этим мы имеем два основных типа колебательных задач.

1. Задачи первого типа: определение постоянных потенциальной энергии на основании экспериментальных данных для частот колебаний.

2. Задачи второго типа: расчёт частот колебаний по известным значениям постоянных потенциальной энергии.

Решения этих двух типов задач существенно различаются друг от друга. При решении задач первого типа определение коэффициентов полного взаимодействия (6.59) сводится к умножению кинематических коэффициентов A_{ik} , заданных в численном виде, на постоянные потенциальной энергии K_{kj} . Коэффициенты полного взаимодействия являются функциями постоянных потенциальной энергии и вековых уравнения, составленные при их помощи, получаются в алгебраическом виде. Корни векового уравнения — квадраты частот колебаний — берутся из опыта и, таким образом, являются заданными числами. Решение задачи сводится к определению значений постоянных потенциальной энергии, при которых вековое уравнение имеет именно эти корни.

При решении задач второго типа не только кинематические, но и динамические коэффициенты берутся в численном виде, и в результате их перемножения по формулам (6.59) мы получаем полные коэффициенты взаимодействия и вековые уравнения также в численном виде. Неизвестными, подлежащими определению, являются корни векового уравнения, дающие квадраты частот колебаний; они находятся путём численного решения векового уравнения.

Решение задач первого типа математически значительно сложнее, чем задач второго типа, так как в первом случае имеется много неизвестных постоянных потенциальной энергии, входящих как в диагональные, так и в недиагональные элементы векового определителя, а во втором случае имеется только одна неизвестная ω^2 , входящая лишь в диагональные элементы определителя. Поэтому во втором случае можно практически решать вековые уравнения гораздо более высоких степеней. В первом же случае задачу удаётся практически разрешить лишь для вековых определителей невысокого порядка, которые получаются для простейших молекул или для более сложных молекул с высокой симметрией.

Вместе с тем, решение задач первого типа, по крайней мере для некоторого числа простейших молекул, должно быть произведено в первую очередь, так как знание численных значений постоянных потенциальной энергии является необходимым для решения задач второго типа, т. е. для расчётов частот колебаний, а также для решения задачи расчёта электрооптических свойств колебаний — интенсивностей и поляризаций (см. том II, ч. III). Численное решение задач второго типа, исходя из уже известных значений постоянных потенциальной энергии, найденных путём решения задач первого типа, оказывается практически возможным и для весьма сложных молекул.

Методы решения задач первого типа и задач второго типа имеют свои специфические особенности, которые будут подчеркнуты при дальнейшем изложении способов составления вековых уравнений (гл. 7) и методов решения вековых уравнений (гл. 8 и 9). В частности, в главе 8 подробно рассмотрены методы численного решения вековых уравнений высоких порядков для задач второго типа, а в главе 9 дан подробный анализ вопроса о надёжном определении постоянных потенциальной энергии для задач первого типа.

Число постоянных потенциальной энергии и возможность их определения из известных значений частот колебаний

Для молекулы с n колебательными степенями свободы потенциальная энергия согласно (5.2) имеет вид

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^n K_{ij} x_i x_j \quad (6.60)$$

и содержит $\frac{n(n+1)}{2}$ постоянных, которые при отсутствии симметрии будут, вообще говоря, все различны. Таким образом, число постоянных K_{ij} равно, учитывая, что $K_{ij} = K_{ji}$,

$$N_K = \frac{n(n+1)}{2}. \quad (6.61)$$

Для молекулы, обладающей симметрией, потенциальная энергия согласно (5.111) будет

$$V = \sum_S V^{(S)} = \sum_S \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^{n_S} K_{\lambda\mu}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)} z_{\mu}^{(S)}, \quad (6.62)$$

где колебания каждого типа симметрии S описываются n_S координатами симметрии данного типа. Число постоянных $K_{\lambda\mu}^{(S)}$ данной симметрии равно

$$N_S = \frac{n_S(n_S+1)}{2}, \quad (6.63)$$

и общее число независимых постоянных

$$N_K = \sum_S N_{KS} = \sum_S \frac{n_S(n_S+1)}{2} \quad (S = A, B, E, F)^1). \quad (6.64)$$

Для молекулы метана, например, мы имеем одно полностью симметричное колебание ($n_A = 1$), одно дважды вырожденное ($n_E = 1$) и два трижды вырожденных ($n_F = 2$); следовательно,

$$N_K = \frac{1 \cdot 2}{2} + \frac{1 \cdot 2}{2} + \frac{2 \cdot 3}{2} = 1 + 1 + 3 = 5,$$

т. е. мы имеем пять постоянных потенциальной энергии.

Для отдельной молекулы общее число постоянных потенциальной энергии всегда (за исключением тривиального случая двухатомной молекулы, когда $n = 1$ и $N_K = 1$) больше общего числа частот колебаний

$$n = \sum_S n_S. \quad (6.65)$$

Для несимметричной трёхатомной молекулы, например, $n = 3$, а $N_K = 6$, для симметричной трёхатомной молекулы (два симметричных колебания, $n_A = 2$, и одно антисимметричное, $n_B = 1$) $n = 1 + 2 = 3$,

¹⁾ Здесь, разумеется, вырожденные типы симметрии учитываются один раз, так как постоянные потенциальной энергии для вырожденных координат симметрии одинаковы

а $N_K = 4$, для молекулы метана $n = 1 + 1 + 2 = 4$, а $N_K = 5$ и т. д. Тот факт, что для отдельной молекулы число постоянных потенциальной энергии всегда превышает число основных частот, весьма существен при решении задач первого типа, когда по основным частотам определяются эти постоянные. Для надёжного определения постоянных необходимо, наоборот, чтобы число частот, взятых для определения постоянных, значительно превышало число искомым постоянных (см. подробнее гл. 9).

Классификация динамических коэффициентов

Рассмотрим подробнее вопрос о классификации динамических коэффициентов. При этом существенным является применение рациональной системы обозначений. Основную роль играют диагональные динамические коэффициенты — силовые постоянные данной связи или угла, определяющие взаимодействие соответствующей координаты самой с собой, т. е. квазиупругую силу, связанную с изменением данной координаты. Мы эти постоянные будем всегда обозначать буквой (строчной или прописной) с индексом, указывающим род координаты, например, K_Q для силовой постоянной связи $C—C$, изменение длины которой было обозначено через Q (см. гл. 3, стр. 94). Силовые постоянные для связей (k_q) обычно значительно превосходят по своей величине (примерно в 5—10 раз) силовые постоянные для углов (k_γ)¹⁾. Это означает, что углы, следовательно, и расстояния между атомами, не соединёнными валентными связями, изменяются значительно легче, чем длины связей, т. е. расстояния между атомами, соединёнными валентными связями.

Далее мы имеем постоянные взаимодействия связей между собой. Эти взаимодействия обычно малы и достаточно учитывать взаимное влияние соседних связей. Соответствующие постоянные мы обозначаем буквами H и h .

Существенную роль играют взаимодействия связей с прилежащими углами; они по порядку величины сравнимы с угловыми постоянными k_γ . Пренебрежение именно этими постоянными при применении упрощённой модели валентных сил [когда учитываются лишь постоянные k_q и k_γ , см. гл. 3, формулы (3.2)] определяет непригодность данной модели. Мы всегда обозначаем взаимодействие связей с прилежащими углами буквами A , a . Взаимодействия связей с углами, имеющими один общий атом со связью, значительно меньше, и ими, по видимому, можно всегда пренебречь.

Наконец, мы имеем взаимодействия между собой углов, различным образом расположенных друг относительно друга. Они обычно не особенно велики, причём главную роль играют взаимодействия смежных углов, которые мы обозначаем буквой I .

¹⁾ Умноженные на произведения длин связей, образующих эти углы.

В таблице 23 даны классификация и обозначения динамических коэффициентов. Помимо общих обозначений, соответствующих различным типам взаимодействий, приведены некоторые обозначения для взаимодействий различных конкретных родов связей и углов. Для молекул углеводородов и их замещённых мы обозначаем постоянные взаимодействия связей С—С прописными буквами, а постоянные взаимодействия связей С—Н строчными буквами, в соответствии с обозначением прописным Q изменения длины связи С—С и строчным q изменения длины связи.

Классификация динамических коэффициентов в таблице 23 соответствует классификации кинематических коэффициентов в таблице 19. При этом следует иметь в виду, что в то время как все кинематические взаимодействия исчерпываются таблицей 19 (поскольку для кинематического взаимодействия необходимо наличие общих атомов), возможны и другие типы динамических взаимодействий. В принципе могут влиять друг на друга связи и углы, расположенные и далеко друг от друга. Однако практически, повидимому, можно не только ограничиться 11 типами динамического взаимодействия, учтёнными в таблице 23, но пренебрегать и некоторыми из этих взаимодействий, в частности, взаимодействиями двух последних типов (постоянные p, r и s, t, u, v), а также типа 5 (постоянные C, c, D, d).

Динамические коэффициенты для конкретных типов взаимодействия можно включать в таблицы типа таблиц 20—22 наряду с кинематическими коэффициентами.

Для любой конкретной молекулы легко выписать таблицу динамических коэффициентов в алгебраическом или в численном виде, в зависимости от того, являются ли эти коэффициенты неизвестными (задачи первого типа) или известными (задачи второго типа).

Для простейшего случая нелинейной трёхатомной молекулы типа XYZ (рис. 113) мы получим, применяя обозначения таблицы 23, следующую таблицу динамических коэффициентов:

Взаимодействующие координаты	q_1	q_2	γ
q_1	k_{q1}	h	a_1
q_2	h	k_{q2}	a_2
γ	a_1	a_2	k_γ

(6.66)

где диагональные элементы k_{q1} , k_{q2} и k_γ — силовые постоянные связей X—Y, X—Z и угла Y—X—Z, h — постоянная взаимодействия

Классификация и обозначения

Типы взаимо- действия	Связи с самой собой	Связей между собой	Связи с углом		
			прилежащим	противо- лежащим	имеющим общий атом
Схематические чертежи					
Общий случай	K_q	H, h	A, a	B, b	C, c, D, d
Обозначения: Взаимо- действие связей С—Н (q)	K_q	$h = h_a$ (C—H, C—H)	a_a (C—H, H—C—H)	b_a	
		$h_q = H_q = h_\beta$ (C—H, C—C)	a_β (C—H, H—C—C)	b_β	
		$h_x = h_\delta$ (C—H, C—X)	a_δ (C—H, H—C—X)	b_γ	
				b_δ	
			b_λ		
			b_μ		
Взаимо- действие связей С—С (Q)	K_Q	$H = h_\gamma$ (C—C, C—C)	A_γ (C—C, C—C—C)	B_a	
		$H_Q = h_Q$ (C—C, C—H)	A_β (C—C, C—C—H)	B_β	
				B_γ	
Взаимо- действие связей С—X (q_x)	K_x	h_μ (C—X, C—X)	$A_\mu = A_x$ (C—X, X—C—X)		
		h_λ (C—X, C—Y)	A_λ (C—X, X—C—Y)		

Обозначения: X и Y — атомы галоида, α — изменение угла Н—С—Н, Н—С—Х, μ — изменение угла Х—С—Х, λ — изменение угла Х—С—Y, q — изменение длины связи С—Х.

В общем случае: q — изменение длины связи, γ — изменение угла между

Таблица 23

СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ

Угла с самим собой	Углов между собой				
	смежных	с общей связью	вертикаль- ных	с одним общим атомом	
K_γ	l	m, n	o	p, r	s, t, u, v
K_α (H—C—H) K_β (H—C—C) K_δ (H—C—X)	l_α $l_{\alpha\beta}$ $l_{\alpha\delta}$				
K_γ (C—C—C)	l_γ $l_{\beta\gamma}$				
K_μ (X—C—X) K_λ (X—C—Y)	l_μ $l_{\mu\delta}$ $l_{\delta\delta}$				

β — изменение угла H—C—C, γ — изменение угла C—C—C, δ — изменение угла
 нение длины связи C—H, Q — изменение длины связи C—C, q_x — изменение
 соседними связями.

связей между собой, а a_1 и a_2 — постоянные взаимодействия связей с углами. Всего же имеем в соответствии с (6.61) $N_k = \frac{3 \cdot 4}{2} = 6$ постоянных.

Для симметричной трёхатомной молекулы XY_2 мы получаем таблицу

Взаимодействующие координаты	q_1	q_2	γ
q_1	k_q	h	a
q_2	h	k_q	a
γ	a	a	k_γ

(6.67)

содержащую всего четыре постоянных, так как симметричная трёхатомная молекула имеет два симметричных колебания и одно антисимметричное (см. стр. 195) и согласно (6.64) $N_k = \frac{2 \cdot 3}{2} + \frac{1 \cdot 2}{2} = 3 + 1 = 4$.

Учёт дополнительных соотношений между координатами

Как указывалось в гл. 3 (стр. 93), в ряде случаев, прежде всего для угловых координат тетраэдрических групп, рационально вводить «лишние» координаты и лишь на последующих стадиях расчёта учитывать получающиеся при этом дополнительные соотношения между естественными координатами, а также вытекающие из них соотношения для симметрии (см. гл. 4, стр. 152). Типичным примером является введение шести угловых координат α_{ij} для молекулы типа метана CH_4 , связанных соотношением (3.7)

$$\sum_{ij} \alpha_{ij} = \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34} = 0 \quad (6.68)$$

и соответствующих пяти независимым угловым координатам.

Благодаря наличию лишних координат число постоянных N'_k , входящих в выражение для потенциальной энергии, оказывается больше числа независимых силовых постоянных N_k . Так, например, для молекулы метана получается семь постоянных вместо пяти, а именно:

k'_q — постоянная связи C—H,

h' — постоянная взаимодействия двух связей C—H,

k'_α — постоянная для угла H—C—H,

a', b' — постоянная взаимодействия связи с прилежащим и противолежащим углами Н—С—Н,
 l', o' — постоянные взаимодействия смежных и противолежащих углов Н—С—Н.

Можно, однако, преобразовать выражение для потенциальной энергии так, чтобы вместо N'_k постоянных вошло N_k их линейных комбинаций, являющихся уже независимыми. Для метана это будут постоянные $k_q = k'_q$, $h = h'$, $k_\alpha = k'_\alpha - o'$, $a = a' - b'$ и $l = l' - o'$; при их введении потенциальная энергия записывается в виде

$$V = \frac{1}{2} k_q \sum_{i=1}^4 q_i^2 + \frac{1}{2} k_r \sum_{\substack{ij \\ (i < j)}} \alpha_{ij}^2 + h \sum_{\substack{ij \\ (i < j)}} q_i q_j + a \sum_{\substack{ij \\ (j \neq i)}} q_i \alpha_{ij} + \\ + l \sum_{\substack{ijk \\ (j < k, j \neq i, k \neq i)}} \alpha_{ij} \alpha_{ik}. \quad (6.69)$$

Выражение (6.69) получается следующим образом. Потенциальная энергия в координатах q и α в развёрнутом виде будет

$$V = \frac{1}{2} k'_q (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2) + \frac{1}{2} k'_\alpha (\alpha_{12}^2 + \alpha_{13}^2 + \alpha_{14}^2 + \alpha_{23}^2 + \alpha_{24}^2 + \alpha_{34}^2) + \\ + h' (q_1 q_2 + q_1 q_3 + q_1 q_4 + q_2 q_3 + q_2 q_4 + q_3 q_4) + l' (\alpha_{12} \alpha_{13} + \alpha_{12} \alpha_{14} + \alpha_{13} \alpha_{23} + \\ + \alpha_{12} \alpha_{24} + \alpha_{13} \alpha_{14} + \alpha_{13} \alpha_{23} + \alpha_{13} \alpha_{34} + \alpha_{14} \alpha_{24} + \alpha_{14} \alpha_{34} + \alpha_{23} \alpha_{24} + \alpha_{23} \alpha_{34} + \alpha_{24} \alpha_{34}) + \\ + o' (\alpha_{12} \alpha_{34} + \alpha_{13} \alpha_{24} + \alpha_{14} \alpha_{23}) + a' (q_1 \alpha_{12} + q_1 \alpha_{13} + q_1 \alpha_{14} + q_2 \alpha_{12} + q_2 \alpha_{23} + \\ + q_2 \alpha_{24} + q_3 \alpha_{13} + q_3 \alpha_{23} + q_3 \alpha_{34} + q_4 \alpha_{14} + q_4 \alpha_{24} + q_4 \alpha_{34}) + b' (q_1 \alpha_{23} + q_1 \alpha_{24} + \\ + q_1 \alpha_{34} + q_2 \alpha_{13} + q_2 \alpha_{14} + q_2 \alpha_{34} + q_3 \alpha_{12} + q_3 \alpha_{14} + q_2 \alpha_{24} + \\ + q_4 \alpha_{12} + q_4 \alpha_{13} + q_4 \alpha_{23}). \quad (6.70)$$

Данную формулу можно преобразовать при помощи соотношения (6.68). Для этого достаточно в члены, содержащие постоянную o' , ввести $\alpha_{12} = -\alpha_{34} - (\alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24})$ [в член $\frac{1}{2} \alpha_{12} \alpha_{34}$], $\alpha_{34} = -\alpha_{12} - (\alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24})$ [в член $\frac{1}{2} \alpha_{12} \alpha_{34}$], что даёт произведения $-\frac{1}{2} o' \alpha_{34}^2 - \frac{1}{2} o' \alpha_{34} (\alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24})$ и $-\frac{1}{2} o' \alpha_{12}^2 - \frac{1}{2} o' \alpha_{12} (\alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24})$ и аналогичные выражения для α_{13} , α_{24} и α_{14} , α_{23} . В члены, содержащие постоянную b' , нужно подставить $\alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34} = -\alpha_{14} - \alpha_{13} - \alpha_{12}$, $\alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{34} = -\alpha_{24} - \alpha_{23} - \alpha_{12}$ и т. д.

В результате получим для потенциальной энергии, приводя подобные члены, выражение

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} k'_q (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2) + \frac{1}{2} (k'_\alpha - o') (\alpha_{12}^2 + \alpha_{13}^2 + \alpha_{14}^2 + \alpha_{23}^2 + \\
 & + \alpha_{24}^2 + \alpha_{34}^2) + h' (q_1 q_2 + q_1 q_3 + q_1 q_4 + q_2 q_3 + q_2 q_4 + q_3 q_4) + (l' - o') (\alpha_{12} \alpha_{13} + \\
 & + \alpha_{12} \alpha_{14} + \alpha_{12} \alpha_{23} + \alpha_{12} \alpha_{24} + \alpha_{13} \alpha_{14} + \alpha_{13} \alpha_{23} + \alpha_{13} \alpha_{34} + \alpha_{14} \alpha_{24} + \alpha_{14} \alpha_{34} + \alpha_{23} \alpha_{24} + \\
 & + \alpha_{23} \alpha_{34} + \alpha_{24} \alpha_{34}) + (a' - b') (q_1 \alpha_{12} + q_1 \alpha_{13} + q_1 \alpha_{14} + q_2 \alpha_{12} + q_2 \alpha_{23} + q_2 \alpha_{24} + \\
 & + q_3 \alpha_{13} + q_3 \alpha_{23} + q_3 \alpha_{34} + q_4 \alpha_{14} + q_4 \alpha_{24} + q_4 \alpha_{34}), \quad (6.71)
 \end{aligned}$$

что в сокращённой записи даёт формулу (6.69). Существенно, что в преобразованном выражении уже отсутствуют члены, соответствующие взаимодействию противоположащих углов и взаимодействию связей с противоположащими углами. Заметим, что тот же результат получается, если просто положить в (6.70) равными нулю постоянные b' и o' , которые должны быть, вообще говоря, малыми.

Аналогичным образом следует поступать и в других случаях.

ГЛАВА I

СОСТАВЛЕНИЕ ВЕКОВЫХ УРАВНЕНИЙ¹⁾

Когда найдены кинематические коэффициенты A_{li} и динамические коэффициенты K_{ij} (в алгебраическом или численном виде, в зависимости от рассматриваемого случая), то коэффициенты полного взаимодействия составляются согласно формуле (5.15)

$$D_{lj} = \sum_{i=1}^n A_{li} K_{ij} \quad (l, j = 1, 2, \dots, n). \quad (7.1)$$

Здесь n — число взаимодействующих координат. Формула (7.1) означает, что если коэффициенты A_{li} и K_{ij} выписаны в виде таблиц, то любой элемент D_{lj} таблицы полных коэффициентов получается путём умножения элементов l -й строки таблицы кинематических коэффициентов на соответствующие элементы j -го столбца таблицы динамических коэффициентов и суммирования (т. е. по правилу умножения матриц). Таким образом, первый элемент l -й строки A_{l1} нужно умножить на первый элемент K_{1j} столбца j , второй элемент l -й строки A_{l2} на второй элемент K_{2j} j -го столбца и т. д. и взять сумму этих произведений.

Вековое уравнение согласно (5.17) получается приравниванием нулю определителя, составленного из коэффициентов D_{lj} , из диагональных элементов которого вычтены квадраты частоты колебаний ω^2 .

Для нелинейной трёхатомной молекулы кинематические и динамические коэффициенты в алгебраическом виде были приведены в предыдущей главе [формулы (6.37) и (6.66)]. Мы имеем, таким образом, таблицы

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0 + \varepsilon_1 & \varepsilon_0 \cos \vartheta & -\varepsilon_0 \sigma_2 \sin \vartheta \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta & \varepsilon_0 + \varepsilon_2 & -\varepsilon_0 \sigma_1 \sin \vartheta \\ -\varepsilon_0 \sigma_2 \sin \vartheta & -\varepsilon_0 \sigma_1 \sin \vartheta & A_\gamma \end{vmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{vmatrix} k_{q1} & h & a_1 \\ h & k_{q2} & a_2 \\ a_1 & a_2 & k_\gamma \end{vmatrix}, \quad (7.2)$$

где

$$A_\gamma = \varepsilon_0 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1 \sigma_2 \cos \vartheta) + \varepsilon_1 \sigma_1^2 + \varepsilon_2 \sigma_2^2, \quad (7.3)$$

и мы можем, перемножая их согласно (7.1), написать в общем виде вековое уравнение. Получаем (7.4), а для частного случая симметричной трёхатомной молекулы перемножением таблиц (6.38) и (6.67) или непосредственно из уравнения (7.4), полагая $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, $k_{q1} = k_{q2} = k_q$, $a_1 = a_2 = a$, получаем (7.5).

¹⁾ М. А. Ельяшевич, ЖФХ 15, 847, 1941; УФН 28, 482, 1946.

$$\left| \begin{array}{l} (\varepsilon_0 + \varepsilon_1) k_{q1} + \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot h - \varepsilon_0^2 \sigma_2 \sin \vartheta \cdot a_1 - \omega^2 (\varepsilon_0 + \varepsilon_1) h + \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_{q2} - \varepsilon_0^2 \sigma_2 \sin \vartheta \cdot a_2 \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_{q1} + (\varepsilon_0 + \varepsilon_2) h - \varepsilon_0^2 \sigma_1 \sin \vartheta \cdot a_1 \\ - \varepsilon_0^2 \sigma_2 \sin \vartheta \cdot k_{q1} - \varepsilon_0^2 \sigma_1 \sin \vartheta \cdot h + A_\gamma \cdot a_1 \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot a_1 + (\varepsilon_0 + \varepsilon_2) a_2 - \varepsilon_0^2 \sigma_1 \sin \vartheta \cdot a_2 - \omega^2 \\ - \varepsilon_0^2 \sigma_2 \sin \vartheta \cdot h - \varepsilon_0^2 \sigma_1 \sin \vartheta \cdot k_{q2} + A_\gamma \cdot a_2 \end{array} \right| = 0. \quad (7.4)$$

$$\left| \begin{array}{l} (\varepsilon_0 + \varepsilon) k_{q'} + \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot h - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot a - \omega^2 [\varepsilon_0 (1 + \cos \vartheta) + \varepsilon] a - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot k_{q'} \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_{q'} + (\varepsilon_0 + \varepsilon) h - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot a \\ - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot k_{q'} - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot h + A_\gamma \cdot a \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot h + \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_{q'} - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot a \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot h + (\varepsilon_0 + \varepsilon) k_{q'} - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot a - \omega^2 \\ - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot h - \varepsilon_0^2 \sigma \sin \vartheta \cdot k_{q'} + A_\gamma \cdot a \end{array} \right| = 0. \quad (7.5)$$

где

$$A_\gamma = 2\sigma^2 [\varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta) + \varepsilon]. \quad (7.3a)$$

Уравнения (7.4) и (7.5) приобретают особо простой вид для модели валентных сил, когда недиагональные постоянные потенциальной энергии полагаются равными нулю: $\alpha_1 = \alpha_2 = h = 0$. Мы получаем для несимметричной молекулы

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon_0 + \varepsilon_1) k_{q1} - \omega^2 & \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_{q2} & -\varepsilon_0 \sigma_2 \sin \vartheta \cdot k_{\gamma} \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_{q1} & (\varepsilon_0 + \varepsilon_2) k_{q2} - \omega^2 & -\varepsilon_0 \sigma_1 \sin \vartheta \cdot k_{\gamma} \\ -\varepsilon_0 \sigma_2 \sin \vartheta \cdot k_{q1} & -\varepsilon_0 \sigma_1 \sin \vartheta \cdot k_{q2} & A_{\gamma} \cdot k_{\gamma} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (7.6)$$

и для симметричной молекулы

$$\begin{vmatrix} (\varepsilon_0 + \varepsilon) k_q - \omega^2 & \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_q & -\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_{\gamma} \\ \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_q & (\varepsilon_0 + \varepsilon) k_q - \omega^2 & -\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_{\gamma} \\ -\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q & -\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q & A_{\gamma} \cdot k_{\gamma} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (7.7)$$

Однако нужно помнить, что, вообще говоря, модель валентных сил является слишком грубой и её применение может привести к совершенно неверным результатам.

Если таблицы кинематических и динамических коэффициентов обе выписаны в численном виде, что имеет место при решении задач второго типа, то и вековое уравнение получается в численном виде.

В то время как составление вековых уравнений высоких степеней в алгебраическом виде при решении задач первого типа приводит к чрезвычайно громоздким формулам, их составление в численном виде в задачах второго типа практически вполне выполнимо и для систем с несколькими десятками степеней свободы.

Учёт свойств симметрии для коэффициентов полного взаимодействия

Как было рассмотрено в главе 5 (см. стр. 195), для молекул, обладающих симметрией, вместо одного общего векового уравнения для всех колебательных степеней свободы получается ряд «приведённых» вековых уравнений, каждое для колебаний определённой симметрии, благодаря чему решение задачи сильно облегчается. Для составления приведённых вековых уравнений достаточно перейти от коэффициентов полного взаимодействия D_{ik} естественных координат к приведённым коэффициентам полного взаимодействия $D_{\lambda\mu}^{(S)}$ координат симметрии данного типа S . Этот переход производится следующим образом.

Уравнение движения в естественных координатах [см. (5.11) и (5.15)]

$$\ddot{x}_i = - \sum_j D_{ij} x_j \quad (7.8)$$

мы можем переписать, вводя эквивалентные координаты $x_{\lambda\alpha}$ с двумя значками λ и α (λ — род естественных координат, α — номер эквивалентной координаты рода λ) в виде

$$\ddot{x}_{\lambda\alpha} = - \sum_{\mu\beta} D_{\lambda\alpha,\mu\beta} x_{\mu\beta}. \quad (7.9)$$

Здесь $D_{\lambda\alpha,\mu\beta}$ — коэффициент полного взаимодействия координаты номер α рода λ с координатой номер β рода μ .

Системе уравнений (7.9) соответствует вековое уравнение

$$|D_{\lambda\alpha,\mu\beta} - \omega^2 \cdot \delta_{\lambda\mu} \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (7.10)$$

которое представляет собой переписанное в новых обозначениях уравнение (5.18).

Для частного случая молекулы XY_2 с вековым уравнением (7.7)¹⁾ коэффициенты D имеют следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} D_{q1, q1} = D_{q2, q2} &= (\varepsilon + \varepsilon_0) k_q; \\ D_{q1, q2} = D_{q2, q1} &= \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_q; \end{aligned} \right\} \quad (7.11)$$

$$\left. \begin{aligned} D_{q1, \gamma} = D_{q2, \gamma} &= -\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q; \\ D_{\gamma, q1} = D_{\gamma, q2} &= -\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q; \end{aligned} \right\} \quad (7.12)$$

$$D_{\gamma, \gamma} = 2\sigma^2 [\varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta) + \varepsilon] \cdot k_q. \quad (7.13)$$

Здесь мы имеем два рода координат — изменения q длин связей $X—Y$ и изменения γ угла $Y—X—Y$, причём в последнем случае имеется одна эквивалентная координата данного рода, и поэтому во втором значке нет необходимости. Перейдём теперь от естественных координат $x_{\lambda\alpha}$ к координатам симметрии $z_{\lambda}^{(S)}$ [см. (4.33)]:

$$x_{\lambda\alpha} = \sum_S c_{\lambda\alpha}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)}, \quad (7.14)$$

где $c_{\lambda\alpha}^{(S)}$ — коэффициенты симметрии, являющиеся известными для различных типов симметрии (см. гл. 4, табл. 11—17). Для колебаний

¹⁾ Мы для простоты выписываем вековые уравнения для модели валентных сил.

типа S применяются лишь координаты симметрии $z_\lambda^{(S)}$, и мы имеем¹⁾

$$x_{\lambda\alpha} = c_{\lambda\alpha}^{(S)} z_\lambda^{(S)}. \quad (7.15)$$

Подстановка (7.15) в (7.9) даёт уравнения движения в координатах симметрии для колебаний типа S ; мы получаем

$$c_{\lambda\alpha}^{(S)} \ddot{z}_\lambda^{(S)} = - \sum_{\mu\beta} D_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(S)}, \quad (7.16)$$

откуда

$$\ddot{z}_\lambda^{(S)} = - \sum_{\mu} D_{\lambda\mu}^{(S)} z_\mu^{(S)}, \quad (7.17)$$

где

$$D_{\lambda\mu}^{(S)} = \sum_{\beta} D_{\lambda\alpha, \mu\beta} \frac{c_{\mu\beta}^{(S)}}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}}. \quad (7.18)$$

Уравнениям (7.17) соответствует приведённое вековое уравнение

$$|D_{\lambda\mu}^{(S)} - \omega^2 \delta_{\lambda\mu}| = 0, \quad (7.19)$$

а (7.18) даёт искомое выражение приведённых коэффициентов взаимодействия координат симметрии через коэффициенты взаимодействия естественных координат.

Уравнения движения и, следовательно, $D_{\lambda\mu}^{(S)}$ не зависят от значения α , т. е. безразлично, какую именно из эквивалентных координат рода λ брать для определения $D_{\lambda\mu}^{(S)}$.

Из формулы (7.18) вытекает следующее правило вычисления приведённых коэффициентов полного взаимодействия координат симметрии родов λ и μ : коэффициент полного взаимодействия одной из эквивалентных координат $x_{\lambda\alpha}$ рода λ с эквивалентной координатой $x_{\mu\beta}$ рода μ умножается на коэффициент симметрии $c_{\mu\beta}^{(S)}$, делённый на коэффициент симметрии $c_{\lambda\alpha}^{(S)}$, и производится суммирование по всем эквивалентным координатам рода μ .

Для случая молекулы XY_2 коэффициенты симметрии согласно (4.12) и соотношению $\gamma = \gamma^{(A)}$ для угловой координаты будут

$$\begin{array}{l} \text{Симметричные} \\ \text{координаты} \end{array} \quad c_{q1}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{q2}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{\gamma}^{(A)} = 1, \quad (7.20)$$

$$\begin{array}{l} \text{Антисимметричные} \\ \text{координаты} \end{array} \quad c_{q1}^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{q2}^{(B)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad c_{\gamma}^{(B)} = 0. \quad (7.21)$$

1) В простейших случаях; более общий случай рассмотрен ниже.

2) Примером этих формул являются формулы (4.36), (4.71) и т. д.

Правило (7.18) даёт, учитывая (7.11)—(7.13), для симметричных колебаний коэффициенты взаимодействия D координат симметрии $q^{(A)}$ и $\gamma^{(A)}$:

$$\left. \begin{aligned} D_{qq}^{(A)} &= D_{q_1, q_1} \frac{c_{q_1}^{(A)}}{c_{q_1}^{(A)}} + D_{q_1, q_2} \frac{c_{q_2}^{(A)}}{c_{q_1}^{(A)}} = D_{q_1, q_1} \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{1}} + D_{q_1, q_2} \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{1}} = \\ &= (\varepsilon_0 + \varepsilon) k_q \cdot 1 + \varepsilon_0 \cos \vartheta \cdot 1 = [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 + \cos \vartheta)] k_q, \\ D_{q\gamma}^{(A)} &= D_{q_1, \gamma} \frac{c_{\gamma}^{(A)}}{c_{q_1}^{(A)}} = D_{q_1, \gamma} \cdot \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{2}}} = -\sqrt{2} \varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_{\gamma}, \\ D_{\gamma q}^{(A)} &= D_{\gamma, q_1} \frac{c_{q_1}^{(A)}}{c_{\gamma}^{(A)}} + D_{\gamma, q_2} \frac{c_{q_2}^{(A)}}{c_{\gamma}^{(A)}} = D_{\gamma, q_1} \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{1}} + D_{\gamma, q_2} \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{1}} = \\ &= -\sqrt{2} \varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q, \\ D_{\gamma\gamma}^{(A)} &= D_{\gamma\gamma} = 2\sigma^2 [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_{\gamma}, \end{aligned} \right\} (7.22)$$

а для антисимметричных колебаний коэффициент взаимодействия координаты $q^{(B)}$ с самой собой

$$\begin{aligned} D_{qq}^{(B)} &= D_{q_1, q_1} \frac{c_{q_1}^{(B)}}{c_{q_1}^{(B)}} + D_{q_1, q_2} \frac{c_{q_2}^{(B)}}{c_{q_1}^{(B)}} = D_{q_1, q_1} \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{1}} + D_{q_1, q_2} \frac{\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)}{\frac{1}{\sqrt{2}}} = \\ &= D_{q_1, q_1} - D_{q_1, q_2} = [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_q. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Соответствующие вековые уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} &\begin{vmatrix} D_{qq}^{(A)} - \omega^2 & D_{q\gamma}^{(A)} \\ D_{\gamma q}^{(A)} & D_{\gamma\gamma}^{(A)} - \omega^2 \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 + \cos \vartheta)] k_q - \omega^2 & -\sqrt{2} \varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_{\gamma} \\ -\sqrt{2} \varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q & 2\sigma^2 [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_{\gamma} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (7.24)$$

и

$$D_{qq}^{(B)} - \omega^2 = [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_q - \omega^2 = 0. \quad (7.25)$$

В результате мы получаем вместо векового уравнения третьей степени (7.7) два вековых уравнения — одно квадратное и одно первой степени.

Правило составления приведённых коэффициентов взаимодействия можно сформулировать и несколько иначе. В формуле (7.18) мы имеем сумму

$$\sum_{\beta} D_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(S)}. \quad (7.26)$$

Коэффициенты $D_{\lambda\alpha, \mu\beta}$, таким образом, умножаются при любом $\lambda\alpha$ на тот же самый коэффициент $c_{\mu\beta}^{(S)}$, т. е. все элементы одного столбца,

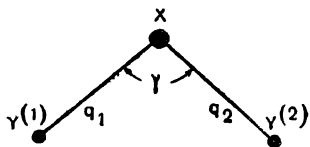


Рис. 119. Молекула типа XY_2 .

соответствующего координате $x_{\mu\beta}$, умножаются на $c_{\mu\beta}^{(S)}$. Затем производится суммирование всех столбцов, соответствующих разным эквивалентным координатам рода μ (различные β при том же μ). Мы получаем число столбцов, равное числу координат симметрии $z_{\mu}^{(S)}$ данного типа S . Каждую строку, соответствующую $x_{\lambda\alpha}$, нужно согласно (7.18) разделить на $c_{\lambda\alpha}^{(S)}$. При этом для всех эквивалентных координат рода λ (различные α при том же λ) получаются одинаковые строки и поэтому достаточно брать одну строку для каждого значения λ . В результате мы получаем правило вычисления приведённых коэффициентов в следующей форме: сперва складываются для каждого рода μ эквивалентных координат $x_{\mu\beta}$ столбцы таблицы коэффициентов $D_{\lambda\alpha, \mu\beta}$, умноженные на $c_{\mu\beta}^{(S)}$, а затем берётся по одной строке для каждого рода λ эквивалентных координат, делённой на $c_{\lambda\alpha}^{(S)}$ (α — номер взятой строки).

Для случая молекулы XY_2 (рис. 119) нужно выписать таблицу коэффициентов, содержащуюся в (7.7).

	q_1	q_2	γ
q_1	$(\epsilon_0 + \epsilon) k_q$	$\epsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_q$	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
q_2	$\epsilon_0 \cos \vartheta \cdot k_q$	$(\epsilon_0 + \epsilon) k_q$	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
γ	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$-\epsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$2\sigma^2 [\epsilon + \epsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_\gamma$

(7.27)

Для симметричных колебаний умножаем согласно (7.20) первый и второй столбцы на $\frac{1}{\sqrt{2}}$ и складываем; это даёт таблицу

	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$
q_1	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon + \varepsilon_0(1 + \cos \vartheta)] k_q$	$-\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
q_2	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon + \varepsilon_0(1 + \cos \vartheta)] k_q$	$-\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
γ	$-\sqrt{2} \varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$2\sigma^2 [\varepsilon + \varepsilon_0(1 - \cos \vartheta)] k_\gamma$

(7.28)

Деля одну из первых двух строк на $c_{qi}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, получаем таблицу приведённых коэффициентов (последняя строка делится на $c_\gamma^{(A)} = 1$, т. е. не меняется)

	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$
$q^{(A)}$	$[\varepsilon + \varepsilon_0(1 + \cos \vartheta)] k_q$	$-\sqrt{2} \varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
$\gamma^{(A)}$	$-\sqrt{2} \varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$2\sigma^2 [\varepsilon + \varepsilon_0(1 - \cos \vartheta)] k_\gamma$

(7.29)

которой соответствует вековое уравнение (7.24).

Для антисимметричных колебаний, в результате вычитания из первого столбца второго (умноженных на $\frac{1}{\sqrt{2}}$), получаем таблицу [последний столбец согласно (7.21) умножается на $c_\gamma^{(B)} = 0$]

	$q^{(B)}$	$\gamma^{(B)}$
q_1	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon + \varepsilon_0(1 - \cos \vartheta)] k_q$	0
q_2	$-\frac{1}{\sqrt{2}} [\varepsilon + \varepsilon_0(1 - \cos \vartheta)] k_q$	0
γ	0	0

(7.30)

что даёт после деления первой строки на $c_{q_1}^{(B)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ или второй строки на $c_{q_2}^{(B)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ коэффициент $D_{qq}^{(B)} = [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_q$ в согласии с (7.23).

Для составления приведённых коэффициентов удобно выписывать в виде общей таблицы коэффициенты взаимодействия и коэффициенты симметрии, причём, согласно изложенному, достаточно рассматривать взаимодействие одной из эквивалентных координат каждого рода со всеми естественными координатами.

Для рассмотренного случая молекулы XY_2 мы получаем таблицу 24 [при этом из таблицы (7.27) взяты лишь первая и третья строки].

Таблица 24

Коэффициенты взаимодействия и коэффициенты симметрии для молекулы типа XY_2

Тип взаимодействия	Координаты	Естественные координаты		γ
		рода q		
		q_1	q_2	
Коэффициенты взаимодействия	q_1	$(\varepsilon + \varepsilon_0) \cdot k_q$	$\varepsilon_0 \cdot \cos \vartheta \cdot k_q$	$-\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
	γ	$-\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$-\varepsilon_0 \cdot \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$+\varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta) \cdot k_\gamma$
Коэффициенты симметрии	тип симметрии A	$1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$	$1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$	1
	тип симметрии B	$1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$	$-1 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}$	0

Для того чтобы определить приведённые коэффициенты, выражения для коэффициентов взаимодействия умножаются на коэффициенты симметрии данного типа, стоящие в том же столбце, и столбцы, соответствующие всем эквивалентным координатам данного рода, складываются (в данном случае столбцы для q_1 и q_2). Каждая строка делится затем на соответствующий коэффициент симметрии.

На практике часто бывает удобно применять для упрощения выкладок ненормированные коэффициенты симметрии. При этом полные коэффициенты взаимодействия будут отличаться на некоторые множители, однако корни векового уравнения не изменяются, так как они зависят лишь от относительных значений коэффициентов сим-

метрии¹⁾. В частности, в таблице 24 можно для координат q_1 и q_2 взять значения коэффициентов симметрии $+1$ и -1 , опуская нормирующий множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$. В результате коэффициент $c_{q_1}^{(A)} = c_{q_1}^{(B)} = 1$, поэтому делить на него не надо, и всё преобразование сводится к сложению столбцов для q_1 и q_2 для типа симметрии A и к их вычитанию для типа симметрии B , что даёт приведённые коэффициенты:

типа симметрии A

	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$
$q^{(A)}$	$[\varepsilon + \varepsilon_0 (1 + \cos \vartheta)] k_q$	$-\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
$\gamma^{(A)}$	$-2\varepsilon_0 \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$2\sigma^2 [\varepsilon + \varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_\gamma$

(7.31)

типа симметрии B

	$q^{(B)}$
$q^{(B)}$	$[\varepsilon + \varepsilon_0 (1 - \cos \vartheta)] k_\gamma$

(7.32)

Этот результат отличается от прежнего [см. (7.24) или (7.29) и (7.25)] лишь изменением коэффициентов недиагональных элементов для типа симметрии A (2 и 1 вместо $\sqrt{2}$ для обоих недиагональных коэффициентов²⁾).

В таблицах коэффициентов симметрии главы 4 даны ненормированные коэффициенты, и эти таблицы особенно удобны для применения именно тогда, когда можно не учитывать нормировки. При подобном методе рационально из эквивалентных координат каждого рода брать те, для которых $c_{\lambda\alpha}^{(S)} = 1$, чтобы не требовалось делить на этот коэффициент.

Рассмотренный пример молекулы XU_2 относится к случаю, когда имеются лишь невырожденные колебания (отсутствуют оси симметрии

1) При определении формы колебаний изменение полных коэффициентов взаимодействия, получающееся вследствие применения ненормированных коэффициентов, нужно уже учитывать и удобнее применять нормированные коэффициенты (см. главу 8).

2) Их произведение, которое только и входит в вековое уравнение в раскрытом виде, остаётся неизменным. Умножая в (7.31) первую строку на $\sqrt{2}$, а первый столбец на $\frac{1}{\sqrt{2}}$, мы непосредственно получаем (7.29).

порядка выше второго). Для молекул, имеющих вырожденные колебания, выгода от учёта свойств симметрии ещё значительнее, так как для взаимно вырожденных колебаний (например, E_I , E_{II} или F_I , F_{II} , F_{III}) получаются одинаковые вековые уравнения и при составлении таблиц типа таблицы 24 достаточно брать коэффициенты симметрии, относящиеся лишь к одному из взаимно вырожденных колебаний (например, для E_I или для E_{II} для типа симметрии E).

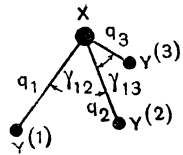


Рис. 120. Молекула типа XY_3 .

Рассмотрим подробнее пример молекулы XY_3 , причём для простоты ограничимся случаем модели валентных сил. Мы получим, согласно таблице 19, коэффициенты кинематического взаимодействия координат q_1 и γ_1 со всеми координатами (рис. 120; в тексте для краткости $\gamma_{12} = \gamma_3$, $\gamma_{23} = \gamma_1$, $\gamma_{13} = \gamma_2$).

$$\left. \begin{aligned} A_{q_1, q_1} &= \epsilon_X + \epsilon_Y; & A_{q_1, q_2} &= A_{q_1, q_3} = \epsilon_X \cos \vartheta; \\ A_{q_1, \gamma_1} &= -\epsilon_X \sigma \frac{2 \cos \vartheta}{\sin \vartheta} (1 - \cos \vartheta) = A_{\gamma_1, q_1}; \\ A_{q_1, \gamma_2} &= A_{q_1, \gamma_3} = -\epsilon_X \sigma \sin \vartheta = A_{\gamma_1, q_2} = A_{\gamma_1, q_3}; \\ A_{\gamma_1, \gamma_1} &= 2\epsilon_X \sigma^2 (1 - \cos \vartheta) + 2\epsilon_Y \sigma^2 = 2\sigma^2 [\epsilon_Y + \epsilon_X (1 - \cos \vartheta)]; \\ A_{\gamma_1, \gamma_2} &= A_{\gamma_1, \gamma_3} = \left[\epsilon_Y \sigma^2 \frac{\cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} + \epsilon_X \sigma^2 \frac{(1 - \cos \vartheta)(1 + 3 \cos \vartheta)}{1 + \cos \vartheta} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7.33)$$

При этом положено

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma \quad \text{и} \quad \vartheta_{12} = \vartheta_{13} = \vartheta_{23} = \vartheta.$$

Коэффициенты динамического взаимодействия согласно предположению будут

$$k_{q_1, q_1} = k_{q_2, q_2} = k_{q_3, q_3} = k_q \quad \text{и} \quad k_{\gamma_1, \gamma_1} = k_{\gamma_2, \gamma_2} = k_{\gamma_3, \gamma_3} = k_\gamma. \quad (7.34)$$

В силу диагональности этих коэффициентов полные коэффициенты

$$D_{\lambda\alpha, \mu\beta} = A_{\lambda\alpha, \mu\beta} k_{\mu\beta, \mu\beta}. \quad (7.35)$$

В таблице 25 выписаны получающиеся полные коэффициенты взаимодействия и коэффициенты симметрии (ненормированные) для типов A и E_{II} согласно таблице 13 (координаты q_1, q_2, q_3 и координаты $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ имеют собственную симметрию C_s — они переходят сами в себя при отражении в плоскости, проходящей через ось симметрии¹⁾).

¹⁾ В данном случае нормировка вообще не сказывается на результатах (7.36) и (7.37), так как она сводится к умножению всех коэффициентов симметрии на $\frac{1}{\sqrt{3}}$ (для типа A) и на $\sqrt{\frac{2}{3}}$ (для типа E_{II}) с последующим делением на

Коэффициенты взаимодействия и коэффициенты

Тип коэф- фициентов	Координаты	Естественные		
		рода q		
		q_1	q_2	q_3
Коэффициенты взаимодействия	q_1	$(\epsilon_X + \epsilon_Y) \cdot k_q$	$\epsilon_X \cdot \cos \vartheta \cdot k_q$	$\epsilon_X \cdot \cos \vartheta \cdot k_q$
	γ_1	$-2\epsilon_X \sigma \frac{\cos \vartheta (1 - \cos \vartheta)}{\sin \vartheta} k_q$	$-\epsilon_X \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$	$-\epsilon_X \cdot \sigma \sin \vartheta \cdot k_q$
Коэффициенты симметрии	Тип симмет- рии A	1	1	1
	Тип симмет- рии EII	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Определение полных коэффициентов взаимодействия для типа симметрии A сводится просто к сложению столбцов для q_1, q_2, q_3 и столбцов для $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, что даёт таблицу

	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$
$q^{(A)}$	$[\epsilon_Y + \epsilon_X (1 + 2 \cos \vartheta)] k_q$	$-2\epsilon_X \sigma \left[\sin \vartheta + \frac{\cos \vartheta (1 - \cos \vartheta)}{\sin \vartheta} \right] k_\gamma$
$\gamma^{(A)}$	$-2\epsilon_X \sigma \left[\sin \vartheta + \frac{\cos \vartheta (1 - \cos \vartheta)}{\sin \vartheta} \right] k_q$	$\left[2\epsilon_Y \sigma^2 \left(1 + \frac{\cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \right) + 2\epsilon_X \sigma^2 \left(\frac{\sin^2 \vartheta + (1 - \cos \vartheta)(1 + 3 \cos \vartheta)}{1 + \cos \vartheta} \right) \right] k_\gamma$

(7.36)

Для типа симметрии EII следует вычесть из столбцов q_1 и γ_1 столбцы q_2, γ_2 и q_3, γ_3 соответственно, умноженные на $\frac{1}{2}$ (т. е. их полусумму, равную каждому из этих столбцов). Мы получаем

$$c_{q1}^{(A)} = c_{\gamma1}^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ (для типа } A) \text{ и на } c_{q1}^{(EII)} = c_{\gamma1}^{(EII)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \text{ (для типа } EII).$$

Таблица 25

симметрии для молекулы типа XY₃

координаты		
рода γ		
γ_1	γ_2	γ_3
$-2\varepsilon_X \sigma \frac{\cos \vartheta (1 - \cos \vartheta)}{\sin \vartheta} k_\gamma$	$-\varepsilon_X \sigma \cdot \sin \vartheta \cdot k_\gamma$	$-\varepsilon_X \cdot \sigma \cdot \sin \vartheta \cdot k_\gamma$
$2\sigma^2 [\varepsilon_Y + \varepsilon_X (1 - \cos \vartheta)] k_\gamma$	$\left[\varepsilon_Y \cdot \sigma^2 \frac{\cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} + \varepsilon_X \sigma^2 \frac{(1 - \cos \vartheta)(1 + 3 \cos \vartheta)}{1 + \cos \vartheta} \right] k_\gamma$	$\left[\varepsilon_Y \sigma^2 \frac{\cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} + \varepsilon_X \sigma^2 \times \frac{(1 - \cos \vartheta)(1 + 3 \cos \vartheta)}{1 + \cos \vartheta} \right] k_\gamma$
1	1	1
1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

	$q^{(EII)}$	$\gamma^{(EII)}$
$q^{(EII)}$	$[\varepsilon_Y + \varepsilon_X (1 - \cos \vartheta)] k_q$	$-\varepsilon_X \sigma \left[\frac{2 \cos \vartheta (1 - \cos \vartheta)}{\sin \vartheta} - \sin \vartheta \right] k_\gamma$
$\gamma^{(EII)}$	$-\varepsilon_X \sigma \left[\frac{2 \cos \vartheta (1 - \cos \vartheta)}{\sin \vartheta} - \sin \vartheta \right] k_q$	$\left\{ \varepsilon_Y \sigma^2 \left(2 - \frac{\cos \vartheta}{1 + \cos \vartheta} \right) + \varepsilon_X \sigma^2 \left[\frac{2 \sin^2 \vartheta - (1 - \cos \vartheta)(1 + 3 \cos \vartheta)}{1 + \cos \vartheta} \right] \right\} k_\gamma$

(7.37)

До сих пор мы предполагали, что для каждого рода эквивалентных координат получается по одной координате симметрии каждого типа, благодаря чему можно было положить $x_{\lambda\alpha} = c_{\lambda\alpha}^{(S)} z_\lambda^{(S)}$ [см. (7.15)]. Для вырожденных колебаний более сложных молекул возможны случаи, когда эквивалентным координатам данного рода соответствуют несколько координат симметрии того же типа. Например, для молекулы XY(XY₃)₃ типа изобутана (рис. 121) шесть эквивалентных координатам $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$ соответствуют согласно (4.72) две координаты симметрии $q^{(E1a)}$ и $q^{(E1b)}$ типа E1 и две координаты симметрии $q^{(EIIa)}$ и $q^{(EIIb)}$ типа EII. В подобных случаях формулу (7.14) следует заменить более общей формулой

$$x_{\lambda\alpha} = \sum_{S\tau} c_{\lambda\alpha}^{(S,\tau)} z_\lambda^{(S,\tau)}, \tag{7.38}$$

где τ — индекс, отличающий различные координаты симметрии того же типа S . Для колебаний данного типа симметрии S мы получаем вместо (7.15) формулу

$$x_{\lambda\alpha} = \sum_{\tau=1}^{a_S} c_{\lambda\alpha}^{(S, \tau)} z_{\lambda}^{(S, \tau)}, \quad (7.39)$$

содержащую суммирование по τ . В отличие от (7.15) $x_{\lambda\alpha}$ выражаются не через одну, а через a_S координат симметрии типа S . Например, каждая координата q_i для молекулы типа изобутана выражается через две координаты $q^{(E1)}$ по формулам

$$q_{\alpha} = c_{\alpha}^{(E1a)} q^{(E1a)} + c_{\alpha}^{(E1b)} q^{(E1b)}. \quad (7.40)$$

При подстановке численных значений коэффициентов симметрии согласно (4.72) эти формулы принимают вид

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} q^{(E1a)}, & q_4 &= -\frac{1}{\sqrt{3}} q^{(E1a)}, \\ q_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{3}} q^{(E1a)} - \frac{1}{2} q^{(E1b)}, & q_5 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} q^{(E1a)} - \frac{1}{2} q^{(E1b)}, \\ q_3 &= -\frac{1}{2\sqrt{3}} q^{(E1a)} + \frac{1}{2} q^{(E1b)}, & q_6 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} q^{(E1a)} + \frac{1}{2} q^{(E1b)}. \end{aligned} \right\} \quad (7.41)$$

a_S независимых координат симметрии $z_{\lambda}^{(S, \tau)}$ могут быть согласно (7.39) выражены через любые a_S координат $x_{\lambda\alpha}$ по формулам

$$z_{\lambda}^{(S, \tau)} = \sum_{\delta=1}^{a_S} g_{\lambda\delta}^{(S, \tau)} x_{\lambda\delta}. \quad (7.42)$$

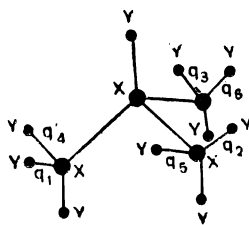


Рис. 121. Молекула типа $XY(XY_3)_3$.

Например, $q^{(E1a)}$ и $q^{(E1b)}$ согласно (7.41) определяются через q_2 и q_3 по формулам

$$\left. \begin{aligned} q^{(E1a)} &= -\sqrt{3}(q_2 + q_3), \\ q^{(E1b)} &= q_3 - q_2. \end{aligned} \right\} \quad (7.43)$$

Для нахождения приведённых коэффициентов взаимодействия в уравнения движения (7.9) подставляются выражения (7.39), что даёт аналогично (7.16)

$$\sum_{\tau=1}^{a_S} c_{\lambda\alpha}^{(S, \tau)} \ddot{z}_{\lambda}^{(S, \tau)} = - \sum_{\mu\beta\omega} D_{\lambda\alpha, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(S, \omega)} z_{\mu}^{(S, \omega)}, \quad (7.44)$$

откуда согласно (7.42)

$$\ddot{z}_{\lambda}^{(S, \tau)} = - \sum_{\delta\mu\beta\omega} g_{\lambda\delta}^{(S, \tau)} D_{\delta, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(S, \omega)} z_{\mu}^{(S, \omega)} = - \sum_{\mu} D_{\lambda\tau, \mu\beta}^{(S)} z_{\mu}^{(S, \omega)}, \quad (7.45)$$

$$D_{\lambda\tau, \mu\omega}^{(S)} = \sum_{\delta=1}^{a_S} g_{\lambda\delta}^{(S, \tau)} \sum_{\beta} D_{\lambda\delta, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(S, \omega)} = \sum_{\delta} g_{\lambda\delta}^{(S, \tau)} D'_{\lambda\delta, \mu\omega}. \quad (7.46)$$

Формула (7.46) определяет коэффициенты взаимодействия координаты симметрии номер τ рода λ с координатой симметрии номер ω рода μ . Первая сумма вычисляется по методу, описанному выше, путём умножения коэффициентов взаимодействия естественных координат на соответствующие коэффициенты симметрии и последующего суммирования по всем эквивалентным координатам данного рода. Для получения искомым коэффициентов $D'_{\lambda\delta, \mu\omega}^{(S)}$ строки полученной таблицы $D'_{\lambda\delta, \mu\omega}$ умножаются на коэффициенты $g_{\lambda\delta}^{(S, \tau)}$ и складываются. Например, для определения взаимодействия координаты симметрии $q^{(E1a)}$ [см. (7.43)] со всеми координатами надо сложить строки, соответствующие q_2 и q_3 , умноженные на $-\sqrt{3}$, а для координаты симметрии $q^{(E1)}$ вычесть из строки для q_3 строку для q_2 . Для этого необходимо выписать предварительно взаимодействие двух эквивалентных координат q_2 и q_3 рода q со всеми координатами. С примерами применения описанного метода мы встретимся в гл. 13 при решении задачи о колебаниях молекул изобутана и тетраметилметана.

Отметим, что прежняя формула (7.18) получается из формулы (7.46) как частный случай, когда τ принимает только одно значение. В этом случае, согласно (7.15) и (7.42),

$$z_{\lambda}^{(S)} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} x_{\lambda\alpha} = g_{\lambda\alpha}^{(S)} x_{\lambda\alpha}, \quad (7.47)$$

следовательно,

$$g_{\lambda\alpha}^{(S)} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}}, \quad (7.48)$$

и умножение на $g_{\lambda\delta}^{(S, \tau)}$ с последующим суммированием по δ [см. (7.46)] сводится просто к умножению на $\frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}}$, а сама формула (7.46) сводится к (7.18).

Учёт свойств симметрии для коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия

В задачах первого типа, когда вековое уравнение составляется в алгебраическом виде с силовыми постоянными в качестве неизвестных, а не в численном виде, выписывание явных выражений для коэффициентов полного взаимодействия приводит к очень громоздким формулам. Уже в простейшем случае трёхатомной молекулы мы имеем девять коэффициентов взаимодействия, каждый из которых является суммой трёх членов [см. (7.4)]. Сравнительная простота выражения полных коэффициентов для молекулы типа XY_2 (в табл. 24) определяется тем, что мы сделали предположение о справедливости модели валентных сил и соответственно заменили общую формулу (7.1) упрощённой формулой (7.35). Для молекулы типа XY_4 , имеющей девять колебательных степеней свободы, должен получиться 81 коэффициент полного взаимодействия, каждый из которых будет являться суммой значительного числа (до 9) членов, и выписывать подобные выражения в явном виде совершенно нецелесообразно, так как при учёте симметрии они чрезвычайно упрощаются.

Наиболее рационально при решении задач первого типа учитывать свойства симметрии для кинематических и динамических коэффициентов в отдельности. По этому методу сперва определяются приведённые коэффициенты $A_{\lambda\mu}^{(S)}$ и $K_{\mu\nu}^{(S)}$ кинематического и динамического взаимодействия, а затем составляются приведённые коэффициенты полного взаимодействия $D_{\lambda\nu}^{(S)}$ по формуле (5.99):

$$D_{\lambda\nu}^{(S)} = \sum_{\mu} A_{\lambda\mu}^{(S)} K_{\mu\nu}^{(S)}. \quad (7.49)$$

Приведённые коэффициенты кинематического и динамического взаимодействия определяются по формулам, совершенно аналогичным формуле (7.18), а именно

$$A_{\lambda\mu}^{(S)} = \sum_{\gamma} A_{\lambda\alpha, \mu\gamma} \frac{c_{\mu\gamma}^{(S)}}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} \quad (\alpha \text{ любое}) \quad (7.50)$$

и

$$K_{\mu\nu}^{(R)} = \sum_{\beta} K_{\mu\gamma, \nu\beta} \frac{c_{\nu\beta}^{(S)}}{c_{\mu\gamma}^{(S)}} \quad (\gamma \text{ любое}), \quad (7.51)$$

где $A_{\lambda\alpha, \mu\gamma}$ — коэффициент кинематического взаимодействия естественных координат $x_{\lambda\alpha}$ и $x_{\mu\gamma}$, а $K_{\mu\gamma, \nu\beta}$ — коэффициент динамического взаимодействия естественных координат $x_{\mu\gamma}$ и $x_{\nu\beta}$.

Формулы (7.50) и (7.51) выводятся следующим образом: из соотношения (7.14) между естественными координатами и координатами симметрии

$$x_{\lambda\alpha} = \sum_{\mathbf{S}} c_{\lambda\alpha}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)} \quad (7.52)$$

и обратного соотношения

$$z_{\lambda}^{(S)} = \sum_{\alpha} c_{\lambda\alpha}^{(S)} x_{\lambda\alpha} \quad (7.53)$$

вытекают соотношения между производными потенциальной энергии по соответствующим координатам

$$\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}} = \sum_{\mathbf{S}} \frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} \frac{\partial z_{\lambda}^{(S)}}{\partial x_{\lambda\alpha}} = \sum_{\mathbf{S}} \frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} c_{\lambda\alpha}^{(S)} \quad (7.54)$$

и

$$\frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} = \sum_{\alpha} \frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}} \frac{\partial x_{\lambda\alpha}}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} = \sum_{\alpha} \frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}} c_{\lambda\alpha}^{(S)}. \quad (7.55)$$

Производная потенциальной энергии по координате симметрии $\frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}}$ зави-

сит только от координат той же симметрии. В самом деле, согласно (5.125) и (5.126)

$$\frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} = \frac{\partial}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} \sum_{\mathbf{S}} V^{(S)} = \frac{\partial V^{(S)}}{\partial z_{\lambda}^{(S)}}, \quad (7.56)$$

где $V^{(S)}$ зависит только от координат типа симметрии S . Для колебаний типа симметрии S мы имеем формулу (7.15), которую мы запишем в виде

$$(x_{\lambda\alpha})_S = c_{\lambda\alpha}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)}, \quad (7.57)$$

где значок S в левой части указывает, что берётся значение координаты $x_{\lambda\alpha}$ при $z_{\lambda}^{(T)} = 0$ ($T \neq S$), т. е. когда все остальные координаты симметрии рода λ , кроме $z_{\lambda}^{(S)}$, не изменяются. Обратное,

$$z_{\lambda}^{(S)} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} (x_{\lambda\alpha})_S. \quad (7.58)$$

Для производных потенциальной энергии мы получим из (7.54), учитывая (7.56),

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}}\right)_S = \frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} c_{\lambda\alpha}^{(S)} \quad (7.59)$$

и

$$\frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}}\right)_S. \quad (7.60)$$

Эти соотношения выражают пропорциональность величин $\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}}\right)_S$ и $\frac{\partial V}{\partial z_{\lambda}^{(S)}}$; согласно (7.59) сами величины $\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}}\right)_S$ относятся как коэффициенты симметрии $c_{\lambda\alpha}^{(S)}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda_1}}\right)_S : \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda_2}}\right)_S : \dots : \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda_{r_\lambda}}}\right)_S = c_{\lambda_1}^{(S)} : c_{\lambda_2}^{(S)} : \dots : c_{\lambda_{r_\lambda}}^{(S)}, \quad (7.61)$$

и любая из производных $\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}}\right)_S$ ($\alpha = 1, 2, \dots, r_\lambda$) может быть выражена через одну из них, например, с номером β :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\alpha}}\right)_S = \frac{c_{\lambda\alpha}^{(S)}}{c_{\lambda\beta}^{(S)}} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\lambda\beta}}\right)_S. \quad (7.62)$$

Формулы (7.57) — (7.60) в сочетании с уравнениями движения (5.11), которые мы запишем в виде

$$\ddot{x}_{\lambda\alpha} = - \sum_{\mu\gamma} A_{\lambda\alpha, \mu\gamma} \frac{\partial V}{\partial x_{\mu\gamma}}, \quad (7.63)$$

где

$$\frac{\partial V}{\partial x_{\mu\gamma}} = \sum_{\nu\beta} K_{\mu\gamma, \nu\beta} x_{\nu\beta}, \quad (7.64)$$

позволяют найти выражения для приведённых коэффициентов.

Мы имеем

$$\ddot{z}_\lambda^{(S)} = \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} (\ddot{x}_{\lambda\alpha})_S = - \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} \sum_{\mu\gamma} A_{\lambda\alpha, \mu\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\mu\gamma}} \right)_S = - \frac{1}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} \sum_{\mu\gamma} A_{\lambda\alpha, \mu\gamma} c_{\mu\gamma}^{(S)} \frac{\partial V}{\partial z_\mu^{(S)}}.$$

Это можно записать в виде

$$\ddot{z}_\lambda^{(S)} = - \sum_{\mu} A_{\lambda\mu}^{(S)} \frac{\partial V}{\partial z_\mu^{(S)}}, \quad (7.65)$$

где

$$A_{\lambda\mu}^{(S)} = \sum_{\gamma} A_{\lambda\alpha, \mu\gamma} \frac{c_{\mu\gamma}^{(S)}}{c_{\lambda\alpha}^{(S)}} \quad (\alpha \text{ любое}), \quad (7.65a)$$

что доказывает (7.50).

Аналогичным образом мы имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial z_\mu^{(S)}} &= \frac{1}{c_{\mu\gamma}^{(S)}} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\mu\gamma}} \right)_S = \frac{1}{c_{\mu\gamma}^{(S)}} \sum_{\nu\beta} K_{\mu\gamma, \nu\beta} (x_{\nu\beta})_S = \\ &= \frac{1}{c_{\mu\gamma}^{(S)}} \sum_{\nu\beta} K_{\mu\gamma, \nu\beta} c_{\nu\beta}^{(S)} z_\nu^{(S)} = \sum_{\nu} K_{\mu\nu}^{(S)} z_\nu^{(S)}, \end{aligned} \quad (7.66)$$

где

$$K_{\mu\nu}^{(S)} = \sum_{\beta} K_{\mu\gamma, \nu\beta} \frac{c_{\nu\beta}^{(S)}}{c_{\mu\gamma}^{(S)}} \quad (\gamma \text{ любое}), \quad (7.67)$$

что доказывает (7.51).

Полученные результаты без труда обобщаются и на случай, когда эквивалентным координатам данного рода соответствует не одна, а несколько координат симметрии того же типа. Для этого случая приведённые коэффициенты кинематического и динамического взаимодействия выражаются формулами

$$A_{\lambda\tau, \mu\omega}^{(S)} = \sum_{\delta} g_{\lambda\delta}^{(S, \tau)} \sum_{\beta} A_{\lambda\delta, \mu\beta} c_{\mu\beta}^{(S, \omega)} \quad (7.68)$$

и

$$K_{\mu\omega, \nu\zeta}^{(S)} = \sum_{\varepsilon} g_{\mu\varepsilon}^{(S, \omega)} \sum_{\gamma} K_{\mu\varepsilon, \nu\gamma} c_{\nu\gamma}^{(S, \zeta)}, \quad (7.69)$$

аналогичными формуле (7.46). Для полных коэффициентов взаимодействия имеем выражение

$$D_{\lambda\tau, \nu\zeta}^{(R)} = \sum_{\mu\omega} A_{\lambda\tau, \mu\omega}^{(S)} K_{\mu\omega, \nu\zeta}^{(S)}, \quad (7.70)$$

представляющее обобщение формулы (7.49).

В качестве примера применения формул (7.49) — (7.51) мы рассмотрим молекулу XY_4 типа метана. В таблице 26, составленной по образцу таблиц 24 и 25, выписаны коэффициенты взаимодействия и коэффициенты симметрии для подобной молекулы. Кинематические

коэффициенты взяты из таблицы 20, динамические коэффициенты — из таблицы 23. Так как имеется всего лишь два рода естественных координат — изменения эквивалентных длин связей $X—Y$ и изменения эквивалентных углов $Y—X—Y$, то достаточно учитывать взаимодействия только двух координат со всеми остальными; в качестве этих координат выбраны q_1 и γ_{12} (рис. 122). Эквивалентным координатам q соответствует одна полностью симметричная координата симметрии типа A_1 и три трижды вырожденные координаты типа F_2 , эквивалентным координатам γ — две дважды вырожденные координаты типа E и три трижды вырожденных типа F_2 (см. табл. 17 и текст на стр. 158). Соответствующие коэффициенты симметрии (ненормированные) выписаны в таблице, причём для вырожденных типов взято по одной координате (EI и F_2III). Приведённые коэффициенты взаимодействия определяются чрезвычайно просто, согласно (7.50) и (7.51). Для типа A_1 достаточно сложить четыре коэффициента взаимодействия (q_1, q_i) ($i = 1, 2, 3, 4$), что даёт взаимодействие ($q^{(A)}, q^{(A)}$), для типа EI нужно из суммы коэффициентов (γ_{12}, γ_{12}) и (γ_{12}, γ_{34}) вычесть сумму коэффициентов (γ_{12}, γ_{13}) и (γ_{12}, γ_{24}), что даёт взаимодействие ($\gamma^{(E)}, \gamma^{(E)}$); наконец, для типа F_2III нужно сложить столбцы для q и столбцы для γ , умноженные на коэффициенты симметрии последней строки, что даёт четыре коэффициента взаимодействия ($q^{(F)}, q^{(F)}$), ($q^{(F)}, \gamma^{(F)}$), ($\gamma^{(F)}, q^{(F)}$) и ($\gamma^{(F)}, \gamma^{(F)}$). В результате мы получаем следующие приведённые коэффициенты.

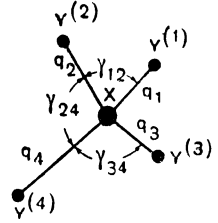


Рис. 122. Молекула типа XY_4 .

	Кинематическое взаимодействие	Динамическое взаимодействие
для типа A	$(q, q) \mid \epsilon_Y \mid$	$\mid k_q + 3h \mid$, (7.71)

для типа E	$(\gamma, \gamma) \mid 3\epsilon_Y \sigma^2 \mid$	$\mid k_\gamma - 2l \mid$, (7.72)
--------------	---------------------------------------------------	------------------------------------

для типа F

	q	γ		q	γ
q	$\epsilon_Y + \frac{4}{3} \epsilon_X$	$-\frac{2\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	(7.73)	q	$k_q - h$
γ	$-\frac{4\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	$2\left(\epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X\right) \sigma^2$		γ	$2a$

Коэффициенты взаимодействия и коэффициенты

Тип коэффициентов	Координаты	Естественные			
		рода q			
		q_1	q_2	q_3	q_4
Коэффициенты кинематического взаимодействия	q_1	$\varepsilon_X + \varepsilon_Y$	$-\frac{1}{3} \varepsilon_X$	$-\frac{1}{3} \varepsilon_X$	$-\frac{1}{3} \varepsilon_X$
	γ_{12}	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon_{X\sigma}$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon_{X\sigma}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon_{X\sigma}$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon_{X\sigma}$
Коэффициенты динамического взаимодействия	q_1	k_q	h	h	h
	γ_{12}	a	a	0	0
Коэффициенты симметрии	типа A	1	1	1	1
	типа EI	0	0	0	0
	типа $FIII$	1	1	-1	-1

Обозначения: $A = A_1$ — полностью симметричные колебания; E — дважды неения длин связей $X-Y$; γ — изменения углов $Y-X-Y$; k_q и k_γ — силовые a — коэффициент взаимодействия связи с прилежащим углом; l — коэффициент

Примечание. Коэффициенты динамического взаимодействия связей равными нулю.

симметрии для молекул типа XY_4

координаты						
рода γ						
γ_{12}	γ_{13}	γ_{14}	γ_{23}	γ_{24}	γ_{34}	
$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma$
$2\left(\epsilon_Y + \frac{4}{3}\epsilon_X\right)\sigma^2$	$-\frac{1}{2}\epsilon_Y\sigma^2$	$-\frac{1}{2}\epsilon_Y\sigma^2$	$-\frac{1}{2}\epsilon_Y\sigma^2$	$-\frac{1}{2}\epsilon_Y\sigma^2$	$-\frac{1}{2}\epsilon_Y\sigma^2$	$-\frac{8}{3}\epsilon_X\sigma^2$
a	a	a	0	0	0	0
k_γ	l	l	l	l	l	0
0	0	0	0	0	0	0
1	-1	0	0	-1	1	1
1	0	0	0	0	0	1

вырожденные колебания; $F = F_2$ — трижды вырожденные колебания; q — непостоянные связей и углов; h — коэффициенты взаимодействия связей; взаимодействия смежных углов.

с противоположными углами и противоположных углов друг с другом положены

Перемножение кинематических и динамических коэффициентов согласно формуле (7.49) приводит к вековым уравнениям:

для типа A

$$\epsilon_Y (k_q + 3h) - \omega^2 = 0, \quad (7.74)$$

для типа E

$$3\epsilon_Y \sigma^2 (k_\gamma - 2l) - \omega^2 = 0, \quad (7.75)$$

для типа F_2

$$\begin{vmatrix} (\epsilon_Y + \frac{4}{3} \epsilon_X (k_q - h)) - \frac{4\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma \cdot a - \omega^2 & (\epsilon_Y + \frac{4}{3} \epsilon_X) a - \frac{2\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma \cdot k_\gamma \\ -\frac{4\sqrt{8}}{3} \epsilon_X (k_q - h) \sigma + 4(\epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X) \sigma^2 \cdot a & -\frac{4\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma \cdot a + 2(\epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X) \sigma^2 \cdot k_\gamma - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (7.76)$$

Вековые уравнения первой степени (7.74) и (7.75) сразу дают частоты симметричного и дважды вырожденного колебания, корни векового уравнения второй степени (7.76) определяют частоты двух трижды вырожденных колебаний. Благодаря учёту свойств симметрии для кинематических и динамических коэффициентов в отдельности громоздкие выкладки полностью устранены, несмотря на то, что молекула имеет девять колебательных степеней свободы.

Мы для простоты брали ненормированные коэффициенты симметрии. Нормирующие множители будут согласно формуле (4.75) равны $\frac{1}{2}$ для типа A и для типа E и $\frac{1}{2}$ (для координат q) и $\frac{1}{\sqrt{2}}$ (для координат γ) для типа F_2 . Для типов A и E они сократятся при составлении приведённых коэффициентов взаимодействия, а для типа F_2 коэффициенты взаимодействия ($q^{(F)}$, $\gamma^{(F)}$) и ($\gamma^{(F)}$, $q^{(F)}$) изменятся и станут одинаковыми и матрицы (7.73) будут симметричными; их недиагональные элементы станут равными $\frac{8}{3} \epsilon_X \sigma$ и $\sqrt{2}$ соответственно. В вековом уравнении (7.76) также изменятся недиагональные элементы, что будет соответствовать, как легко показать, умножению первой строки на $\sqrt{2}$, а первого столбца на $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Учёт дополнительных соотношений между координатами

Как уже указывалось в главе 3 (стр. 93), при решении задачи о колебаниях часто удобно применять координаты, не являющиеся все независимыми, и лишь на последующих стадиях расчёта исключить лишние координаты. Проще всего исключить лишние координаты, когда составлены полные коэффициенты взаимодействия. Пусть между r координатами x_j , описывающими колебательное движение¹⁾,

¹⁾ Приводимые ниже рассуждения справедливы как для естественных координат, так и для координат симметрии.

существует соотношение типа

$$\sum_{j=1}^r b_j x_j = 0. \quad (7.77)$$

Примером может служить соотношение (3.7) между шестью угловыми координатами для тетраэдрической молекулы.

Выразим одну из координат x_j , например x_i , через все остальные. Мы получаем

$$x_i = - \sum_j' \frac{b_j x_j}{b_i}, \quad (7.78)$$

где штрих указывает, что суммирование производится по всем координатам, кроме x_i .

Подстановка выражения (7.78) в уравнения движения (7.8) даёт

$$\begin{aligned} \ddot{x}_i &= - \sum_j D_{ij} x_j = - \sum_j' D_{ij} x_j - D_{ii} x_i = \\ &= - \sum_j' D_{ij} x_j - \sum_j' D_{ii} \frac{b_j}{b_i} x_j = - \sum_j' (D_{ij} - D_{ii} \frac{b_j}{b_i}) x_j. \end{aligned} \quad (7.79)$$

Таким образом,

$$\ddot{x}_i = - \sum_j' D'_{ij} x_j, \quad (7.80)$$

где

$$D'_{ij} = D_{ij} - D_{ii} \frac{b_j}{b_i}. \quad (7.81)$$

Мы имеем систему $r-1$ уравнения (уравнение для \ddot{x}_i будет следствием остальных) с приведёнными коэффициентами D'_{ij} . Формула (7.81) означает, что из элементов каждого столбца таблицы полных коэффициентов D_{ij} вычитаются элементы i -го столбца D_{ii} , умноженные на $\frac{b_j}{b_i}$, и мы получаем следующее общее правило:

Для учёта дополнительных соотношений между координатами в таблице полных коэффициентов из каждого столбца j нужно вычесть столбец i , соответствующий исключаемой координате x_i , умноженный на $\frac{b_j}{b_i}$, и вычеркнуть i -ю строку.

В частном случае, когда соотношение (7.77) сводится просто к

$$x_i + x_j = 0, \quad (7.82)$$

$b_i = b_j = 1$, $b_l = 0$ ($l \neq i$ и j), $\frac{b_j}{b_i} = 1$, $\frac{b_l}{b_i} = 0$, и преобразование сводится к вычитанию из j -го столбца i -го и к вычёркиванию i -й строки.

Лишние координаты можно исключать и для коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия в отдельности.

Соответствующее правило формулируется следующим образом. Для учёта дополнительных соотношений между координатами в таблице кинематических коэффициентов нужно вычеркнуть столбец и строку, соответствующие исключаемой координате x_i , а в таблице динамических коэффициентов нужно из каждого столбца j вычесть столбец i , умноженный на $\frac{b_j}{b_i}$, а затем из каждой строки j вычесть строку i , умноженную также на $\frac{b_j}{b_i}$.

Это правило выводится следующим образом. Прежде всего согласно (7.77) и (5.11) мы имеем

$$\sum_j b_j \ddot{x}_j = - \sum_{jl} b_j A_{jl} \frac{\partial V}{\partial x_l} = - \sum_l \left(\sum_j b_j A_{jl} \right) \frac{\partial V}{\partial x_l} = 0. \quad (7.83)$$

Уравнение (7.83) должно быть справедливо при любых значениях обобщённых сил $-\frac{\partial V}{\partial x_l}$, могущих зависеть от любого числа произвольных параметров¹⁾. Отсюда следует, что

$$\sum_j b_j A_{jl} = 0. \quad (7.84)$$

Таким образом, коэффициенты кинематического взаимодействия подчинены тем же условиям, что и сами координаты.

В силу симметричности коэффициентов A_{jl} (ср., например, (7.2)) соотношение (7.84) можно записать также в виде

$$\sum_j A_{jl} b_l = 0. \quad (7.85)$$

Проверка соотношений (7.84) и (7.85) является, в частности, очень хорошим методом контроля правильности составления таблиц кинематических коэффициентов, который рекомендуется обязательно применять при действительных расчётах.

1) Линейная зависимость обобщённых сил от координат является лишь частным случаем, и уравнение (7.83) не связано с конкретными предположениями о силах.

При перемножении кинематических и динамических коэффициентов, учитывая, что согласно (7.85)

$$A_{ji} = - \sum_l' A_{jl} \frac{b_l}{b_i},$$

получаем

$$\begin{aligned} D_{jm} &= \sum_l A_{jl} K_{lm} = \sum_l' A_{jl} K_{lm} + A_{ji} K_{im} = \\ &= \sum_l' A_{jl} K_{lm} - \sum_l' A_{jl} \frac{b_l}{b_i} K_{im} = \sum_l' A_{jl} K'_{lm}, \end{aligned} \quad (7.86)$$

где

$$K'_{lm} = K_{lm} - \frac{b_l}{b_i} K_{im}. \quad (7.87)$$

Это означает, что из элементов строки l вычитаются элементы строки i , умноженные на $\frac{b_l}{b_i}$. Далее мы находим для уравнений движения, учитывая, что

$$\begin{aligned} x_i &= - \sum_m' x_m \frac{b_m}{b_i}, \\ \ddot{x}_j &= - \sum_m D_{jm} x_m = - \sum_m \sum_l' A_{jl} K'_{lm} x_m = \\ &= - \sum_m' \sum_l' A_{jl} K'_{lm} x_m - \sum_l' A_{ji} K'_{li} x_i = \\ &= - \sum_m' \sum_l' A_{jl} \left(K'_{lm} - K'_{li} \frac{b_m}{b_i} \right) x_m = - \sum_m' \sum_l' A_{jl} K''_{lm} x_m, \end{aligned} \quad (7.88)$$

где

$$K''_{lm} = K'_{lm} - K'_{li} \frac{b_m}{b_i}. \quad (7.89)$$

Это означает, что из столбца m вычитаются элементы столбца i , умноженные на $\frac{b_m}{b_i}$. В результате имеем для динамических коэффициентов

$$\begin{aligned} K''_{lm} &= \left(K_{lm} - \frac{b_l}{b_i} K_{im} \right) - \left(K_{li} - \frac{b_l}{b_i} K_{ii} \right) \frac{b_m}{b_i} = \\ &= \left(K_{lm} - \frac{b_m}{b_i} K_{li} \right) - \left(K_{im} - \frac{b_m}{b_i} K_{ii} \right) \frac{b_l}{b_i}. \end{aligned} \quad (7.89a)$$

Формула (7.89) показывает, что безразлично, вычитать ли сначала строки, а затем столбцы, или, наоборот, сначала вычитать столбцы, а затем строки. Согласно (7.88) при исключении координаты x_i кинематические коэффициенты остаются прежними, и поэтому преобразование таблицы этих коэффициентов сводится просто к вычёркиванию i -й строки и i -го столбца.

Если применять ненормированные коэффициенты симметрии, то матрица приведённых коэффициентов взаимодействия A_{ji} становится уже несимметричной и правило исключения лишних координат принимает несколько более сложную форму. Преобразование столбцов и преобразование строк должны производиться при помощи различных коэффициентов.

Рассмотрим подробнее случай ненормированных коэффициентов симметрии. Соотношение (4.33)

$$x_{\lambda\gamma} = \sum_S c_{\lambda\gamma}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)} \quad (7.90)$$

между естественными координатами $x_{\lambda\gamma}$ и координатами симметрии $z_{\lambda}^{(S)}$ можно переписать в виде

$$x_{\lambda\gamma} = \sum_S a_{\lambda\gamma}^{(S)} N_{\lambda}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)} = \sum_S a_{\lambda\gamma}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)'}, \quad (7.91)$$

где $a_{\lambda\gamma}^{(S)}$ — ненормированные коэффициенты симметрии [ср. (4.73)], $N_{\lambda}^{(S)}$ — нормирующие множители, равные в силу соотношения

$$\sum_{\gamma} (c_{\lambda\gamma}^{(S)})^2 = \sum_{\gamma} (a_{\lambda\gamma}^{(S)} N_{\lambda}^{(S)})^2 = (N_{\lambda}^{(S)})^2 \sum_{\gamma} (a_{\lambda\gamma}^{(S)})^2 = 1 \quad (7.92)$$

[см. (4.75)]

$$N_{\lambda}^{(S)} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{\gamma} (a_{\lambda\gamma}^{(S)})^2}}. \quad (7.93)$$

В (7.91) $z_{\lambda}^{(S)}$ — координаты симметрии без учёта нормировки, равные

$$z_{\lambda}^{(S)'} = N_{\lambda}^{(S)} z_{\lambda}^{(S)}. \quad (7.94)$$

Приведённые коэффициенты взаимодействия будут представлять собой коэффициенты в уравнениях движения типа (7.17) ¹⁾

$$\ddot{z}_{\lambda}' = - \sum_{\mu} D'_{\lambda\mu} z_{\mu}', \quad (7.95)$$

содержащих координаты симметрии без учёта нормировки. В силу (7.94) мы имеем

$$\ddot{z}_{\lambda} = - \sum_{\mu} \frac{1}{N_{\lambda}} D'_{\lambda\mu} N_{\mu} z_{\mu} = - \sum_{\mu} D_{\lambda\mu} z_{\mu}, \quad (7.96)$$

откуда получается соотношение

$$D'_{\lambda\mu} = N_{\lambda} D_{\lambda\mu} \frac{1}{N_{\mu}}. \quad (7.97)$$

В силу симметричности коэффициентов $D_{\lambda\mu}$ ($D_{\lambda\mu} = D_{\mu\lambda}$)

$$D'_{\lambda\mu} = N_{\lambda} D_{\lambda\mu} \frac{1}{N_{\mu}} = N_{\lambda} D_{\mu\lambda} \frac{1}{N_{\mu}} = N_{\lambda} \frac{1}{N_{\mu}} D'_{\mu\lambda} N_{\lambda} \frac{1}{N_{\mu}} = N_{\lambda}^2 D'_{\mu\lambda} \frac{1}{N_{\mu}^2}. \quad (7.98)$$

¹⁾ Мы в дальнейшем опускаем значок (S).

Таким образом,

$$D'_{\lambda\mu} N_\mu^2 = D'_{\mu\lambda} N_\lambda^2. \quad (7.99)$$

Это соотношение может служить для проверки правильности составления ненормированных коэффициентов взаимодействия. Для кинематических и динамических коэффициентов в отдельности легко получаются аналогичные соотношения

$$A'_{\lambda\mu} N_\mu^2 = A'_{\mu\lambda} N_\lambda^2, \quad (7.100)$$

$$K'_{\lambda\mu} N_\mu^2 = K'_{\mu\lambda} N_\lambda^2. \quad (7.101)$$

Разберём теперь случай, когда между ненормированными координатами симметрии z'_λ имеется соотношение типа (7.77)

$$\sum_\lambda b'_\lambda z'_\lambda = 0. \quad (7.102)$$

Тогда для коэффициентов кинематического взаимодействия, стоящих в одном столбце μ , остаётся справедливой формула, аналогичная (7.84),

$$\sum_\lambda b'_\lambda A'_{\lambda\mu} = 0, \quad (7.103)$$

но для коэффициентов $A'_{\lambda\mu}$, стоящих в одной строке λ , получается формула, отличная от (7.85). В самом деле, согласно (7.100) имеем

$$\sum_\lambda b'_\lambda A'_{\lambda\mu} = \sum_\lambda b'_\lambda \frac{1}{N_\mu^2} A'_{\mu\lambda} N_\lambda^2 = \frac{1}{N_\lambda^2} \sum_\mu A'_{\lambda\mu} b'_\mu N_\mu^2 = 0. \quad (7.104)$$

Сокращая на N_λ^2 , мы получаем условие

$$\sum_\mu A'_{\lambda\mu} b''_\mu = 0 \quad (7.105)$$

с коэффициентами b'' , отличными от коэффициентов b' и равными

$$b''_\mu = b'_\mu N_\mu^2. \quad (7.106)$$

Теперь можно легко найти правило исключения лишних координат при ненормированных коэффициентах симметрии. Для этого достаточно заметить, что формула (7.88) для преобразования столбцов матрицы динамических коэффициентов является следствием соотношения (7.77), которому соответствует (7.102), а формула (7.87) для преобразования строк — следствием соотношения (7.85), которое заменяется теперь соотношением (7.105). Поэтому в случае ненормированных коэффициентов симметрии строки матрицы динамических коэффициентов преобразуются при помощи коэффициентов b''_λ в (7.105), т. е.

$$K'_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} - \frac{b''_\mu}{b'_\lambda} K_{\lambda\nu}, \quad (7.107)$$

а столбцы — при помощи коэффициентов b'_λ в (7.102), т. е.

$$K''_{\mu\nu} = K'_{\mu\nu} - \frac{b'_\nu}{b'_\lambda} K'_{\mu\lambda}. \quad (7.108)$$

Искомое правило исключения лишних координат будет формулироваться следующим образом. Для учёта дополнительных соотношений между коорди-

натами при ненормированных коэффициентах симметрии в таблице кинематических коэффициентов нужно вычеркнуть столбец и строку λ , соответствующие исключаемой координате z'_λ , а в таблице динамических коэффициентов нужно из каждого столбца ν вычесть столбец λ , умноженный на $\frac{b'_\nu}{b'_\lambda}$, а затем из каждой строки μ вычесть строку λ , умноженную на $\frac{b''_\mu}{b''_\lambda}$, где

$$b''_\lambda = b'_\lambda N_\lambda^2 \quad \text{и} \quad b''_\mu = b'_\mu N_\mu^2, \quad (7.109)$$

а N_λ и N_μ — нормирующие множители (определяемые по формуле (7.93)).

В качестве примера составления вековых уравнений с учётом дополнительных условий мы рассмотрим тетраэдрическую молекулу типа XY_3Z (рис. 123). За координаты мы выбираем изменения q_1, q_2, q_3 и Q длин связей $X—Y$ и $X—Z$, изменения $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ углов $Y—X—Y$ и изменения $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ углов $Y—X—Z$. Всего имеем десять координат. Угловые координаты связаны одним соотношением

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0, \quad (7.110)$$

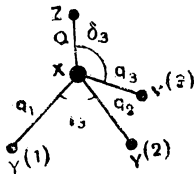


Рис. 123. Молекула типа XY_3Z .

получаемся из (3.7), полагая $\gamma_{12} = \gamma_3, \gamma_{13} = \gamma_2, \gamma_{23} = \gamma_1$ и $\gamma_{14} = \delta_1, \gamma_{24} = \delta_2, \gamma_{34} = \delta_3$. Число независимых координат равно, таким образом, девяти, как и должно быть для пятиатомной молекулы.

В таблице 27 приведены коэффициенты взаимодействия и коэффициенты симметрии для рассматриваемой молекулы. Мы имеем четыре рода эквивалентных координат; достаточно выписать взаимодействие одной координаты каждого рода со всеми координатами: в качестве этих координат выбраны Q, q_1, γ_1 и δ_1 . Кинематические коэффициенты взяты из таблицы 20, динамические коэффициенты — из таблицы 23. Коэффициенты симметрии взяты согласно таблице 13. Координата Q является полностью симметричной, т. е. $Q = Q^{(A)}$; координата q, γ, δ соответствует одна полностью симметричная координата типа A и две дважды вырожденные координаты типа E . Всего мы имеем четыре полностью симметричные координаты $Q^{(A)}, q^{(A)}, \gamma^{(A)}, \delta^{(A)}$ и по три дважды вырожденные координаты типов E_I и E_{II} : $q^{(E_I)}, \gamma^{(E_I)}, \delta^{(E_I)}$ и $q^{(E_{II})}, \gamma^{(E_{II})}, \delta^{(E_{II})}$; коэффициенты симметрии выписаны для типов A и E_{II} . Составление приведённых коэффициентов для типа A сводится к сложению столбцов для трёх эквивалентных координат каждого рода q, γ, δ , а для типа E — к вычитанию из столбца для первой координаты каждого рода полусуммы столбцов для второй и третьей координат того же рода. Нормирующий коэффициент для типа A $\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ существует лишь при определении

взаимодействия координаты Q с координатами q , γ и δ ; для типа E нормировку вообще учитывать не надо¹⁾.

Мы получаем следующие приведённые коэффициенты взаимодействия для типов A и E :

Кинематическое взаимодействие

	$Q^{(A)}$	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$	$\delta^{(A)}$
$Q^{(A)}$	$\epsilon_Z + \epsilon_X$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \epsilon_X$	$\sqrt{\frac{8}{3}} \epsilon_X \sigma_Y$	$-\sqrt{\frac{8}{3}} \epsilon_X \sigma_Y$
$q^{(A)}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \epsilon_X$	$\epsilon_Y + \frac{1}{3} \epsilon_X$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$
$\gamma^{(A)}$	$\sqrt{\frac{8}{3}} \epsilon_X \sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$(\epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X) \sigma_Y^2$	$-(\epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X) \sigma_Y^2$
$\delta^{(A)}$	$-\sqrt{\frac{8}{3}} \epsilon_X \sigma_Y$	$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$-(\epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X) \sigma_Y^2$	$(\epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X) \sigma_Y^2$

(7.111)

	$q^{(E)}$	$\gamma^{(E)}$	$\delta^{(E)}$
$q^{(E)}$	$\epsilon_Y + \frac{4}{3} \epsilon_X$	$\frac{2\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$-\sqrt{2} \epsilon_X \sigma_Y - \frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon_X \sigma_Z$
$\gamma^{(E)}$	$\frac{2\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$(\frac{5}{2} \epsilon_Y + \frac{8}{3} \epsilon_X) \sigma_Y^2$	$\frac{1}{2} \epsilon_Y \sigma_Y^2 +$ $+\epsilon_X (-\frac{2}{3} \sigma_Y^2 - 2\sigma_Y \sigma_Z)$
$\delta^{(E)}$	$-\sqrt{2} \epsilon_X \sigma_Y -$ $-\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon_X \sigma_Z$	$\frac{1}{2} \epsilon_Y \sigma_Y^2 +$ $+\epsilon_X (-\frac{2}{3} \sigma_Y^2 + 2\sigma_Y \sigma_Z)$	$\frac{3}{2} \epsilon_Z^2 \sigma_Z^2 + \epsilon_Y \sigma_Y^2 +$ $+\epsilon_X (\frac{1}{6} \sigma_Y^2 + \frac{3}{2} \sigma_Z^2 + \sigma_Y \sigma_Z)$

(7.112)

¹⁾ Для этого случая нормирующий коэффициент равен $\sqrt{\frac{2}{3}}$ (так как $1^2 + (-\frac{1}{2})^2 + (-\frac{1}{2})^2 = \frac{3}{2} = \frac{1}{N^2}$) и при составлении приведённых коэффициентов просто сокращается.

Таблица 27
Коэффициенты взаимодействия и коэффициенты симметрии для молекулы типа XU_3Z

Тип коэффициентов	Координаты	Естественные координаты					
		рода q			рода γ		
		q_1	q_2	q_3	γ_1	γ_2	γ_3
	Q	q_1	q_2	q_3	γ_1	γ_2	γ_3
Коэффициенты кинематического взаимодействия	Q	$-\frac{1}{3}\epsilon_X$	$-\frac{1}{3}\epsilon_X$	$-\frac{1}{3}\epsilon_X$	$\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$
	q_1	$\epsilon_Y + \epsilon_X$	$-\frac{1}{3}\epsilon_X$	$-\frac{1}{3}\epsilon_X$	$\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$
	γ_1	$\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$2\left(\epsilon_Y + \frac{4}{3}\epsilon_X\right)\sigma_Y$	$2\left(\epsilon_Y + \frac{4}{3}\epsilon_X\right)\sigma_Y$	$-\frac{1}{2}\epsilon_Y\sigma_Y$
	δ_1	$-\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon_X\sigma_Y$	$\frac{\sqrt{2}}{3}\epsilon_X(\sigma_Y + \sigma_Z)$	$\frac{\sqrt{2}}{3}\epsilon_X(\sigma_Y + \sigma_Z)$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\epsilon_X(\sigma_Y + \sigma_Z)$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\epsilon_X(\sigma_Y + \sigma_Z)$	$-\frac{1}{2}\epsilon_Y\sigma_Y - \frac{2}{3}\epsilon_X\sigma_Y(\sigma_Y - \sigma_Z)$
Коэффициенты динамического взаимодействия	Q	k_Q	H	H	H	B	B
	q_1	H	k_q	h	h	b_γ	a_γ
	γ_1	B	b_γ	a_γ	a_γ	k_γ	l_γ
	δ_1	A	a_δ	b_δ	b_δ	0	l_δ
Коэффициенты симметрии	типа A_1	1	1	1	1	1	1
	типа E_{II}	0	1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$

Продолжение

Тип коэффициентов	Естественные координаты			
	рода γ	рода δ		
	γ_3	δ_1	δ_3	
Q	$\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	
q_1	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon_X \sigma_Z$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon_X (\sigma_Y + \sigma_Z)$	
γ_1	$-\frac{1}{2} \epsilon_Y \sigma_Y^2$	$-\frac{4}{3} \epsilon_X (\sigma_Y^2 + \sigma_Y \sigma_Z)$	$-\frac{1}{2} \epsilon_Y \sigma_Y^2 - \frac{2}{3} \epsilon_X \sigma_Y (\sigma_Y - \sigma_Z)$	
δ_1	$-\frac{1}{2} \epsilon_Y \sigma_Y^2 - \frac{2}{3} \epsilon_X \sigma_Y (\sigma_Y - \sigma_Z)$	$\epsilon_X \left(\sigma_Y^2 + \sigma_Z^2 + \frac{2}{3} \sigma_Y \sigma_Z \right) + \epsilon_Y \sigma_Y^2 + \epsilon_Z \sigma_Z^2$	$-\frac{1}{2} \epsilon_Y \sigma_Y^2 - \epsilon_X \left(\frac{1}{2} \sigma_Z^2 + \frac{1}{3} \sigma_Y \sigma_Z - \frac{5}{6} \sigma_Y^2 \right) - \epsilon_X \left(\frac{1}{2} \sigma_Z^2 + \frac{1}{3} \sigma_Y \sigma_Z - \frac{5}{6} \sigma_Y^2 \right)$	
Q	B	A	A	
q_1	a_1	a_δ	b_δ	
γ_1	l_1	o	$l_{\gamma\delta}$	
δ_1	$l_{\gamma\delta}$	k_δ	l_δ	
Коэффициенты динического взаимодействия	типа A_1	1	1	
Коэффициенты симметрии	типа E_{II}	1	1	
			$-\frac{1}{2}$	

Обозначения: A_1 — полностью симметричные колебания; E — дважды вырожденные колебания; Q — изменение длины связей $X-Z$; q — изменения для связей $X-Y$; γ — изменения углов $Y-X-Z$; δ — изменения углов $Y-X-Z$; k_Q, k_q, k_γ и k_δ — коэффициенты взаимодействия связей с прилежащими углами; B, b_1, b_δ — коэффициенты взаимодействия связей с противолежащими углами; $l_1, l_\gamma, l_\delta, l_{\gamma\delta}$ — коэффициенты взаимодействия смежных углов; o — коэффициент взаимодействия противолежащих углов.

Динамическое взаимодействие

	$Q^{(A)}$	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$	$\delta^{(A)}$
$Q^{(A)}$	k_Q	$\sqrt{3}H$	$\sqrt{3}B$	$\sqrt{3}A$
$q^{(A)}$	$\sqrt{3}H$	$k_q + 2h$	$2a_\gamma + b_\gamma$	$a_\delta + 2b_\delta$
$\gamma^{(A)}$	$\sqrt{3}B$	$2a_\gamma + b_\gamma$	$k_\gamma + 2l_\gamma$	$2l_{\gamma\delta} + o$
$\delta^{(A)}$	$\sqrt{3}A$	$a_\delta + 2b_\delta$	$2l_{\gamma\delta} + o$	$k_\delta + 2l_\delta$

(7.111a)

	$q^{(E)}$	$\gamma^{(E)}$	$\delta^{(E)}$
$q^{(E)}$	$k_q - h$	$b_\gamma - a_\gamma$	$a_\delta - b_\delta$
$\gamma^{(E)}$	$b_\gamma - a_\gamma$	$k_\gamma - l_\gamma$	$-(l_{\gamma\delta} - o)$
$\delta^{(E)}$	$a_\delta - b_\delta$	$-(l_{\gamma\delta} - o)$	$k_\delta - l_\delta$

(7.112a)

Из дополнительного условия (7.90) для естественных угловых координат вытекает и дополнительное условие для угловых координат симметрии. Легко, однако, видеть, что для вырожденных координат типа EII условие (7.110) не налагает никаких ограничений.

В самом деле, согласно таблице 27 мы имеем

$$\gamma_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma^{(EII)},$$

$$\gamma_2 = \gamma_3 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \gamma^{(EII)},$$

что даёт

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = 0,$$

и

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \delta^{(EII)}, \quad \delta_2 = \delta_3 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \delta^{(EII)},$$

что даёт $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0$, следовательно, условие (7.110) выполняется¹⁾. Наоборот, для полностью симметричных колебаний мы имеем $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \gamma^{(A)}$, $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta^{(A)}$ и в силу (7.110)

$$\gamma^{(A)} + \delta^{(A)} = 0. \quad (7.113)$$

Таким образом, мы имеем четыре координаты симметрии $q^{(A)}$, $Q^{(A)}$, $\gamma^{(A)}$ и $\delta^{(A)}$, связанные условием (7.113) и соответствующие трём колебательным степеням свободы.

Отметим, что условия

$$A_{\gamma x}^{(A)} + A_{\delta x}^{(A)} = 0 \quad (7.114)$$

и

$$A_{x\gamma}^{(A)} + A_{x\delta}^{(A)} = 0, \quad (7.115)$$

вытекающие из (7.113) [см. (7.77), (7.84)] и (7.85), действительно выполняются. Они в данном случае сводятся к тому, что строки γ и δ и столбцы γ и δ отличаются лишь знаком. Для исходных кинематических коэффициентов таблицы 27 выполняется условие

$$A_{x\gamma_1} + A_{x\gamma_2} + A_{x\gamma_3} + A_{x\delta_1} + A_{x\delta_2} + A_{x\delta_3} = 0, \quad (7.116)$$

вытекающее из (7.110).

Учёт условий (7.113) может быть произведён по правилу (7.81) после перемножения кинематических и динамических коэффициентов (7.111). Если исключать координату $\delta^{(A)}$, то преобразование сводится к вычитанию из столбца γ столбца δ и к вычёркиванию строки δ . Мы произведём, однако, исключение координаты $\delta^{(A)}$ для кинематических и динамических коэффициентов в отдельности, согласно правилу, сформулированному выше (стр. 256). Для этого в таблице кинематических коэффициентов мы вычёркиваем последний столбец и последнюю строку, а в таблице динамических коэффициентов сначала вычитаем из столбца γ столбец δ , а затем из строки γ строку δ . В результате мы получаем вместо (7.111) следующие коэффициенты для типа А:

¹⁾ Равенства $\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = 0$ и $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 = 0$ для типа Е являются частными случаями общего свойства (4.77) непольностью симметричных колебаний.

Кинематическое взаимодействие

	$Q^{(A)}$	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$
$Q^{(A)}$	$\varepsilon_Z + \varepsilon_X$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon_X$	$\sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon_X \sigma_Y$
$q^{(A)}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} \varepsilon_X$	$\varepsilon_Y + \frac{1}{3} \varepsilon_X$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon_X \sigma_Y$
$\gamma^{(A)}$	$\sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon_X \sigma_Y$	$-\frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon_X \sigma_Y$	$\left(\varepsilon_Y + \frac{8}{3} \varepsilon_X\right) \sigma_Y^2$

Динамическое взаимодействие

	$Q^{(A)}$	$q^{(A)}$	$\gamma^{(A)}$
$Q^{(A)}$	k_Q	$\sqrt{3} H$	$\sqrt{3} (B - A)$
$q^{(A)}$	$\sqrt{3} H$	$k_q + 2h$	$(2a_\gamma + b_\gamma) -$ $-(a_\delta + 2b_\delta)$
$\gamma^{(A)}$	$\sqrt{3} (B - A)$	$(2a_\gamma + b_\gamma) -$ $-(a_\delta + 2b_\delta)$	$k_\gamma + k_\delta + 2l_\gamma +$ $+ 2l_\delta - 4l_\delta - 2o$

(7.117)

Перемножение кинематических и динамических коэффициентов (7.117) для типа *A* и (7.112) для типа *E* приводит к двум вековым уравнениям третьей степени — каждое для определения трёх частот полностью симметричных колебаний и трёх частот дважды вырожденных колебаний. Мы выпишем эти уравнения для частного случая молекулы CH_3D , который будет рассмотрен в главе 10 (см. стр. 347). Соответственно мы получаем, учитывая, что длины связей и силовые постоянные дейтерозамещённого метана практически совпадают с соответствующими величинами для самого метана (см. следующий раздел),

$$\varepsilon_X = \varepsilon_C = \frac{m_H}{m_C} = \varepsilon, \quad \varepsilon_Y = \varepsilon_H = \frac{m_H}{m_H} = 1, \quad \varepsilon_Z = \varepsilon_D = \frac{m_H}{m_D},$$

$$\sigma_Y = \sigma_Z = \frac{\sigma_H}{\sigma_D} = \frac{\sigma_H}{\sigma_H} = 1 \quad (7.118)$$

и

$$k_Q = k_q, \quad H = h, \quad A = a_\gamma = a_\delta = a, \quad B = b_\gamma = b_\delta = 0, \\ k_\gamma = k_\delta = k_a, \quad l_\gamma = l_\delta = l, \quad o = 0, \quad (7.119)$$

где k_q , h , a , k_a и l — силовые постоянные молекулы метана.

Кинематические и динамические коэффициенты будут:

Кинематическое взаимодействие				Динамическое взаимодействие				
	Q	q	α		Q	q	α	
Для типа А	Q	$\epsilon_D + \epsilon$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\epsilon$	$\sqrt{\frac{8}{3}}\epsilon$	Q	k_q	$\sqrt{3}h$	$-\sqrt{3}a$
	q	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\epsilon$	$1 + \frac{1}{3}\epsilon$	$-\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon$	q	$\sqrt{3}h$	$k_q + 2h$	a
	α	$\sqrt{\frac{8}{3}}\epsilon$	$-\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon$	$1 + \frac{8}{3}\epsilon$	α	$-\sqrt{3}a$	a	$2k_\alpha$

(7.120)

Кинематическое взаимодействие				Динамическое взаимодействие				
	q	α	α'		q	α	α'	
Для типа Е	q	$1 + \frac{4}{3}\epsilon$	$\frac{2\sqrt{8}}{3}\epsilon$	$-\frac{2\sqrt{8}}{3}\epsilon$	q	$k_q - h$	$-a$	a
	α	$\frac{2\sqrt{8}}{3}\epsilon$	$\frac{5}{2} + \frac{8}{3}\epsilon$	$\frac{1}{2} - \frac{8}{3}\epsilon$	α	$-a$	$k_\alpha - l$	$-l$
	α'	$-\frac{2\sqrt{8}}{3}\epsilon$	$\frac{1}{2} - \frac{8}{3}\epsilon$	$1 + \frac{3}{2}\epsilon_D + \frac{8}{3}\epsilon$	α'	a	$-l$	$k_\alpha - l$

(7.121)

где α означает изменение углов Н—С—Н, а α' — изменение углов Н—С—D.

Перемножение кинематических и динамических коэффициентов приводит к следующим вековым уравнениям,

Для типа А

$$\begin{aligned}
 & (\varepsilon_D + \varepsilon) k_q - \varepsilon h - \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon a - \omega \varepsilon \\
 & - \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon k_q + \sqrt{\frac{8}{3}} \left(1 + \frac{1}{3} \varepsilon\right) h + \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon a \\
 & \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon k_q - \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon h - \sqrt{\frac{8}{3}} \left(1 + \frac{8}{3} \varepsilon\right) a \\
 & \sqrt{\frac{8}{3}} (\varepsilon_D + \varepsilon) h - \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon (\varepsilon_q + 2h) + \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon a \\
 & - \varepsilon h + \left(1 + \frac{1}{3} \varepsilon\right) (k_q + 2h) - \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon a - \omega \varepsilon \\
 & \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon h - \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon (\varepsilon_q + 2h) + \left(1 + \frac{8}{3} \varepsilon\right) a \\
 & - \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon a - \frac{1}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon \omega + 2 \sqrt{\frac{8}{3}} \varepsilon k_\alpha \\
 & - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon k_\alpha \\
 & = 0, \quad (7.122)
 \end{aligned}$$

Для типа В

$$\begin{aligned}
 & \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) (k_q - h) - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon a - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon a - \omega \varepsilon \\
 & \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon (k_q - h) - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) a + \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) a \\
 & \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon (k_q - h) - \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) a + \left(1 + \frac{3}{2} \varepsilon_D + \frac{8}{3} \varepsilon\right) a \\
 & - \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a + \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon (k_\alpha - l) + \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon \\
 & - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon a + \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) (k_\alpha - l) - \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) l - \omega \varepsilon \\
 & - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon a + \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) (k_\alpha - l) - \left(1 + \frac{3}{2} \varepsilon_D + \frac{8}{3} \varepsilon\right) l \\
 & \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon l - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon (k_\alpha - l) \\
 & \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon a - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) l + \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) (k_\alpha - l) \\
 & - \frac{2}{\sqrt{\frac{8}{3}}} \varepsilon a - \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) l + \left(1 + \frac{3}{2} \varepsilon_D + \frac{8}{3} \varepsilon\right) (k_\alpha - l) - \omega \varepsilon \\
 & = 0, \quad (7.123)
 \end{aligned}$$

Составление и свойства вековых уравнений для изотопических молекул

Составление векового уравнения для молекулы, получающейся путём замены части атомов исходной молекулы атомами соответствующих изотопов, характеризуется рядом особенностей, сильно упрощающих задачу. Динамические коэффициенты K_{ij} для изотопических молекул одинаковы, так как электронные оболочки практически не изменяются при замене ядра одной массы ядром другой массы при том же заряде ядра. В кинематических коэффициентах A_{ik} нужно лишь изменить значения масс (т. е. значения величин ϵ в коэффициентах таблиц 19—22) и притом только для некоторых взаимодействий. Например, для всех дейтерозамещённых парафиновых углеводородов изменяются лишь коэффициенты A_{ik} , отмеченные звёздочкой (*) в таблице 21, так как лишь эти коэффициенты зависят от масс замещающих атомов.

В результате составления изменённого векового уравнения сводится к тому, что вместо формулы (7.1)

$$D_{ij} = \sum_k A_{ik} K_{kj} \quad (7.124)$$

применяется формула

$$D'_{ij} = \sum_k A'_{ik} K_{kj}, \quad (7.125)$$

где величины K_{ij} прежние, и лишь некоторые из величин A_{ik} отличаются от величин A'_{ik} .

Соотношения (7.124) и (7.125) позволяют установить определённую связь между частотами изотопических молекул. Если вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & D_{13} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & D_{23} & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & D_{n3} & \dots & D_{nn} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (7.126)$$

написать в раскрытом виде, то его свободный член равен, с одной стороны, определителю, составленному из коэффициентов D_{ij} , а с другой стороны — произведению всех корней уравнения. Таким образом,

$$\omega_1^2 \omega_2^2 \dots \omega_n^2 = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} \end{vmatrix}. \quad (7.127)$$

В силу того, что матрица D_{ij} согласно (7.124) является произведением матриц A_{ij} и K_{ij} , её определитель является произведением определителей этих матриц, т. е.

$$\begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & \dots \\ D_{21} & D_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & \dots \\ K_{21} & K_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (7.128)$$

Следовательно,

$$\omega_1^2 \omega_2^2 \dots \omega_n^2 = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & \dots \\ K_{21} & K_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (7.129)$$

Совершенно аналогично для замещённой молекулы

$$\omega_1'^2 \omega_2'^2 \dots \omega_n'^2 = \begin{vmatrix} A'_{11} & A'_{12} & \dots \\ A'_{21} & A'_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & \dots \\ K_{21} & K_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (7.130)$$

Деление (7.130) на (7.129) даёт соотношение

$$\frac{\omega_1'^2 \omega_2'^2 \dots \omega_n'^2}{\omega_1^2 \omega_2^2 \dots \omega_n^2} = \frac{\begin{vmatrix} A'_{11} & A'_{12} & \dots \\ A'_{21} & A'_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}}, \quad (7.131)$$

правая часть которого легко вычисляется¹⁾.

Выполнение этого соотношения является хорошей проверкой правильности интерпретации частот двух изотопических молекул. Соотношение (7.131) может также служить для определения одной из частот, если все остальные $2n - 1$ частот известны.

Для молекул, обладающих симметрией, должны выполняться соотношения вида (7.131) для колебаний каждого типа симметрии в отдельности. Разумеется, это относится к тому случаю, когда симметрия обеих сравниваемых молекул одинакова (например, к случаю молекул CH_4 и CD_4). Когда симметрия их различна (например, в случае молекул CH_4 и CH_2D_2), нужно применять общее соотношение (7.131).

¹⁾ Данное соотношение было получено Редлихом более сложным путём.

ГЛАВА 8

РЕШЕНИЕ ВЕКОВЫХ УРАВНЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМЫ КОЛЕБАНИЙ

Решение задач первого типа—определение постоянных потенциальной энергии по известным частотам колебаний, как уже отмечалось выше, практически возможно лишь для простейших молекул. В вековых уравнениях элементы определителя представляют собой линейные функции постоянных потенциальной энергии, являющихся неизвестными. Корни векового уравнения — квадраты частот колебаний— в этом случае известны. Задача сводится к нахождению таких значений постоянных потенциальной энергии, при которых вековое уравнение имеет заданные корни. Для решения подобных задач могут быть применены различные приёмы в зависимости от того, для каких классов схожих молекул решается задача и какая требуется точность в определении постоянных. Методы решения задач первого типа будут рассмотрены более подробно в главе 9.

При решении задач второго типа — определений частот колебаний, исходя из уже известных значений силовых постоянных, — приходится определять корни вековых уравнений, заданных в численном виде, причём для более сложных молекул могут получаться вековые уравнения очень высоких степеней, порядка нескольких десятков. Численное решение вековых уравнений высоких степеней может быть произведено при помощи рационально разработанных общих методов, учитывающих специфические особенности задачи о колебаниях молекул. Мы рассмотрим эти методы, позволяющие сильно упростить расчёт частот колебаний.

Упрощение векового уравнения путём преобразования координат

Применение рациональных методов численного решения вековых уравнений должно обеспечить определение корней этих уравнений с нужной точностью путём возможно простых вычислений. Раскрытие соответствующих вековых определителей даже по упрощённым методам, например по методу Крылова¹⁾, не только является весьма

¹⁾ А. Н. Крылов, Изв. Акад. Наук, № 4 (1934).

трудоёмкой задачей, но и приводит к потере наглядности решения задачи, которая является чрезвычайно существенной. Ряд следствий получается уже из вида таблицы коэффициентов полного взаимодействия. Весьма большую роль играет приближённый учёт недиагональных элементов, характеризующих взаимодействие различных координат. С точки зрения преобразования векового уравнения, заданного в виде определителя

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & D_{13} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & D_{23} & \dots & D_{2n} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} - \omega^2 & \dots & D_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & D_{n3} & \dots & D_{nn} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (8.1)$$

нахождение его n корней сводится к переходу от этой общей формы к диагональной форме

$$\begin{vmatrix} D'_{11} - \omega^2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & D'_{22} - \omega^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & D'_{33} - \omega^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & D'_{nn} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (8.2)$$

где

$$D'_{11} = \omega_1^2, \quad D'_{22} = \omega_2^2, \quad \dots, \quad D'_{nn} = \omega_n^2 \quad (8.3)$$

есть искомые квадраты частот колебаний. Этот переход соответствует переходу от естественных координат [или координат симметрии, если уравнение (8.1) относится уже к колебаниям определённого типа симметрии] x_j , взаимодействия которых даются коэффициентами D_{ij} , к нормальным координатам Q_i , не взаимодействующим друг с другом. Переход к диагональной форме определителя (8.2) (его диагонализация) может быть произведён постепенно, путём введения промежуточных координат, являющихся такими линейными комбинациями исходных координат, что часть взаимодействий — часть недиагональных элементов — обращается в нуль или становится малой. Производя последовательно ряд подобных операций, каждая из которых является достаточно простой, мы добиваемся приближённого равенства нулю всех недиагональных взаимодействий. Для молекул, обладающих симметрией, такими промежуточными координатами при переходе от естественных координат к нормальным являются координаты симметрии (см., например, схему на стр. 197). В этих координатах автоматически обращаются в нуль взаимодействия координат различных типов симметрии R и S , т. е. элементы $D_{\alpha\beta}$ определителя (8.1), соответствующие координатам различной симметрии $z_\alpha^{(R)}$ и $z_\beta^{(S)}$ ($R \neq S$).

Так как в этом случае заранее известно, что $D_{\alpha\beta} = 0$ при $R \neq S$, то преобразование определителя сводится к составлению приведённых коэффициентов взаимодействия по формулам (7.18). В ряде случаев в качестве промежуточных координат целесообразно брать координаты, учитывающие приближённую симметрию, например, для отдельных групп CH_3 , CH_2 и т. д., которые в молекуле обладают симметрией только приближённо. Вводя координаты, являющиеся координатами симметрии для этих групп, можно значительно упростить вековое уравнение. Учёт приближённой симметрии будет более подробно рассмотрен в главе 13 (стр. 441). В самом общем случае можно добиться исчезновения любого заданного взаимодействия $D_{\alpha\beta}$ координат x_α и x_β , введя вместо них новые координаты x'_α и x'_β , являющиеся соответствующим образом подобранными линейными комбинациями двух старых координат.

Преобразование векового уравнения при введении промежуточных координат сводится к сложению его строк и столбцов, умноженных на некоторые коэффициенты, и можно сформулировать общие правила выполнения подобных операций. Мы рассмотрим подробнее простейший случай преобразования двух координат.

Пусть вместо координат x_1 и x_2 вводятся новые координаты

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2, \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2. \end{aligned} \right\} \quad (8.4)$$

Предполагая преобразование ортогональным и нормированным, получим выражения старых координат через новые по формулам

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= a_{11}x'_1 + a_{21}x'_2, \\ x_2 &= a_{12}x'_1 + a_{22}x'_2. \end{aligned} \right\} \quad (8.4a)$$

Вековое уравнение (8.1) при этом преобразуется по следующему правилу: сперва складываются первые два столбца D_{i1} и D_{i2} таблицы коэффициентов взаимодействия по закону (8.4), т. е. образуются новые элементы

$$\left. \begin{aligned} D'_{i1} &= a_{11}D_{i1} + a_{12}D_{i2}, \\ D'_{i2} &= a_{21}D_{i1} + a_{22}D_{i2}, \end{aligned} \right\} \quad (8.5)$$

а затем такой же операции подвергаются первые две строки D_{1k} и D_{2k} :

$$\left. \begin{aligned} D''_{1k} &= a_{11}D'_{1k} + a_{12}D'_{2k}, \\ D''_{2k} &= a_{21}D'_{1k} + a_{22}D'_{2k}. \end{aligned} \right\} \quad (8.6)$$

В самом деле, вековое уравнение (8.1) соответствует уравнениям движения

$$\ddot{x}_i = - \sum_{k=1}^n D_{ik} x_k = - D_{i1} x_1 - D_{i2} x_2 - \sum_{k=3}^n D_{ik} x_k. \quad (8.7)$$

Заменяя согласно (8.4а) в правой части x_1 и x_2 через x'_1 и x'_2 , получаем ($x'_k = x_k$ при $k > 2$)

$$\begin{aligned} \ddot{x}_i &= -D_{i1}(a_{11}x'_1 + a_{21}x'_2) - D_{i2}(a_{12}x'_1 + a_{22}x'_2) - \sum_{k=3}^n D_{ik}x'_k = \\ &= -(D_{i1}a_{11} + D_{i2}a_{12})x'_1 - (D_{i1}a_{21} + D_{i2}a_{22})x'_2 - \sum_{k=3}^n D_{ik}x'_k = \\ &= -D'_{i1}x'_1 - D'_{i2}x'_2 - \sum_{k=3}^n D_{ik}x'_k = -\sum_{k=1}^n D'_{ik}x'_k, \end{aligned} \quad (8.8)$$

что даёт закон сложения столбцов (8.5). Производя теперь преобразование (8.4), мы находим ($\ddot{x}'_i = -\sum_k D'_{ik}x'_k$ при $i > 2$)

$$\left. \begin{aligned} \ddot{x}'_1 &= a_{11}\ddot{x}_1 + a_{12}\ddot{x}_2 = -a_{11}\sum_{k=1}^n D'_{1k}x'_k - a_{12}\sum_{k=1}^n D'_{2k}x'_k = \\ &= -\sum_{k=1}^n (a_{11}D'_{1k} + a_{12}D'_{2k})x'_k = -\sum_{k=1}^n D''_{1k}x'_k, \\ \ddot{x}'_2 &= a_{21}\ddot{x}_1 + a_{22}\ddot{x}_2 = -\sum_{k=1}^n (a_{21}D'_{1k} + a_{22}D'_{2k})x'_k = -\sum_{k=1}^n D''_{2k}x'_k, \end{aligned} \right\} \quad (8.9)$$

что даёт закон сложения строк (8.6). Преобразованным уравнениям движения соответствует вековое уравнение с преобразованными коэффициентами взаимодействия D''_{ik} .

С точки зрения преобразования матриц мы имеем преобразование подобия

$$ADA^{-1} \quad (8.10)$$

для матриц

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & \dots \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (8.11)$$

при помощи матрицы

$$A = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \dots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \dots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \quad (8.12)$$

для которой обратная матрица A^{-1} имеет вид (в силу ортогональности преобразования)

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{21} & A_{31} & \dots \\ A_{12} & A_{22} & A_{32} & \dots \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (8.13)$$

Перемножение матриц (8.12), (8.11) и (8.13) даёт те же правила преобразования (8.5) и (8.6).

Очевидно, что изложенные результаты могут быть обобщены и на случай преобразования любого числа переменных. При ортогональном преобразовании координат

$$x'_i = \sum_k a_{ik} x_k \tag{8.14}$$

преобразованная матрица взаимодействия D''_{ij} получается путём сложения столбцов, умноженных на коэффициенты a и последующего сложения строк, умноженных на те же коэффициенты, т. е. согласно формулам

$$D'_{ik} = \sum_j a_{kj} D_{ij} \tag{8.15}$$

и

$$D''_{lk} = \sum_j a_{lj} D_{jk} \tag{8.16}$$

Отметим, что порядок преобразования столбцов и строк безразличен; можно сперва складывать строки, а затем столбцы.

В качестве примера рассмотрим преобразование

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2), \\ x'_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2). \end{aligned} \right\} \tag{8.17}$$

В таблице коэффициентов взаимодействия

$$\begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & D_{14} \dots \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & D_{24} \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & D_{34} \dots \\ D_{41} & D_{42} & D_{43} & D_{44} \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \tag{8.18}$$

мы сперва преобразуем согласно (8.5) столбцы, следовательно, складываем первый и второй столбцы, умноженные на $\frac{1}{\sqrt{2}}$, что даёт новый первый столбец, и затем вычитаем их для получения нового второго столбца. В результате получаем

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{11} + D_{12}) & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{11} - D_{12}) & D_{13} & D_{14} \dots \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{21} + D_{22}) & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{21} - D_{22}) & D_{23} & D_{24} \dots \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{31} + D_{32}) & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{31} - D_{32}) & D_{33} & D_{34} \dots \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{41} + D_{42}) & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{41} - D_{42}) & D_{43} & D_{44} \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \tag{8.19}$$

Аналогичное преобразование строк согласно (8.6) даёт окончательно

$$\begin{vmatrix} D'_{11} & D'_{12} & D'_{13} & D'_{14} \cdots \\ D'_{21} & D'_{22} & D'_{23} & D'_{24} \cdots \\ D'_{31} & D'_{32} & D'_{33} & D'_{34} \cdots \\ D'_{41} & D'_{42} & D'_{43} & D'_{44} \cdots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} [(D_{11} + D_{12}) + (D_{21} + D_{22})] & \frac{1}{2} [(D_{11} - D_{12}) + (D_{21} - D_{22})] & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{13} + D_{23}) \cdots \\ \frac{1}{2} [(D_{11} + D_{12}) - (D_{21} + D_{22})] & \frac{1}{2} [(D_{11} - D_{12}) - (D_{21} - D_{22})] & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{13} - D_{23}) \cdots \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{31} + D_{32}) & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{31} - D_{32}) & D_{33} \cdots \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{41} + D_{42}) & \frac{1}{\sqrt{2}} (D_{41} - D_{42}) & D_{43} \cdots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (8.20)$$

В частном случае молекулы типа XY_2 , уже рассмотренном в начале главы 7,

$$x_1 = q_1, \quad x_2 = q_2, \quad x_3 = \gamma, \quad (8.21)$$

и преобразование (8.7) сводится к введению координат симметрии.

Коэффициенты взаимодействия, согласно формулам (7.5) и (7.11) — (7.13), связаны соотношениями

$$D_{q_1, q_1} = D_{q_2, q_2}; \quad D_{q_1, q_2} = D_{q_2, q_1}; \quad D_{q_1, \gamma} = D_{q_2, \gamma}; \quad D_{\gamma, q_1} = D_{\gamma, q_2}, \quad (8.22)$$

т. е. можно положить

$$\begin{aligned} D_{11} = D_{22} = D_q, \quad D_{12} = D_{21} = d_q, \quad D_{13} = D_{23} = D_{q\gamma}, \\ D_{31} = D_{32} = D_{\gamma q}. \end{aligned} \quad (8.23)$$

Мы получаем из (8.20) таблицу взаимодействия

$$\begin{vmatrix} D'_{11} & D'_{12} & D'_{13} \\ D'_{21} & D'_{22} & D'_{23} \\ D'_{31} & D'_{32} & D'_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_q + d_q & 0 & \sqrt{2} D_{q\gamma} \\ 0 & D_q - d_q & 0 \\ \sqrt{2} D_{\gamma q} & 0 & D_\gamma \end{vmatrix}, \quad (8.24)$$

которой соответствует вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} D_q + d_q - \omega^2 & \sqrt{2} D_{q\gamma} & 0 \\ \sqrt{2} D_{\gamma q} & D_\gamma - \omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & D_q - d_q - \omega^2 \end{vmatrix} = \\ = \begin{vmatrix} D_{qq}^{(A)} - \omega^2 & D_{q\gamma}^{(A)} & 0 \\ D_{\gamma q}^{(A)} & D_{\gamma\gamma}^{(A)} - \omega^2 & 0 \\ 0 & 0 & D_{qq}^{(B)} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (8.25)$$

совпадающее с (7.24) и (7.25). Данные ранее коэффициенты симметрии, входящие в уравнение (8.25), были получены непосредственно по формулам (7.18), применение которых сводится к сложению столбцов (соответствующих эквивалентным естественным координатам одного рода) без преобразования строк. Однако этот метод применим лишь при наличии точной симметрии. При наличии приближённой симметрии необходимо уже применять общий метод, изложенный в этой главе, при котором складываются не только столбцы, но и строки. Частным случаем приближённой симметрии является случай, когда группа XU_2 входит в состав сложной молекулы (пример: группа CH_2 в молекулах углеводов) и точная симметрия утрачивается¹⁾. Введение координат $\frac{1}{2}(q_1 + q_2)$ и $\frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2)$ — «симметричной» и «антисимметричной» — весьма рационально, так как их взаимодействие между собой [D'_{12} и D'_{21} в (8.20)] и взаимодействие «антисимметричной» координаты с угловой координатой [D'_{23} и D'_{32} в (8.20)], если и не обратятся в нуль, то будут, вообще говоря, малы. Коэффициенты D'_{k1} , D'_{k2} , D'_{k3} и D'_{1k} , D'_{2k} , D'_{3k} будут определять взаимодействие трёх координат симметрии группы CH_2 со всеми остальными координатами.

Как уже указывалось в главе 7 (стр. 241), на практике часто удобнее применять ненормированные координаты симметрии. В рассматриваемом примере преобразования (8.17) множитель $\frac{1}{\sqrt{2}}$ неудобен для практических расчётов. Мы рассмотрим правила преобразования матрицы взаимодействия (8.18) в общем случае, когда преобразование

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2, \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 \end{aligned} \right\} \quad (8.26)$$

¹⁾ Т. е. когда плоскость симметрии, перпендикулярная к плоскости XU_2 , не является плоскостью симметрии всей молекулы в целом.

а преобразование (8.31), сводящееся к образованию полусуммы и полуразности первых двух строк, приводит к результату

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} [(D_{11} + D_{12}) + (D_{21} + D_{22})] & \frac{1}{2} [(D_{11} - D_{12}) + (D_{21} - D_{22})] & \frac{1}{2} (D_{13} + D_{23}) \cdots \\ \frac{1}{2} [(D_{11} + D_{12}) - (D_{21} + D_{22})] & \frac{1}{2} [(D_{11} - D_{12}) - (D_{21} - D_{22})] & \frac{1}{2} (D_{13} - D_{23}) \cdots \\ D_{31} + D_{32} & D_{31} - D_{32} & D_{33} \\ D_{41} + D_{42} & D_{41} - D_{42} & D_{43} \end{vmatrix}, \quad (8.35)$$

отличающемуся от (8.20) умножением третьей и последующих строк на $\sqrt{2}$ и третьего и последующих столбцов на $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Таким образом, при ненормированных коэффициентах преобразования столбцы преобразуются при помощи коэффициентов обратного преобразования (8.27), а строки — при помощи коэффициентов прямого преобразования (8.26). Этот результат легко обобщается и на случай любого числа переменных.

Отметим, что при исключении в основном уравнении лишних координат путём учёта дополнительных условий, который сводится к вычитанию из столбцов матрицы взаимодействия столбца для исключаемой координаты [см. стр. 254, формула (7.81)], следует учитывать закон преобразования координат. Коэффициенты в уравнении

$$\sum_i a'_i x'_i = 0, \quad (8.36)$$

связывающем преобразованные координаты между собой, зависят от нормировки. Для их определения достаточно в уравнение

$$\sum_i a_i x_i = 0, \quad (8.37)$$

дающее связь между первоначальными координатами, подставить выражения старых координат x_i через новые координаты x'_i . Например, если между координатами x_i имеет место соотношение

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0 \quad (8.38)$$

и мы производим преобразование (8.32), то подстановка (8.33) в (8.38) даёт ($x'_3 = x_3$, $x'_4 = x_4$)

$$2x'_1 + x'_3 + x'_4 = 0 \quad (8.39)$$

и исключение одной из координат, например x'_4 , сводится согласно (7.37) к вычитанию четвёртого столбца из третьего и удвоенного четвёртого столбца из первого.

Метод последовательной диагонализации¹⁾

Учёт точной и приближённой симметрии путём введения соответствующих координат симметрии приводит, вообще говоря, к значительному упрощению векового уравнения. После этого для нахождения корней ω^2 полученного уравнения следует применять приближённый

¹⁾ М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, ЖФХ 17, 145, 1943.

ные методы численного решения. Одним из наиболее рациональных методов является метод последовательной диагонализации, который мы подробно рассмотрим и будем применять в дальнейшем. Он состоит в том, что путём последовательных преобразований пар координат постепенно уничтожаются все значительные взаимодействия; малые взаимодействия при этом уничтожаются приближённым способом.

Сущность метода сводится к следующему. Пусть в вековом уравнении

$$\begin{vmatrix} D_1 - \omega^2 & D_{12} & D_{13} & \dots \\ D_{21} & D_2 - \omega^2 & D_{23} & \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \quad (8.40)$$

где для краткости введены обозначения

$$D_1 = D_{11}, \quad D_2 = D_{22}, \quad D_3 = D_{33}, \dots, \quad (8.41)$$

велико взаимодействие координат x_1 и x_2 , определяемое коэффициентами взаимодействия D_{12} и D_{21} . Мы производим такое линейное преобразование (8.4) координат x_1 и x_2 , при котором уравнение (8.40) принимает вид

$$\begin{vmatrix} D'_1 - \omega^2 & 0 & D'_{13} & \dots \\ 0 & D'_2 - \omega^2 & D'_{23} & \dots \\ D'_{31} & D'_{32} & D_3 - \omega^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (8.42)$$

Это означает, что мы решаем квадратное уравнение относительно ω^2

$$\begin{vmatrix} D_1 - \omega^2 & D_{12} \\ D_{21} & D_2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (8.43)$$

в раскрытом виде имеющее форму

$$\omega^4 - (D_1 + D_2) \omega^2 + (D_1 D_2 - D_{12} D_{21}) = 0. \quad (8.44)$$

D'_1 и D'_2 в (8.42) представляют собой корни квадратного уравнения, а остальные преобразованные элементы первых двух столбцов и первых двух строк получаются согласно формулам (8.5) и (8.6), в которых коэффициенты преобразования a_{ik} ($i, k = 1, 2$) могут быть легко вычислены, когда уравнение (8.44) решено.

Таким образом, в результате подобной операции диагонализации взаимодействие одной пары координат x'_1, x'_2 исчезает полностью; взаимо-

действия с другими координатами могут при этом и увеличиваться. Однако, уничтожая сперва самые большие взаимодействия, можно в результате ряда последовательных операций добиться постепенного уменьшения недиагональных членов и получить решение уравнений с нужной точностью.

Когда произведение $D_{12}D_{21}$ недиагональных элементов D_{12} и D_{21} , характеризующих взаимодействие координат x_1 и x_2 , мало по сравнению с квадратом разности $(D_1 - D_2)^2$ соответствующих диагональных членов, то, как можно показать (см. ниже стр. 284), получается приближённый результат

$$\left. \begin{aligned} D'_1 &= D_1 + \frac{D_{12}D_{21}}{D_1 - D_2}, \\ D'_2 &= D_2 - \frac{D_{12}D_{21}}{D_1 - D_2}, \end{aligned} \right\} \quad (8.45)$$

причём остальные коэффициенты взаимодействия в том же приближении не изменяются. Следовательно, мы получаем преобразованное уравнение в виде

$$\begin{vmatrix} D_1 + \frac{D_{12}D_{21}}{D_1 - D_2} - \omega^2 & 0 & D_{13} & \dots \\ 0 & D_2 - \frac{D_{12}D_{21}}{D_1 - D_2} - \omega^2 & D_{23} & \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (8.46)$$

Число необходимых последовательных операций диагонализации зависит от требуемой точности. Практически решение задачи значительно ускоряется применением специально составленных таблиц.

Рассмотрим более подробно процесс последовательной диагонализации. Выпишем часть матрицы взаимодействия

$$\begin{vmatrix} D_1 & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_2 & D_{23} \\ \dots & \dots & \dots \\ D_{31} & D_{32} & D_3 \end{vmatrix}, \quad (8.47)$$

для элементов D_1 и D_2 которой мы производим диагонализацию. Вообще говоря, симметрично расположенные элементы D_{12} и D_{21} не равны друг другу. В обычном случае, когда их знаки одинаковы, можно симметризовать матрицу второго ранга $\begin{vmatrix} D_1 & D_{12} \\ D_{21} & D_2 \end{vmatrix}$ путём умножения первой строки на $\sqrt{\frac{D_{21}}{D_{12}}}$, а первого столбца на $\sqrt{\frac{D_{12}}{D_{21}}}$ (чтобы иметь дело с ортогональными преобразова-

ниями переменных x_1 и x_2). Полагая

$$D_{12} \sqrt{\frac{D_{21}}{D_{12}}} = D_{21} \sqrt{\frac{D_{12}}{D_{21}}} = \sqrt{D_{12}D_{21}} = B, \quad (8.48)$$

$$D_{13} \sqrt{\frac{D_{21}}{D_{12}}} = c, \quad D_{23} = d, \quad D_{31} \sqrt{\frac{D_{12}}{D_{21}}} = e, \quad D_{32} = f, \quad (8.49)$$

мы получаем матрицу

$$\begin{vmatrix} D_1 & B & c \\ B & D_2 & d \\ e & f & D_3 \end{vmatrix}, \quad (8.50)$$

часть которой, приводимая к диагональному виду, уже симметрична. Ортогональное преобразование координат типа (8.4), при помощи которого это достигается ¹⁾, мы запишем в виде

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= \cos \alpha \cdot x_1 + \sin \alpha \cdot x_2, \\ x'_2 &= -\sin \alpha \cdot x_1 + \cos \alpha \cdot x_2. \end{aligned} \right\} \quad (8.51)$$

Обратное преобразование имеет вид

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \cos \alpha \cdot x'_1 - \sin \alpha \cdot x'_2, \\ x_2 &= \sin \alpha \cdot x'_1 + \cos \alpha \cdot x'_2. \end{aligned} \right\} \quad (8.52)$$

Преобразованная матрица будет, как легко проверить, складывая столбцы и строки согласно (8.5) и (8.6), равна

$$\begin{vmatrix} D_1 \cos^2 \alpha + 2B \cos \alpha \sin \alpha + & -(D_1 - D_2) \sin \alpha \cos \alpha + & c \cos \alpha + d \sin \alpha \\ & + D_2 \sin^2 \alpha & + B (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) \\ -(D_1 - D_2) \sin \alpha \cos \alpha + & D_1 \sin^2 \alpha + 2B \cos \alpha \sin \alpha + & -c \sin \alpha + d \cos \alpha \\ & + B (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) & + D_2 \cos^2 \alpha \\ e \cos \alpha + f \sin \alpha & -e \sin \alpha + f \cos \alpha & D_3 \end{vmatrix} \quad (8.53)$$

и должна согласно условию диагонализации равняться

$$\begin{vmatrix} D'_1 & 0 & c' \\ 0 & D'_2 & d' \\ e' & f' & D_3 \end{vmatrix}, \quad (8.54)$$

где D'_1 и D'_2 — корни квадратного уравнения (8.44), которое в новых обозначениях запишется в виде

$$\omega^4 - (D_1 + D_2) \omega^2 + (D_1 D_2 - B^2) = 0. \quad (8.55)$$

¹⁾ Как известно, ортогональное преобразование двух переменных, представляющее геометрически поворот в плоскости, зависит от одного параметра — угла поворота α координатных осей.

Мы получаем условие

$$-(D_1 - D_2) \sin \alpha \cos \alpha + B(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha) = -\frac{D}{2} \sin 2\alpha + B \cos 2\alpha = 0, \quad (8.56),$$

где введено обозначение

$$D_1 - D_2 = D. \quad (8.57)$$

Отсюда

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2B}{D}. \quad (8.58)$$

Для диагональных элементов уравнения (8.53) мы получаем, учитывая (8.57) и (8.58),

$$\begin{aligned} D'_1 &= D_1 \cos^2 \alpha + 2B \cos \alpha \sin \alpha + D_2 \sin^2 \alpha = D_1 + 2B \cos \alpha \sin \alpha - D_1 \sin^2 \alpha + D_2 \sin^2 \alpha = \\ &= D_1 + 2B \cos \alpha \sin \alpha - D \sin^2 \alpha = D_1 + 2B \cos \alpha \sin \alpha - 2B \frac{\sin^2 \alpha}{\operatorname{tg} 2\alpha} = \\ &= D_1 + 2B \left[\cos \alpha \sin \alpha - \frac{\sin^2 \alpha (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)}{2 \sin \alpha \cos \alpha} \right] = D_1 + B \operatorname{tg} \alpha \end{aligned} \quad (8.59)$$

и аналогично

$$D'_2 = D_2 - B \operatorname{tg} \alpha;$$

таким образом,

$$\left. \begin{aligned} D'_1 &= D_1 + B \operatorname{tg} \alpha = D_1 + \Delta, \\ D'_2 &= D_2 - B \operatorname{tg} \alpha = D_2 - \Delta. \end{aligned} \right\} \quad (8.60)$$

Заметим, что, считая $D_1 - D_2$ положительным, мы имеем:

$$\left. \begin{aligned} \text{при } B > 0 \quad \operatorname{tg} \alpha > 0, \quad \cos \alpha > 0, \quad \sin \alpha > 0, \\ \text{при } B < 0 \quad \operatorname{tg} \alpha < 0, \quad \cos \alpha > 0, \quad \sin \alpha < 0, \end{aligned} \right\} \quad (8.61)$$

т. е. $\Delta = B \operatorname{tg} \alpha = B \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha}$ всегда положительно. Таким образом, в результате взаимодействия $D'_1 > D_1$, а $D'_2 < D_2$. Формулы (8.60) определяют «отталкивание» колебательных частот $\omega_1^2 = D_1$ и $\omega_2^2 = D_2$, обусловленное этим взаимодействием.

Важными частными случаями являются следующие:

а) при первоначально совпадающих частотах (случай вырождения в нулевом приближении) $D_1 = D_2 = D_0$, $\operatorname{tg} 2\alpha$ согласно (8.58) равен бесконечности и $\operatorname{tg} \alpha = \pm 1$, т. е.

$$\left. \begin{aligned} D'_1 &= D_0 + B, \\ D'_2 &= D_0 - B; \end{aligned} \right\} \quad (8.62)$$

б) при малом взаимодействии, определяемом условием

$$|B| \ll D, \quad (8.63)$$

имеем

$$\operatorname{tg} \alpha \approx \alpha \approx \frac{B}{D} \quad (8.64)$$

и получаем формулы «второго приближения»

$$\left. \begin{aligned} D'_1 &= D_1 + \frac{B^2}{D}, \\ D'_2 &= D_2 - \frac{B^2}{D}, \end{aligned} \right\} \quad (8.65)$$

т. е. частоты отталкиваются на величину $\frac{B^2}{D}$ каждая. Формулы при подстановке B и D согласно (8.48) и (8.57) дают значения $D'_1 = \omega_1^2$ и $D'_2 = \omega_2^2$, приведённые нами выше [см. (8.45)] для случая, когда D_{12} и D_{21} одного знака.

Преобразованные коэффициенты c' , d' и e' , f' матрицы (8.54) выражаются формулами

$$\left. \begin{aligned} c' &= c \cos \alpha + d \sin \alpha, \\ d' &= -c \sin \alpha + d \cos \alpha, \end{aligned} \right\} \quad (8.66)$$

и

$$\left. \begin{aligned} e' &= e \cos \alpha + f \sin \alpha, \\ f' &= -e \sin \alpha + f \cos \alpha, \end{aligned} \right\} \quad (8.67)$$

определяющими законы сложения строк и столбцов соответственно. Отметим, что при малом взаимодействии, т. е. при условии (8.63),

$$\sin \alpha \approx \operatorname{tg} \alpha \ll 1, \quad \cos \alpha \approx 1. \quad (8.68)$$

и формулы (8.66) и (8.67) дают

$$c' \approx c, \quad d' \approx d, \quad e' \approx e, \quad f' \approx f, \quad (8.69)$$

т. е. в рассматриваемом приближении не изменяются, как и утверждалось выше [см. (8.46)].

Для быстрой диагонализации весьма удобно применение таблиц, позволяющих по заданным значениям разности квадратов частот в нулевом приближении $D = D_1 - D_2$ и взаимодействия этих частот $B^2 = D_{12}D_{21}$ сразу находить смещение частот Δ вследствие взаимодействия и величину $\operatorname{tg} \alpha$. Эта последняя величина характеризует относительное взаимодействие частот — величину B по сравнению с разностью $D_1 - D_2$; по значениям $\operatorname{tg} \alpha$ при помощи тригонометрических таблиц¹⁾ сразу находятся $\sin \alpha$ и $\cos \alpha$ и затем выполняются преобразования (8.66) и (8.67). В таблице 28 даны значения Δ и $\operatorname{tg} \alpha$ для области значений D и B^2 , наиболее часто встречающихся при действительных расчётах. Величины D и B , имеющие размерности квадрата частоты, выражены в единицах, равных 10^6 см^{-2} ; таким образом, например, частотам 1000 см^{-1} и 800 см^{-1} соответствуют квадраты частот $1,00 \cdot 10^6$ и $0,64 \cdot 10^6$, т. е. значения $D_1 = 1,00$ и $D_2 = 0,64$ и разность $\Delta = 1,00 - 0,64 = 0,36$. В первой части таблицы приведены значения Δ , во второй части — значения $\operatorname{tg} \alpha$. В качестве примера выполнения отдельной операции диагонализации мы приведём матрицу взаимодействия для трижды вырожденных колебаний молекулы

¹⁾ Для этой цели очень удобны таблицы, где даны параллельно значения $\operatorname{tg} \alpha$, $\sin \alpha$, $\cos \alpha$.

Таблица 28

А. Таблица для быстрого решения квадратных уравнений

$D_1 - D_2$ / $D_{12} D_{21}$	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045	0,050	0,055	0,060	0,065
0,01	0,066	0,095	0,116	0,136	0,152	0,168	0,182	0,195	0,207	0,218	0,229	0,240	0,250
0,02	0,061	0,091	0,112	0,132	0,148	0,163	0,177	0,190	0,202	0,214	0,225	0,235	0,245
0,03	0,057	0,086	0,108	0,127	0,143	0,159	0,173	0,186	0,197	0,209	0,220	0,231	0,240
0,04	0,053	0,082	0,103	0,123	0,139	0,154	0,168	0,181	0,193	0,205	0,216	0,226	0,235
0,05	0,050	0,078	0,099	0,119	0,135	0,150	0,164	0,177	0,189	0,200	0,211	0,221	0,230
0,06	0,047	0,074	0,095	0,115	0,131	0,146	0,160	0,173	0,185	0,196	0,207	0,217	0,226
0,07	0,043	0,071	0,091	0,111	0,127	0,142	0,156	0,168	0,180	0,191	0,202	0,212	0,222
0,08	0,041	0,068	0,088	0,107	0,123	0,138	0,150	0,164	0,176	0,187	0,198	0,208	0,218
0,09	0,039	0,065	0,084	0,103	0,119	0,134	0,147	0,160	0,172	0,183	0,194	0,204	0,214
0,10	0,035	0,062	0,081	0,100	0,115	0,130	0,143	0,156	0,168	0,179	0,190	0,200	0,210
0,15	0,028	0,050	0,068	0,085	0,100	0,114	0,127	0,139	0,150	0,161	0,170	0,181	0,190
0,20	0,022	0,042	0,058	0,073	0,086	0,100	0,112	0,123	0,134	0,146	0,155	0,164	0,174
0,25	0,019	0,035	0,050	0,064	0,075	0,089	0,100	0,111	0,121	0,131	0,140	0,150	0,159
0,30	0,016	0,030	0,043	0,057	0,068	0,079	0,090	0,100	0,110	0,119	0,128	0,137	0,145
0,35	0,013	0,027	0,039	0,050	0,061	0,071	0,081	0,091	0,100	0,109	0,117	0,126	0,134
0,40	0,012	0,024	0,034	0,044	0,055	0,064	0,073	0,082	0,091	0,100	0,109	0,116	0,124
0,45	0,011	0,021	0,031	0,041	0,050	0,059	0,067	0,076	0,084	0,092	0,101	0,108	0,116
0,50	0,010	0,019	0,028	0,037	0,046	0,054	0,062	0,070	0,078	0,085	0,093	0,100	0,108
0,55	0,009	0,018	0,026	0,034	0,042	0,050	0,058	0,065	0,072	0,079	0,086	0,093	0,100
0,60	0,008	0,016	0,024	0,031	0,039	0,046	0,054	0,061	0,068	0,074	0,081	0,087	0,094
0,65	0,007	0,015	0,022	0,029	0,036	0,043	0,050	0,057	0,064	0,070	0,076	0,082	0,088
0,70	0,007	0,014	0,021	0,028	0,035	0,041	0,047	0,053	0,059	0,065	0,071	0,077	0,083

Продолжение

$D_{12}D_{21}$ $D_1 - D_2$	0,070	0,075	0,080	0,085	0,090	0,095	0,100	0,120	0,140	0,160	0,180	0,200	0,220
0,01	0,259	0,269	0,278	0,286	0,295	0,303	0,311	0,341	0,370	0,395	0,419	0,442	0,464
0,02	0,255	0,264	0,273	0,282	0,290	0,298	0,306	0,336	0,364	0,390	0,414	0,437	0,458
0,03	0,250	0,259	0,269	0,277	0,285	0,293	0,301	0,332	0,359	0,385	0,410	0,432	0,453
0,04	0,245	0,255	0,264	0,273	0,281	0,288	0,297	0,325	0,354	0,380	0,405	0,428	0,448
0,05	0,241	0,250	0,259	0,268	0,276	0,283	0,293	0,322	0,350	0,375	0,400	0,423	0,443
0,06	0,236	0,245	0,254	0,263	0,271	0,278	0,288	0,317	0,345	0,370	0,395	0,418	0,438
0,07	0,232	0,241	0,250	0,259	0,267	0,274	0,283	0,312	0,341	0,366	0,390	0,414	0,434
0,08	0,228	0,237	0,246	0,254	0,263	0,270	0,278	0,307	0,336	0,361	0,385	0,409	0,430
0,09	0,223	0,232	0,241	0,250	0,258	0,266	0,274	0,302	0,331	0,357	0,381	0,404	0,426
0,10	0,219	0,228	0,237	0,246	0,254	0,262	0,270	0,298	0,324	0,349	0,376	0,400	0,421
0,15	0,200	0,209	0,218	0,226	0,234	0,242	0,250	0,278	0,305	0,330	0,355	0,378	0,400
0,20	0,183	0,192	0,200	0,208	0,216	0,224	0,232	0,260	0,287	0,312	0,335	0,358	0,379
0,25	0,168	0,176	0,184	0,192	0,200	0,208	0,215	0,243	0,270	0,294	0,315	0,339	0,359
0,30	0,154	0,162	0,170	0,178	0,185	0,193	0,200	0,227	0,254	0,277	0,298	0,322	0,342
0,35	0,142	0,150	0,158	0,165	0,172	0,180	0,186	0,212	0,238	0,261	0,283	0,305	0,325
0,40	0,132	0,139	0,148	0,153	0,160	0,168	0,174	0,199	0,224	0,247	0,269	0,290	0,310
0,45	0,122	0,129	0,137	0,143	0,150	0,157	0,163	0,187	0,211	0,234	0,255	0,276	0,295
0,50	0,114	0,121	0,127	0,134	0,141	0,147	0,153	0,176	0,199	0,221	0,233	0,262	0,281
0,55	0,107	0,113	0,119	0,126	0,132	0,138	0,144	0,166	0,188	0,210	0,231	0,250	0,268
0,60	0,100	0,106	0,112	0,118	0,124	0,130	0,136	0,158	0,179	0,200	0,220	0,239	0,257
0,65	0,094	0,100	0,106	0,112	0,117	0,123	0,128	0,149	0,170	0,190	0,210	0,228	0,246
0,70	0,089	0,095	0,100	0,106	0,111	0,116	0,122	0,142	0,162	0,181	0,200	0,218	0,235

Таблица 28 (продолжение)
 Б. Таблица значений $tg \alpha$ как функции $D = D_1 - D_2$ и $B^2 = D_{12}D_{21}$

$D_{12}D_{21} / D_1 - D_2$	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040	0,045	0,050	0,055	0,060	0,065	0,070	0,075
0,01	0,94	0,95	0,96	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
0,02	0,86	0,90	0,92	0,93	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
0,03	0,80	0,86	0,88	0,90	0,91	0,92	0,93	0,93	0,93	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94
0,04	0,75	0,82	0,84	0,87	0,88	0,89	0,90	0,91	0,91	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,93
0,05	0,71	0,78	0,81	0,84	0,85	0,87	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,91
0,06	0,66	0,74	0,78	0,81	0,83	0,84	0,85	0,87	0,87	0,88	0,88	0,88	0,88	0,89	0,89
0,07	0,61	0,71	0,74	0,78	0,80	0,82	0,83	0,84	0,85	0,86	0,86	0,86	0,87	0,87	0,88
0,08	0,57	0,68	0,71	0,75	0,78	0,80	0,81	0,82	0,83	0,84	0,84	0,85	0,85	0,85	0,87
0,09	0,53	0,65	0,69	0,73	0,75	0,78	0,79	0,80	0,81	0,82	0,82	0,83	0,84	0,84	0,85
0,10	0,50	0,62	0,67	0,71	0,73	0,75	0,76	0,78	0,79	0,80	0,81	0,81	0,82	0,83	0,83
0,15	0,42	0,50	0,56	0,60	0,63	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73	0,73	0,74	0,75	0,76
0,20	0,35	0,42	0,48	0,52	0,54	0,58	0,61	0,62	0,63	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70
0,25	0,28	0,35	0,41	0,45	0,48	0,52	0,54	0,55	0,57	0,59	0,60	0,61	0,62	0,63	0,64
0,30	0,23	0,30	0,35	0,40	0,43	0,46	0,48	0,50	0,52	0,53	0,55	0,56	0,57	0,58	0,59
0,35	0,19	0,27	0,31	0,35	0,38	0,41	0,43	0,45	0,47	0,44	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54
0,40	0,17	0,24	0,28	0,31	0,34	0,37	0,39	0,41	0,43	0,45	0,46	0,47	0,48	0,49	0,50
0,45	0,15	0,21	0,25	0,28	0,31	0,34	0,36	0,38	0,39	0,41	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47
0,50	0,14	0,18	0,23	0,26	0,29	0,31	0,33	0,35	0,36	0,38	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44
0,55	0,13	0,17	0,21	0,24	0,27	0,29	0,30	0,32	0,34	0,35	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41
0,60	0,11	0,16	0,19	0,22	0,25	0,27	0,28	0,30	0,32	0,33	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38
0,65	0,10	0,15	0,18	0,20	0,23	0,25	0,26	0,28	0,30	0,32	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36
0,70	0,09	0,14	0,17	0,19	0,22	0,24	0,25	0,26	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	0,33	0,34

Продолжение

$\frac{D_{12}D_{21}}{D_1 - D_2}$	0,080	0,085	0,090	0,095	0,100	0,120	0,140	0,160	0,180	0,200	0,220	0,240	0,260	0,280	0,300
0,01	0,98	0,98	0,98	0,93	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
0,02	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	0,98
0,03	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97
0,04	0,93	0,93	0,93	0,93	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96	0,96
0,05	0,92	0,92	0,92	0,92	0,93	0,93	0,93	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95	0,95
0,06	0,90	0,90	0,90	0,91	0,91	0,91	0,91	0,92	0,93	0,93	0,93	0,94	0,94	0,94	0,94
0,07	0,88	0,89	0,89	0,89	0,90	0,90	0,90	0,91	0,92	0,92	0,92	0,93	0,93	0,93	0,93
0,08	0,87	0,87	0,87	0,88	0,88	0,89	0,90	0,90	0,91	0,91	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92
0,09	0,85	0,86	0,86	0,86	0,87	0,88	0,88	0,89	0,90	0,90	0,91	0,91	0,91	0,92	0,92
0,10	0,84	0,84	0,85	0,85	0,85	0,86	0,87	0,88	0,89	0,89	0,90	0,91	0,91	0,91	0,91
0,15	0,77	0,78	0,78	0,78	0,79	0,80	0,81	0,83	0,84	0,85	0,85	0,86	0,86	0,87	0,87
0,20	0,71	0,72	0,72	0,72	0,73	0,75	0,76	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,82	0,83	0,83
0,25	0,65	0,66	0,66	0,67	0,68	0,70	0,71	0,73	0,74	0,75	0,76	0,77	0,78	0,79	0,79
0,30	0,60	0,61	0,61	0,62	0,63	0,65	0,67	0,69	0,70	0,71	0,72	0,73	0,75	0,75	0,76
0,35	0,56	0,57	0,57	0,58	0,59	0,61	0,63	0,65	0,66	0,68	0,69	0,70	0,71	0,72	0,73
0,40	0,52	0,53	0,53	0,54	0,55	0,57	0,59	0,62	0,63	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70
0,45	0,48	0,49	0,50	0,51	0,51	0,54	0,56	0,59	0,60	0,62	0,63	0,64	0,65	0,66	0,67
0,50	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,51	0,53	0,55	0,57	0,59	0,60	0,61	0,62	0,63	0,64
0,55	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,61	0,62
0,60	0,40	0,40	0,41	0,42	0,43	0,45	0,48	0,50	0,51	0,53	0,55	0,56	0,57	0,58	0,60
0,65	0,37	0,38	0,39	0,40	0,40	0,43	0,45	0,47	0,49	0,50	0,52	0,53	0,55	0,56	0,58
0,70	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,41	0,43	0,45	0,47	0,48	0,50	0,51	0,54	0,55	0,56

тетраметилметана $C(CH_3)_4$, которая после некоторых преобразований принимает следующий вид¹⁾:

	Q	γ	α'	α''	β''
Q	1,25	-0,06	-0,05	-0,03	-0,21
γ	-1,41	0,30	0,62	0,20	0,56
α'	0,09	0,04	1,79	-0,11	-0,21
α''	-0,02	-0,06	0,22	2,11	0,43
β''	-0,75	0,27	-0,53	0,06	1,31

(8.70)

Здесь введены координаты симметрии, соответствующие изменению следующих связей и углов: Q — связей $C-C$, γ — углов $C-C-C$, α' и α'' — углов $H-C-H$, β'' — углов $C-C-H$.

Рассмотрим пару координат (α', β'') . В этом случае $\Delta = 1,79 - 1,31 = 0,48$, а $B^2 = (-0,53)(-0,21) = 0,11$. Для симметризации умножаем строку α' соглас-

но (8.48) и (8.49) на $\sqrt{\frac{0,53}{0,21}} = 1,59$, а столбец α' умножаем на обратный корень

$\sqrt{\frac{0,21}{0,53}} = \frac{1}{1,59}$, т. е. делим на 1,59, что даёт (мы выписываем для наглядности лишь строки и столбцы α' и β'')

	Q	γ	α'	α''	β''
Q			-0,03		-0,21
γ			0,39		0,56
α'	0,14	0,06	D_1	-0,17	B
α''			0,14		0,43
β''	-0,75	0,27	B	0,06	D_2

(8.71)

¹⁾ При решении этой задачи мы получаем не ω^2 , а непосредственно γ^2 .

Согласно таблице 28 для $D = 0,48$ и $B^2 = 0,11$ получается $\Delta = 0,17$, что даёт $D'_1 = 1,79 + 0,17 = 1,96$ и $D'_2 = 1,31 - 0,17 = 1,14$ и $\operatorname{tg} \alpha = -0,51$ (знак минус, так как $B < 0$). По таблице тригонометрических функций находим $\sin \alpha = -0,45$ и $\cos \alpha = 0,89$ и по формулам (8.66) и (8.67) определяем преобразованные значения коэффициентов взаимодействия. В результате матрица (8.70) принимает вид

	Q	γ	α'	α''	β''
Q	1,25	-0,06	0,07	-0,03	-0,20
γ	-1,41	0,30	0,10	0,20	0,67
α'	0,46	-0,07	1,96	-0,18	0
α''	-0,02	-0,06	-0,07	2,11	0,45
β''	-0,60	0,27	0	-0,02	1,14

(8.72)

Здесь выделены жирным шрифтом значения коэффициентов, которые изменились в результате преобразования.

Изложенный способ преобразования относился к случаю, когда знаки коэффициентов взаимодействия D_{12} и D_{21} одинаковы. Когда эти знаки различны, то при симметризации имеем вместо (8.48) и (8.49)

$$D_{12} \sqrt{-\frac{D_{21}}{D_{12}}} = -D_{21} \sqrt{-\frac{D_{12}}{D_{21}}} = \sqrt{-D_{12}D_{21}} = B, \quad (8.73)$$

$$D_{13} \sqrt{-\frac{D_{21}}{D_{12}}} = c, \quad D_{23} = d, \quad D_{31} \sqrt{-\frac{D_{12}}{D_{21}}} = e, \quad D_{32} = f \quad (8.74)$$

и в результате получаем матрицу

$$\begin{vmatrix} D_1 & B & c \\ -B & D_2 & d \\ e & f & D_3 \end{vmatrix}. \quad (8.75)$$

Эту матрицу можно преобразовать к диагональному виду при помощи преобразования

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= \operatorname{ch} \alpha \cdot x_1 - \operatorname{sh} \alpha \cdot x_2, \\ x'_2 &= -\operatorname{sh} \alpha \cdot x_1 + \operatorname{ch} \alpha \cdot x_2, \end{aligned} \right\} \quad (8.76)$$

для которого обратное преобразование имеет вид

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \operatorname{ch} \alpha \cdot x'_1 + \operatorname{sh} \alpha \cdot x'_2, \\ x_2 &= \operatorname{sh} \alpha \cdot x'_1 + \operatorname{ch} \alpha \cdot x'_2. \end{aligned} \right\} \quad (8.77)$$

Здесь входят вместо обычных тригонометрических функций гиперболические, для которых $\text{ch}^2 \alpha - \text{sh}^2 \alpha = 1$.

Преобразованную матрицу мы получаем, складывая столбцы по закону (8.77), а строки по закону (8.76) [см. (8.30) и (8.31)]. Это даёт

$$\begin{vmatrix} D_1 \text{ch}^2 \alpha + 2B \text{sh} \alpha \text{ch} \alpha - D_2 \text{sh}^2 \alpha & (D_1 - D_2) \text{ch} \alpha \text{sh} \alpha + B(\text{ch}^2 \alpha + \text{sh}^2 \alpha) & c \text{ch} \alpha - d \text{sh} \alpha \\ -(D_1 - D_2) \text{ch} \alpha \text{sh} \alpha - B(\text{ch}^2 \alpha + \text{sh}^2 \alpha) & -D_1 \text{sh}^2 \alpha - 2B \text{sh} \alpha \text{ch} \alpha + D_2 \text{ch}^2 \alpha & -c \text{sh} \alpha + d \text{ch} \alpha \\ e \text{ch} \alpha + f \text{sh} \alpha & e \text{sh} \alpha + f \text{ch} \alpha & D_3 \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} D'_1 & D'_{12} & c' \\ D'_{21} & D'_2 & d' \\ e & f & D_3 \end{vmatrix}. \quad (8.78)$$

Согласно условию диагонализации

$$(D_1 - D_2) \text{ch} \alpha \text{sh} \alpha + B(\text{ch}^2 \alpha + \text{sh}^2 \alpha) = \frac{1}{2} D \text{sh} 2\alpha + B \text{ch} 2\alpha = 0, \quad (8.79)$$

откуда

$$\text{th} 2\alpha = -\frac{2B}{D}. \quad (8.80)$$

Для преобразования диагональных элементов находим

$$\left. \begin{aligned} D'_1 &= D_1 + B \text{th} \alpha = D_1 - \Delta, \\ D'_2 &= D_1 - B \text{th} \alpha = D_2 + \Delta, \end{aligned} \right\} \quad (8.81)$$

причём

$$\left. \begin{aligned} \text{при } B > 0 \quad \text{th} \alpha < 0, \quad \text{sh} \alpha < 0, \quad \text{ch} \alpha > 0, \\ \text{при } B < 0 \quad \text{th} \alpha > 0, \quad \text{sh} \alpha > 0, \quad \text{ch} \alpha > 0, \end{aligned} \right\} \quad (8.82)$$

т. е. $-\Delta = B \text{th} \alpha = B \frac{\text{sh} \alpha}{\text{ch} \alpha}$ всегда отрицательно и мы получаем «притяжение» соответствующих колебательных частот.

Важными частными случаями являются следующие:

а) $|2B| = D$; $\text{th} 2\alpha = \text{th} \alpha = 1$ и частоты сближаются до совпадения. Это значение B является предельным, так как гиперболический тангенс не может превышать единицы, и решение возможно лишь при условии $|2B| \leq D$; колебательная задача для молекул всегда должна иметь решение, и поэтому написанное условие автоматически выполняется.

б) При малом взаимодействии, определяемом условием

$$|B| \ll D, \quad (8.83)$$

имеем

$$\text{th} \alpha \approx \alpha \approx -\frac{B}{D} \quad (8.84)$$

и мы получаем формулы «второго приближения» в виде

$$\left. \begin{aligned} D'_1 &= D_1 - \frac{B^2}{D}, \\ D'_2 &= D_2 + \frac{B^2}{D}, \end{aligned} \right\} \quad (8.85)$$

т. е. частоты «притягиваются» на величину $\frac{B^2}{D}$ каждая. Формулы (8.85) при подстановке B и D согласно (8.73) и (8.48) дают значения $D'_1 = \omega_1^2$ и $D'_2 = \omega_2^2$, выражаемые формулами (8.46) для случая, когда D_{12} и D_{21} разных знаков. Таким образом, формулы (8.46) доказаны теперь [ср. (8.65)] для любого знака произведения $D_{12} D_{21}$.

Преобразованные коэффициенты c', d' и e', f' матрицы (8.78) выражаются формулами

$$\left. \begin{aligned} c' &= c \operatorname{ch} \alpha - d \operatorname{sh} \alpha, \\ d' &= -c \operatorname{sh} \alpha + d \operatorname{ch} \alpha \end{aligned} \right\} \quad (8.86)$$

и

$$\left. \begin{aligned} e' &= e \operatorname{ch} \alpha + f \operatorname{sh} \alpha, \\ f' &= e \operatorname{sh} \alpha + f \operatorname{ch} \alpha, \end{aligned} \right\} \quad (8.87)$$

определяющими законы сложения строк и столбцов соответственно. Аналогично (8.68) при малом взаимодействии, т. е. при условии (8.83),

$$\operatorname{sh} \alpha \approx \operatorname{th} \alpha \ll 1, \quad \operatorname{ch} \alpha \approx 1 \quad (8.88)$$

и формулы (8.96) и (8.97) дают опять

$$c' \approx c, \quad d' \approx d, \quad e' \approx e, \quad f' \approx f. \quad (8.89)$$

Можно составить для случая, когда D_{12} и D_{21} разных знаков, таблицы для определения $\Delta = -B \operatorname{th} \alpha$ и $\operatorname{th} \alpha$. Практически, однако, когда B^2 мало по сравнению с разностью частот $D = D_1 - D_2$, можно применять приближённые формулы (8.85), а когда оно велико, можно сперва производить диагонализацию для тех пар координат, для которых недиагональные элементы одного знака, в результате чего в конце концов и для рассматриваемой пары координат получатся коэффициенты взаимодействия одного знака.

Точность решения $0,02-0,03 \cdot 10^{-6} \text{ с.м.}^{-2}$, которой соответствует ошибка в вычислении частот, равная $10-15 \text{ с.м.}^{-1}$ при $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = 1000 \text{ с.м.}^{-1}$, достигается, если применять приближённые формулы (8.65) и (8.85) и не производить преобразования недиагональных членов при $\operatorname{tg} \alpha$ или $\operatorname{th} \alpha$, не превышающем 0,2. Это условие можно записать также в виде [см. (8.58) и (8.80)]

$$\frac{|B|}{D} = \frac{\sqrt{|D_{12} D_{21}|}}{D_1 - D_2} \leq 0,2. \quad (8.90)$$

Рассмотрим в качестве иллюстрации процесса вычисления в целом дальнейшие преобразования матрицы (8.72). В этой матрице для координаты γ малы её взаимодействие с координатами α' и α'' ; мы имеем $B^2 = -0,07 \times \times 0,10 = -0,007$, $B = 0,085$, $\frac{B}{D} = 0,085/1,66 = 0,05$ и, соответственно, $B^2 = = 0,06 \cdot 0,20 = 0,012$, $B = 0,11$, $\frac{B}{D} = 0,11/1,81 = 0,06$. Взаимодействие координат γ и α' приводит согласно (8.85) к притяжению $\frac{0,007}{1,66} = 0,004$, а взаимодействие γ и α'' — к притяжению $\frac{0,012}{1,81} = 0,007$. Это даёт увеличение значения диагонального элемента для координаты γ на $0,004 + 0,007 \approx 0,01$, в результате чего получаем его значение 0,31. Диагональные элементы для коорди-

наты α' уменьшаются на 0,004 (≈ 0), для α'' — на 0,007 ($\approx 0,01$). Для уничтожения значительного взаимодействия координат γ и β'' ($D = 0,84, B^2 = 0,27 \times 0,67 = 0,18$) производим соответствующую операцию диагонализации, а затем таким же образом уничтожаем взаимодействие координат α' и α'' . Приближённо учитывая малые взаимодействия координаты γ с Q ¹⁾ и α'' с Q и β'' , мы приходим к матрице

	Q	γ	α'	α''	β''
Q	1,25	0	0,06	0	-0,14
γ	0	0,13	0	0	0
α'	0,40	0	1,90	0	0
α''	0	0	0	2,15	0
β''	-1,42	0	0	0	1,30

(8.91)

Корни для координат γ и α'' отделились. Мы имеем $\nu_\gamma^2 = 0,13$, откуда $\nu_\gamma = 0,36 = 360 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\alpha''}^2 = 2,15$, откуда $\nu_{\alpha''} = 1,46 = 1460 \text{ см}^{-1}$. Взаимодействие координат Q и α' ($D = 0,65, B^2 = 0,40 \cdot 0,06 = 0,024$) можно также учесть приближённо; отношение $\frac{B^2}{D} = 0,04$, что совпадает со значением, находимым по таблице 28 ($\lg \alpha = 0,23$). Отделяется корень $\nu_{\alpha'}^2 = 1,90 + 0,04 = 1,94$, что даёт $\nu_{\alpha'} = 1390 \text{ см}^{-1}$. Остаётся матрица взаимодействия координат Q и β'' :

	Q	β''
Q	1,21	-0,14
β''	-1,42	1,30

(8.92)

Согласно таблице 28 [$D = 0,09, B^2 = (-0,14) \cdot (-1,42) = 0,20$] сразу находим $\Delta = 0,40$, что даёт $\nu_1^2 = 1,70$ и $\nu_2^2 = 0,81$ и $\nu_1 = 1300 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 900 \text{ см}^{-1}$. Для этих частот точность решения меньше обычной, так как изменения малого

¹⁾ Взаимодействие γ с Q , значительное для матрицы (8.72), становится малым после уничтожения взаимодействия γ с β'' .

взаимодействия (Q, β''), равного $-0,14$, сильно сказываются на величине взаимодействия B^2 и, следовательно, и на результате.

Приведение матрицы (8.70) к диагональному виду даёт, таким образом, корни

$$0,13; 0,81; 1,70; 1,94; 2,15.$$

Их сумма равна 6,73 и совпадает в пределах точности вычисления с суммой диагональных элементов матрицы (8.70), являющейся инвариантом и равной 6,76. Отметим, что относительная погрешность больше всего для малых частот, точность расчёта которых всегда невелика. Ошибка в 0,03 для $\nu^2 = 0,13$ соответствует ошибке в 40 см^{-1} для соответствующей частоты $\nu = 360 \text{ см}^{-1}$ (относительная ошибка 11%). Для больших частот относительная ошибка, наоборот, мала. Например, ошибка даже в 0,10 для $\nu^2 = 1,70$ соответствует ошибке также в 40 см^{-1} для частоты $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$ (относительная ошибка 3%).

По изложенному методу можно решать вековые уравнения весьма высоких степеней, например, десятой — двенадцатой. Для уравнений ещё более высоких степеней обычно имеется очень большое число недиагональных элементов, приближённо равных нулю (взаимодействия частей молекулы, далеко отстоящих друг от друга), и их можно свести к уравнениям более низкого порядка. Таким образом, практически можно приближённо решить в численном виде вековые уравнения для колебаний очень сложных молекул.

Определение формы нормальных колебаний

Когда вековое уравнение решено, то для каждого нормального колебания с частотой ω_s из системы уравнений (5.47)

$$\sum_{j=1}^n (D_{lj} - \delta_{lj} \omega_s^2) R_{js} = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, n) \quad (8.93)$$

определяется форма колебаний, т. е. определяются коэффициенты R_{js} , связывающие величины x_j — значения естественных координат или координат симметрии для этого колебания x_{js} , с нормальными координатами $Q_s = Q_{s0} e^{i\omega_s t}$ по формулам (5.48)

$$x_{js} = R_{js} Q_s \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (8.94)$$

В силу линейности системы уравнений (8.93) её решение даёт лишь относительные значения коэффициентов R_{js} ; физический смысл этого состоит в произвольности амплитуды Q_{s0} каждого нормального колебания, являющейся в классической теории независимой от его частоты. Простейший случай мы имеем, когда число колебательных степеней свободы равно двум (например, для симметричных колебаний молекулы типа XY_2). Мы получаем систему двух уравнений

$$\left. \begin{aligned} (D_{11} - \omega_s^2) R_{1s} + D_{12} R_{2s} &= 0, \\ D_{21} R_{1s} + (D_{22} - \omega_s^2) R_{2s} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (8.95)$$

откуда отношение коэффициентов R_{1s} и R_{2s} равно

$$\frac{R_{1s}}{R_{2s}} = \frac{\omega_s^2 - D_{22}}{D_{21}} = \frac{D_{12}}{\omega_s^2 - D_{11}}. \quad (8.96)$$

Если $D_{11} = D_{22} = D_0$, $D_{12} = D_{21} = D'$ (т. е. частоты в нулевом приближении совпадают), то вековое уравнение будет

$$(D_0 - \omega^2)^2 - D'^2 = [(D_1 - \omega^2) + D'] [(D_1 - \omega^2) - D'] = 0 \quad (8.97)$$

и имеет корни [см. (8.62)]

$$\left. \begin{aligned} \omega_1^2 &= D_0 + D', \\ \omega_2^2 &= D_0 - D'. \end{aligned} \right\} \quad (8.98)$$

Подстановка первого корня даёт

$$\frac{R_{11}}{R_{21}} = \frac{(D_0 + D') - D_0}{D'} = 1, \quad (8.99)$$

а подстановка второго корня даёт

$$\frac{R_{12}}{R_{22}} = \frac{(D_0 - D') - D_0}{D'} = -1, \quad (8.100)$$

т. е. получаются одинаковые амплитуды $R_{11} = R_{21}$ для частоты ω_1 и равные по величине, но обратные по знаку амплитуды $R_{12} = -R_{22}$ для частоты ω_2 . При $D' < 0$ одинаковые амплитуды получаются для меньшего корня ($\omega_1^2 < \omega_2^2$), при $D' > 0$ — для большего корня ($\omega_1^2 > \omega_2^2$).

Для более сложных случаев решение линейной системы уравнений (8.95) может быть получено обычными методами. При решении рационально выражать все коэффициенты через наибольший коэффициент, который можно при этом положить равным единице. Обычно сразу видно, какой из коэффициентов является наибольшим. Это, как правило, коэффициент R_{is} , для которого разность $D_{ii} - \omega_s^2$ является минимальной, т. е. соответствующий корню, близкому к D_{ii} . В предельном случае $\omega_s = D_{ii}$, когда корень ω_s сразу отделяется, разумеется, все коэффициенты R_{ks} равны нулю, кроме R_{is} .

В качестве конкретного примера мы рассмотрим определение формы колебаний для полностью симметричных колебаний молекулы тетраметилметана $C(CH_3)_4$. Матрица взаимодействия имеет вид

	q	α	Q
q	8,40	0,26	-0,18
α	-0,26	1,88	0,06
Q	0,65	0,27	0,52

где q , α и Q — координаты симметрии, описывающие изменения длин связей С—Н, углов Н—С—Н и длин связей С—С. Корни соответствующего векового уравнения находятся по приближенным формулам (8.46) и равны $\nu_1^2 = 8,40$, $\nu_2^2 = 1,90$ и $\nu_3^2 = 0,49$. Форма колебаний определяется из системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} (8,40 - \nu^2) R_q + 0,26 R_\alpha - 0,18 R_Q &= 0, \\ -0,26 R_q + (1,88 - \nu^2) R_\alpha + 0,06 R_Q &= 0, \\ -0,65 R_q + 0,27 R_\alpha + (0,52 - \nu^2) R_Q &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.101)$$

Полагая для $\nu_1^2 = 8,40$ $R_{q1} = 1$, получаем систему

$$\left. \begin{aligned} 0,26 R_{\alpha 1} - 0,18 R_{Q1} &= 0, \\ -0,26 - 6,52 R_{\alpha 1} + 0,06 R_{Q1} &= 0, \\ -0,65 + 0,27 R_{\alpha 1} - 7,88 R_{Q1} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.102)$$

Из второго уравнения находим $R_{\alpha 1} \approx \frac{0,26}{6,52} = -0,04$, а из третьего — $R_{Q1} \approx -\frac{0,65}{7,88} = -0,08$. Первое уравнение при этом удовлетворяется автоматически.

Для $\nu_2^2 = 1,90$ находим аналогично, полагая $R_{\alpha 1} = 1$,

$$\left. \begin{aligned} 6,50 R_{q2} + 0,26 - 0,18 R_{Q2} &= 0, \\ -0,26 R_{q2} - 0,02 + 0,06 R_{Q2} &= 0, \\ -0,65 R_{q2} + 0,27 - 1,38 R_{Q2} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.103)$$

Из первого уравнения приближенно имеем $R_{Q2} \approx \frac{0,26}{6,50} = -0,04$, из третьего $R_{q2} \approx \frac{1}{1,38} (0,27 + 0,65 \cdot 0,04) = 0,21$; второе уравнение удовлетворяется автоматически. Наконец, для $\nu_3^2 = 0,49$

$$\left. \begin{aligned} 7,91 R_{q3} + 0,23 R_{\alpha 3} - 0,18 &= 0, \\ -0,26 R_{q3} + 1,39 R_{\alpha 3} + 0,06 &= 0, \\ -0,65 R_{q3} + 0,27 R_{\alpha 3} + 0,03 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.104)$$

Из первого уравнения приближенно имеем $R_{q3} \approx \frac{0,18}{7,91} = 0,02$, а из второго $R_{\alpha 3} = -\frac{0,06}{1,39} = -0,04$, третье удовлетворяется автоматически.

В результате получаем форму колебаний

$$\left. \begin{aligned} \nu_1^2 = 8,40; \quad R_{q1} = 1; \quad R_{\alpha 1} = -0,04; \quad R_{Q1} = -0,08; \\ \nu_2^2 = 1,90; \quad R_{q2} = -0,04; \quad R_{\alpha 2} = 1; \quad R_{Q2} = 0,21; \\ \nu_3^2 = 0,49; \quad R_{q3} = 0,02; \quad R_{\alpha 3} = -0,04; \quad R_{Q3} = 1. \end{aligned} \right\} \quad (8.105)$$

опять подставляется в правые части системы (8.110) и т. д. Хотя сходимость процесса и является медленной (т. е. нужно повторять его много раз для получения достаточно точных результатов), но зато вычисления чрезвычайно просты. Разумеется, метод неприменим, когда помимо D_{11} имеются диагональные элементы, близкие к искомому значению λ , т. е. при наличии резонанса в нулевом приближении.

В методе двойной итерации Маянца ¹⁾ решение системы уравнений (8.109) относительно R_2, R_3, \dots, R_n само находится путём её итерации на каждой ступени процесса, т. е. для каждого приближённого значения λ , — сперва при значении $\lambda = \lambda_0$, затем при значениях $\lambda = \lambda_1, \lambda = \lambda_2, \lambda = \lambda_3$ и т. д. Сходимость этого процесса является также медленной. Достоинство метода заключается в возможности оценивать в некоторых случаях погрешности отдельных приближений.

Наиболее эффективным методом одновременного определения корней вековых уравнений и соответствующей им формы колебаний является другой метод Маянца (названный им методом уточнения корней вековых уравнений и численного анализа их зависимости от параметров соответствующих матриц) ²⁾. Он состоит в том, что для ускорения процесса итерации уравнение (8.108) заменяется другим, эквивалентным уравнением, а решение системы (8.109) достигается применением общей схемы последовательного исключения переменных. При этом из решения неоднородной системы (8.109) для одних значений свободных членов $D_{21}, D_{31}, \dots, D_{n1}$ легко получается её решение для любых других их значений, что позволяет сравнительно просто вычислить зависимость частот и формы колебаний от различных параметров.

Ниже мы рассмотрим метод Гопштейна как наиболее простой, и основной метод уточнения корней вековых уравнений Маянца, который несомненно найдёт широкое применение при расчёте частот колебаний молекул. Метод двойной итерации Маянца ввиду его сложности мы разбирать не будем.

Метод Гопштейна ³⁾

Мы исходим из уравнения (8.108) и системы уравнений (8.110), которые можно записать в виде

$$\lambda = D_{11} + \sum_{j=0}^n D_{1j} R_j \quad (8.111)$$

и

$$R_j = \frac{1}{\lambda - D_{i1}} \left(D_{i1} + \sum_{j \neq 1, i} D_{ij} R_j \right). \quad (8.112)$$

¹⁾ Л. С. Маянец, ДАН 48 (№ 5), 334 (1945).

²⁾ Л. С. Маянец, ДАН 50, 121 (1946).

³⁾ Н. М. Гопштейн, ДАН, 43 (№ 9), 372 (1944).

Мы выбираем какие-нибудь значения λ_0 и $R_j^{(0)}$ величин λ и R_j в качестве начальных, подставляем их в правую часть уравнений (8.112) и определяем новые значения $R_j^{(1)}$, а затем по ним находим из (8.111) новое значение λ_1 . Подставляя в правую часть (8.112) λ_1 и $R_j^{(1)}$, мы находим значения $R_j^{(2)}$ и по ним — λ_2 из (8.111) и т. д. Разумеется, это имеет смысл, когда процесс будет сходящимся, что зависит от выбора начальных значений λ_0 и $R_j^{(0)}$. От их выбора будет зависеть и быстрота сходимости процесса, т. е. число операций, которое необходимо выполнить. За начальные значения в ряде случаев могут быть выбраны просто значения $\lambda_0 = D_{11}$ и $R_j = R_j^0 = 0$. Достоинством метода является крайняя простота выкладок и автоматический контроль результатов на каждой стадии расчётов.

Рассмотрим в качестве примера определения частот и формы колебаний случай дважды вырожденных колебаний молекулы дейтерометана CH_3D , для которой матрица полного взаимодействия имеет вид:

	q	α	α'
q	9,118	0,272	0,272
α	-0,531	1,992	-0,348
α'	-0,788	-0,322	1,447

(8.113)

где q , α и α' — координаты симметрии, описывающие изменения связей $\text{C}-\text{H}$, углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ и углов $\text{H}-\text{C}-\text{D}$.

Для определения корня λ^2 мы представляем соответствующую систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} (9,118 - \lambda) R_q + 0,272 R_\alpha + 0,272 R_{\alpha'} &= 0, \\ -0,531 R_q + (1,992 - \lambda) R_\alpha - 0,348 R_{\alpha'} &= 0, \\ -0,788 R_q - 0,322 R_\alpha + (1,447 - \lambda) R_{\alpha'} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8.114)$$

в виде

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 9,118 + 0,272 R_\alpha + 0,272 R_{\alpha'}, \\ R_\alpha &= -\frac{1}{\lambda - 1,992} (-0,531 - 0,348 R_{\alpha'}), \\ R_{\alpha'} &= \frac{1}{\lambda - 1,447} (-0,788 - 0,322 R_\alpha), \end{aligned} \right\} \quad (8.115)$$

где положено $R_q = 1$ и ω^2 обозначено через λ . В качестве нулевого приближения полагаем $\lambda_0 = 9,118$, $R_\alpha^{(0)} = R_{\alpha'}^{(0)} = 0$ и сперва определяем из (8.115) $R_\alpha^{(1)}$

и $R_{\alpha'}^{(1)}$, а затем λ_1 :

$$R_{\alpha}^{(1)} = \frac{-0,531}{9,118 - 1,992} = -0,074, \quad R_{\alpha'}^{(1)} = \frac{-0,788}{9,118 - 1,447} = -0,090,$$

$$\lambda_1 = 9,118 - 0,272 \cdot 0,074 - 0,272 \cdot 0,090 = 9,087.$$

Подстановка этих значений опять в (8.125) даёт систему значений

$$R_{\alpha}^{(2)} = -0,079, \quad R_{\alpha'}^{(2)} = -0,090, \quad \lambda_2 = 9,069, \quad (8.116)$$

которая в дальнейших приближениях уже не изменяется. Для определения корня $\sqrt{\alpha}^2$ мы получаем системы уравнений (при $R_{\alpha} = 1$)

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 1,992 - 0,348 R_{\alpha'} - 0,531 R_q, \\ R_q &= \frac{1}{\lambda - 9,118} (0,272 + 0,272 R_{\alpha'}), \\ R_{\alpha'} &= \frac{1}{\lambda - 1,447} (-0,322 - 0,788 R_q). \end{aligned} \right\} \quad (8.117)$$

Мы находим

в нулевом приближении	$R_q^{(0)} = 0,$	$R_{\alpha'}^{(0)} = 0,$	$\lambda_0 = 1,992,$
в первом	»	$R_q^{(1)} = -0,038,$	$R_{\alpha'}^{(1)} = -0,591, \lambda_1 = 2,217,$
во втором	»	$R_q^{(2)} = -0,016,$	$R_{\alpha'}^{(2)} = -0,379, \lambda_2 = 2,139,$
в третьем	»	$R_q^{(3)} = -0,024,$	$R_{\alpha'}^{(3)} = -0,450, \lambda_3 = 2,161,$
в четвёртом	»	$R_q^{(4)} = -0,021,$	$R_{\alpha'}^{(4)} = -0,434, \lambda_4 = 2,154,$
в пятом	»	$R_q^{(5)} = -0,022,$	$R_{\alpha'}^{(5)} = -0,435, \lambda_5 = 2,155,$
в шестом	»	$R_q^{(6)} = -0,022,$	$R_{\alpha'}^{(6)} = -0,435, \lambda_6 = 2,154.$

Наконец, для определения корня $\sqrt{\alpha'}^2$ мы получаем систему уравнений (при $R_{\alpha'} = 1$):

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 1,447 - 0,788 R_q - 0,322 R_{\alpha}, \\ R_{\alpha} &= \frac{1}{\lambda - 1,992} (-0,348 - 0,531 R_q), \\ R_q &= \frac{1}{\lambda - 9,118} (0,272 + 0,272 R_{\alpha}). \end{aligned} \right\} \quad (8.118)$$

Мы находим

в нулевом приближении	$R_q^{(0)} = 0,$	$R_\alpha^{(0)} = 0,$	$\lambda_0 = 1,447,$
в первом	» $R_q^{(1)} = -0,035,$	$R_\alpha^{(1)} = 0,639,$	$\lambda_1 = 1,269,$
во втором	» $R_q^{(2)} = -0,055,$	$R_\alpha^{(2)} = 0,448,$	$\lambda_2 = 1,360,$
в третьем	» $R_q^{(3)} = -0,050,$	$R_\alpha^{(3)} = 0,503,$	$\lambda_3 = 1,323,$
в четвёртом	» $R_q^{(4)} = -0,052,$	$R_\alpha^{(4)} = 0,480,$	$\lambda_4 = 1,333,$
в пятом	» $R_q^{(5)} = -0,052,$	$R_\alpha^{(5)} = 0,486,$	$\lambda_5 = 1,330,$
в шестом	» $R_q^{(6)} = -0,052,$	$R_\alpha^{(6)} = 0,484,$	$\lambda_6 = 1,332.$

Таким образом, окончательно мы получаем следующие значения частот и формы колебаний для вырожденных колебаний молекулы CH_3D :

$$\left. \begin{aligned} \nu_q^2 &= 9,069 & \nu_q &= 3012 \text{ см}^{-1}; & R_q &= 1, & R_\alpha &= -0,079, \\ \nu_\alpha^2 &= 2,154, & \nu_\alpha &= 1468 \text{ см}^{-1}; & R_\alpha &= 1, & R_q &= -0,022, \\ \nu_{\alpha'}^2 &= 1,332, & \nu_{\alpha'} &= 1154 \text{ см}^{-1}; & R_{\alpha'} &= 1, & R_q &= -0,052, \\ & & & & R_{\alpha'} &= -0,090, & \alpha &= -0,073q, & \beta &= -0,090q, \\ & & & & R_{\alpha'} &= -0,435; & q &= -0,022\alpha, & \alpha' &= -0,435\alpha, \\ & & & & R_\alpha &= 0,484; & q &= -0,052\alpha', & \alpha &= 0,484\alpha'. \end{aligned} \right\} \quad (8.119)$$

Как видно на этом примере, точность, получаемая при применении метода итерации, зависит от числа операций.

Результаты для одних лишь частот по методу последовательной диагонализации могут быть получены с несколько меньшей точностью значительно быстрее. Мы получаем, учитывая в (8.113) взаимодействие координаты q с координатами α и α' по формулам (8.46), поправки к диагональным членам

$$(q, \alpha) \Delta = \frac{-0,272 \cdot 0,531}{9,118 - 1,992} = -0,028; \quad (q, \alpha') \Delta = \frac{-0,272 \cdot 0,788}{9,118 - 1,447} = -0,025,$$

что даёт матрицу

	q	α	α'
q	9,065	0	0
α	0	2,020	-0,348
α'	0	-0,322	1,472

(8.120)

в которой отделяется корень $\nu_q^2 = 9,065$.

Таким образом, B_{ij} является функцией от Δ

$$B_{ij} = B_{ij}(\Delta). \quad (8.129)$$

В результате определитель (8.123) принимает вид

$$\begin{vmatrix} -\Delta & G_2 & G_3 & \dots & G_n \\ F_2 & B_{22} & B_{23} & \dots & B_{2n} \\ F_3 & B_{32} & B_{33} & \dots & B_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_n & B_{n2} & B_{n3} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (8.130)$$

и уравнения (8.121) и (8.122), которые необходимо решить для нахождения корня Δ , запишутся так:

$$\Delta = G_2 R_2 + G_3 R_3 + \dots + G_n R_n = \sum_i G_i R_i, \quad (8.131)$$

$$\left. \begin{aligned} B_{22} R_2 + B_{23} R_3 + \dots + B_{2n} R_n &= -F_2, \\ B_{32} R_2 + B_{33} R_3 + \dots + B_{3n} R_n &= -F_3, \\ \dots & \dots \\ B_{n2} R_2 + B_{n3} R_3 + \dots + B_{nn} R_n &= -F_n \end{aligned} \right\} \quad (8.132)$$

или, сокращённо,

$$\sum_i B_{ji} R_i = -F_j. \quad (8.133)$$

Здесь и в дальнейшем i и j меняются от 2 до n . Функциями от Δ являются элементы матрицы B и, следовательно, решения R_j системы (8.132). Поэтому мы можем записать (8.131) и (8.133) в виде

$$\Delta = \sum_i G_i R_i(\Delta), \quad (8.134)$$

$$\sum_i B_{ji}(\Delta) R_i(\Delta) = -F_j. \quad (8.135)$$

Величины F_j и G_i являются заданными и от Δ не зависят.

Разрешая линейную систему уравнений (8.135) относительно R_i , мы получим

$$R_i(\Delta) = - \sum_l C_{il}(\Delta) F_l, \quad (8.136)$$

где коэффициенты C_{il} — элементы матрицы C , обратной матрице B , — удовлетворяют условиям

$$\sum_i B_{ji}(\Delta) C_{il}(\Delta) = \delta_{jl} = \begin{cases} 1 & \text{при } l = j \\ 0 & \text{при } l \neq j \end{cases} \quad (8.137)$$

и являются, так же как и коэффициенты B_{ji} , функциями от Δ .

При выполнении процесса итерации для совокупности уравнений (8.134) и (8.135) сперва в систему (8.135) подставляется значение

$$\Delta_1 = \lambda_0 - D_{11}, \quad (8.138)$$

соответствующее первоначально выбранному исходному значению $\lambda_0 = \omega_0^2$. Решение этой системы

$$R_i(\Delta_1) = - \sum_l C_{il} F_l \quad (8.139)$$

подставляется в (8.134), что даёт

$$\Delta_2 = \sum_i G_i R_i(\Delta_1). \quad (8.140)$$

Повторяя те же операции с Δ_2 , мы находим Δ_3 и т. д. Мы получаем метод последовательных приближений и для s -й стадии процесса итерации будем иметь формулы

$$\Delta_{s+1} = \sum_i G_i R_i(\Delta_s), \quad (8.141)$$

где

$$R_i(\Delta_s) = - \sum_l C_{il}(\Delta_s) F_l \quad (8.142)$$

решения системы

$$\sum_i B_{ji}(\Delta_s) R_i(\Delta_s) = -F_j. \quad (8.143)$$

Если последовательность

$$\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_s, \dots \quad (8.144)$$

сходится к значению Δ_∞ , то последовательность

$$R_i(\Delta_1), R_i(\Delta_2), \dots, R_i(\Delta_s), \dots \quad (i = 2, 3, \dots, n) \quad (8.145)$$

сходится к значениям

$$R_i(\Delta_\infty) \doteq - \sum_l C_{il}(\Delta_\infty) F_l. \quad (8.146)$$

Система величин Δ_∞ и $R_i(\Delta_\infty)$ ($i = 2, 3, \dots, n$) даёт точное решение задачи.

Сходимость процесса итерации легко пояснить графически¹⁾.

Уравнение (8.134) является уравнением типа

$$\Delta = f(\Delta); \quad (8.147)$$

$\Delta = \Delta_\infty$ является решением этого уравнения, т. е.

$$\Delta_\infty = f(\Delta_\infty). \quad (8.148)$$

Построим две функции

$$y = \Delta \quad \text{и} \quad y = f(\Delta). \quad (8.149)$$

Первая представляет прямую с углом наклона 45° , проходящую через начало координат, вторая — некоторую кривую, пересекающуюся с прямой $y = \Delta$ в точке $\Delta = \Delta_\infty$. Рассмотрим случай, изображённый на рис. 124, а. Значение $f(\Delta)$ в точке Δ_1 даёт Δ_2 [ср. (8.140)], которое определяется графически, проводя через точку $y_1 = f(\Delta_1)$ прямую, параллельную оси Δ , до пересечения с прямой $y = \Delta$. $f(\Delta_2)$ даёт Δ_3 и т. д. Для данного случая $\Delta_2 < \Delta_1$, $\Delta_3 < \Delta_2$, $\Delta_4 < \Delta_3$, ... и ряд значений $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, \dots$ сходится к значению Δ_∞ , соответствующему точке пересечения. В случае, изображённом на рис. 124, б, наоборот, $\Delta_2 > \Delta_1$, $\Delta_3 > \Delta_2$ и процесс не является сходящимся. Сходимость будет иметь место, если наклон кривой $f(\Delta)$ в области итерации меньше, чем наклон прямой $y = \Delta$, т. е. меньше единицы. Легко убедиться, что в случае отрицательного наклона

¹⁾ См., например, Брадис, Теория и практика вычислений, Учпедгиз, 1935, стр. 213.

при $-1 < \frac{df}{d\Delta} < 0$ получается сходимость (рис. 124, в), а при $\frac{df}{d\Delta} < -1$ её не будет (рис. 124, г). Поэтому условие сходимости (для интервала итерации) можно записать в общем виде как

$$\left| \frac{df}{d\Delta} \right| < 1. \quad (8.150)$$

Из рис. 124, а очевидно, что сходимость будет тем быстрее, чем меньше наклон функции $f(\Delta)$ в области итерации, т. е. чем ближе к нулю производная $\frac{df}{d\Delta}$ (например, для пунктирной кривой Δ'_2 лежит ближе к Δ_∞ , чем Δ_3).

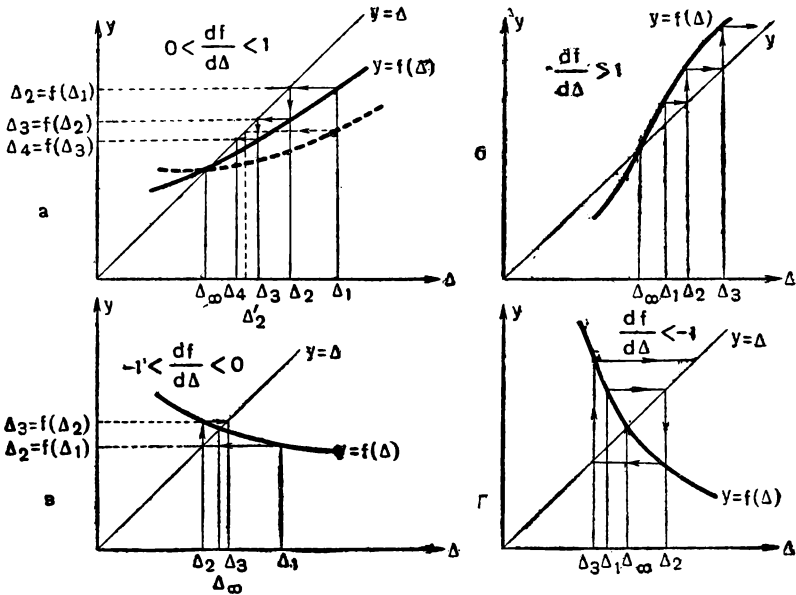


Рис. 124. Графическое рассмотрение метода итерации:

а — случай $0 < \frac{df}{d\Delta} < 1$, б — случай $\frac{df}{d\Delta} > 1$, в — случай $-1 < \frac{df}{d\Delta} < 0$,

г — случай $\frac{df}{d\Delta} < -1$.

Данное обстоятельство позволяет заменить уравнение $\Delta = f(\Delta)$ эквивалентным ему уравнением так, чтобы ускорить процесс итерации. Для этого мы вводим новую функцию

$$\varphi(\Delta) = \Delta + \alpha(\Delta) [\Delta - f(\Delta)], \quad (8.151)$$

удовлетворяющую, в силу условия (8.148), аналогичному условию

$$\varphi(\Delta_\infty) = \Delta_\infty. \quad (8.152)$$

Функцию $\alpha(\Delta)$ мы подберём так, чтобы производная $\frac{d\varphi(\Delta)}{d\Delta}$ была близка к нулю. Эта производная равна

$$\frac{d\varphi(\Delta)}{d\Delta} = 1 + \alpha(\Delta) \left[1 - \frac{df(\Delta)}{d\Delta} \right] + \frac{d\alpha(\Delta)}{d\Delta} [\Delta - f(\Delta)]. \quad (8.153)$$

При $\Delta = \Delta_\infty$ последний член в правой части обращается в нуль и для малости производной в области, близкой к Δ_∞ , достаточно положить

$$1 + \alpha(\Delta) \left[1 - \frac{df(\Delta)}{d\Delta} \right] = 0, \quad (8.154)$$

откуда

$$\alpha(\Delta) = - \frac{1}{1 - \frac{df(\Delta)}{d\Delta}}. \quad (8.155)$$

Подстановка (8.155) в (8.151) даёт

$$\varphi(\Delta) = \Delta - \frac{\Delta - f(\Delta)}{1 - \frac{df(\Delta)}{d\Delta}} = \frac{f(\Delta) - \Delta \cdot \frac{df(\Delta)}{d\Delta}}{1 - \frac{df(\Delta)}{d\Delta}}. \quad (8.156)$$

Беря для итерации вместо уравнения $\Delta = f(\Delta)$ уравнение

$$\Delta = \varphi(\Delta) = \frac{f(\Delta) - \Delta \cdot \frac{df(\Delta)}{d\Delta}}{1 - \frac{df(\Delta)}{d\Delta}}, \quad (8.157)$$

мы получаем более быструю сходимость процесса последовательных приближений к значению Δ_∞ , обусловленную пологим ходом функции $\varphi(\Delta)$ вблизи Δ_∞ ; при $\Delta = \Delta_\infty$ её производная согласно (8.153), (8.154) и (8.148) обращается в нуль. В рассматриваемой задаче согласно (8.134) $f(\Delta) = \sum_i G_i R_i$, и уравнение (8.157) будет иметь вид

$$\Delta = \frac{\sum_i G_i R_i - \Delta \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\sum_i G_i R_i \right)}{1 - \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\sum_i G_i R_i \right)} = \frac{\sum_i G_i R_i - \Delta \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}{1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}. \quad (8.158)$$

Здесь мы учли, что величины G_i , как уже отмечалось выше, от Δ не зависят. В этой формуле мы пишем частные производные вместо полных, так как допускаем зависимость величин G и R от других параметров, помимо Δ (см. ниже, стр. 319).

Для итерации уравнения (8.134) нужно, как мы видели, находить величины $R_i(\Delta)$ путём решения системы (8.135). Для итерации уравнения (8.158) нужно определять помимо величин $R_i(\Delta)$ и их производные $\frac{\partial R_i(\Delta)}{\partial \Delta}$. Легко найти выражения для этих производных.

Согласно (8.136) получаем

$$\frac{\partial R_i(\Delta)}{\partial \Delta} = - \sum_j \frac{\partial C_{ij}(\Delta)}{\partial \Delta} F_j. \quad (8.159)$$

Дифференцирование соотношения (8.137) даёт, в силу (8.128),

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Delta} \sum_k B_{lk} C_{kj} &= \sum_k \frac{\partial B_{lk}}{\partial \Delta} C_{kj} + \sum_k B_{lk} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \Delta} = \\ &= - \sum_k \delta_{lk} C_{kj} + \sum_k B_{lk} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \Delta} = - C_{lj} + \sum_k B_{lk} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \Delta} = 0. \end{aligned} \quad (8.160)$$

Следовательно,

$$\sum_k B_{lk} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \Delta} = C_{lj}. \quad (8.161)$$

Умножая на C_{li} и суммируя по l , находим согласно (8.137)

$$\sum_{lk} C_{li} B_{lk} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \Delta} = \sum_k \delta_{lk} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \Delta} = \frac{\partial C_{ij}}{\partial \Delta} = \sum_l C_{li} C_{lj}. \quad (8.162)$$

При подстановке в (8.159) получаем

$$\frac{\partial R_i(\Delta)}{\partial \Delta} = - \sum_{lj} C_{li} C_{lj} F_j = - \sum_l C_{li} \sum_j C_{lj} F_j. \quad (8.163)$$

Учитывая (8.136), находим окончательные выражения для производных:

$$\frac{\partial R_i(\Delta)}{\partial \Delta} = \sum_l C_{li} R_l, \quad (8.164)$$

аналогичные выражениям (8.136) самих величин R_i через F_l .

Совершенно так же, как величины

$$R_i = - \sum_l C_{li} F_l \quad (8.165)$$

являются решениями уравнений

$$\sum_j B_{ji} R_j = - F_j \quad (8.166)$$

[см. (8.135) и (8.136) или (8.142) и (8.143)], производные

$$\frac{\partial R_i}{\partial \Delta} = \sum_l C_{li} R_l \quad (8.167)$$

являются решениями уравнений

$$\sum_j B_{ji} \frac{\partial R_j}{\partial \Delta} = R_i, \quad (8.168)$$

отличие которых от уравнений (8.166) состоит в замене в правых частях величин $-F_j$ величинами R_j при тех же коэффициентах B_{ji} в левых частях.

Окончательная система уравнений, которая подвергается итерации при применении метода Маянца, состоит из совокупности уравнений (8.158), (8.166) и (8.168). Таким образом, мы имеем

$$\Delta = \frac{\sum_i G_i R_i - \Delta \cdot \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}{1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}, \quad (8.169)$$

где R_i — решения системы

$$\sum_j B_{ji} R_i = -F_j, \quad (8.170)$$

а $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$ — решения системы

$$\sum_j B_{jt} \frac{\partial R_i}{\partial \Delta} = R_j. \quad (8.171)$$

В левые части уравнений (8.171) входят те же коэффициенты, что и в левые части уравнений (8.170), а в правые части подставляются решения уравнений (8.170). Следовательно, сперва надо решать систему (8.170), а затем систему (8.171).

Процесс итерации выполняется следующим образом. В качестве начального значения Δ мы попрежнему берём $\Delta'_1 = \Delta_1 = \lambda_0 - D_{11}$, решаем системы уравнений (8.170) и (8.171) при $B_{ji} = B_{ji}(\Delta'_1)$ и найденные значения величин R_i и $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$ подставляем в (8.169), что даёт нам Δ'_2 . Повторяя те же операции с Δ'_2 , мы находим Δ'_3 и т. д. Для s -й стадии процесса мы будем иметь формулы

$$\Delta'_{s+1} = \frac{\sum_i G_i R_i(\Delta'_s) - \Delta'_s \sum_i G_i \left(\frac{\partial R_i}{\partial \Delta} \right)_{\Delta=\Delta'_s}}{1 - \sum_i G_i \left(\frac{\partial R_i}{\partial \Delta} \right)_{\Delta=\Delta'_s}}, \quad (8.172)$$

где $R_i(\Delta'_s)$ — решения системы

$$\sum_j B_{ji}(\Delta'_s) R_i(\Delta'_s) = -F_j, \quad (8.173)$$

а $\left(\frac{\partial R_i}{\partial \Delta} \right)_{\Delta=\Delta'_s}$ — решения системы

$$\sum_j B_{jt}(\Delta'_s) \left(\frac{\partial R_i}{\partial \Delta} \right)_{\Delta=\Delta'_s} = R_j(\Delta'_s). \quad (8.174)$$

Значения $\Delta'_1 = \Delta$, Δ'_2 , Δ'_3 , ... образуют последовательность, сходящуюся быстрее, чем прежняя последовательность Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , ... Именно это обеспечивает эффективность метода Маянца.

Для решения систем уравнений (8.173) и (8.174) применяется обычная (астрономическая) схема последовательного исключения переменных, позволяющая легко найти решение для $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$, когда найдено решение для самих R_i ¹⁾.

Рассмотрим применение этой схемы на примере решения векового уравнения пятого порядка

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & D_{13} & D_{14} & D_{15} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & D_{23} & D_{24} & D_{25} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} - \omega^2 & D_{34} & D_{35} \\ D_{41} & D_{42} & D_{43} & D_{44} - \omega^2 & D_{45} \\ D_{51} & D_{52} & D_{53} & D_{54} & D_{55} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (8.175)$$

которое в соответствии с (8.123) мы запишем в виде

$$\begin{vmatrix} -\Delta & G_2 & G_3 & G_4 & G_5 \\ \hline F_2 & B_{22} & B_{23} & B_{24} & B_{25} \\ F_3 & B_{32} & B_{33} & B_{34} & B_{35} \\ F_4 & B_{42} & B_{43} & B_{44} & B_{45} \\ F_5 & B_{52} & B_{53} & B_{54} & B_{55} \end{vmatrix} = 0. \quad (8.176)$$

Системы уравнений, которые необходимо решать на каждой стадии расчёта, согласно (8.173) и (8.174) имеют вид

$$\left. \begin{aligned} B_{22}R_2 + B_{23}R_3 + B_{24}R_4 + B_{25}R_5 &= -F_2, \\ B_{32}R_2 + B_{33}R_3 + B_{34}R_4 + B_{35}R_5 &= -F_3, \\ B_{42}R_2 + B_{43}R_3 + B_{44}R_4 + B_{45}R_5 &= -F_4, \\ B_{52}R_2 + B_{53}R_3 + B_{54}R_4 + B_{55}R_5 &= -F_5 \end{aligned} \right\} \quad (8.177)$$

и

$$\left. \begin{aligned} B_{22} \frac{\partial R_2}{\partial \Delta} + B_{23} \frac{\partial R_3}{\partial \Delta} + B_{24} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} + B_{25} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= R_2, \\ B_{32} \frac{\partial R_2}{\partial \Delta} + B_{33} \frac{\partial R_3}{\partial \Delta} + B_{34} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} + B_{35} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= R_3, \\ B_{42} \frac{\partial R_2}{\partial \Delta} + B_{43} \frac{\partial R_3}{\partial \Delta} + B_{44} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} + B_{45} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= R_4, \\ B_{52} \frac{\partial R_2}{\partial \Delta} + B_{53} \frac{\partial R_3}{\partial \Delta} + B_{54} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} + B_{55} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= R_5. \end{aligned} \right\} \quad (8.178)$$

Решим сперва первую систему. Деля первое уравнение на B_{22} , мы имеем

$$R_2 + b_{23}R_3 + b_{24}R_4 + b_{25}R_5 = -f_2, \quad (8.179)$$

где

$$b_{23} = \frac{B_{23}}{B_{22}}, \quad b_{24} = \frac{B_{24}}{B_{22}}, \quad b_{25} = \frac{B_{25}}{B_{22}}, \quad f_2 = \frac{F_2}{B_{22}}. \quad (8.180)$$

¹⁾ См. Н. И. Идельсон, Способ наименьших квадратов, КУБУЧ, 1932, стр. 47. Л. С. Маяц несколько видоизменил данную схему.

Умножая (8.179) на B_{32} , B_{42} и B_{52} и вычитая из второго, из третьего и из четвертого уравнений (7.177) соответственно, мы исключаем R_2 и получаем систему трёх уравнений относительно R_3 , R_4 , R_5 :

$$\left. \begin{aligned} (B_{33} - B_{32}b_{23})R_3 + (B_{34} - B_{32}b_{24})R_4 + (B_{35} - B_{32}b_{25}) &= -(F_3 - B_{32}f_2), \\ (B_{43} - B_{42}b_{23})R_3 + (B_{44} - B_{42}b_{24})R_4 + (B_{45} - B_{42}b_{25}) &= -(F_4 - B_{42}f_2), \\ (B_{53} - B_{52}b_{23})R_3 + (B_{54} - B_{52}b_{24})R_4 + (B_{55} - B_{52}b_{25}) &= -(F_5 - B_{52}f_2), \end{aligned} \right\} \quad (8.181)$$

которые мы запишем в виде

$$\left. \begin{aligned} B'_{33}R_3 + B'_{34}R_4 + B'_{35}R_5 &= -F'_3, \\ B'_{43}R_3 + B'_{44}R_4 + B'_{45}R_5 &= -F'_4, \\ B'_{53}R_3 + B'_{54}R_4 + B'_{55}R_5 &= -F'_5, \end{aligned} \right\} \quad (8.182)$$

где

$$\begin{aligned} B'_{33} = B_{33} - B_{32}b_{23} &= \begin{vmatrix} 1 & b_{23} \\ B_{32} & B_{33} \end{vmatrix}; & B'_{34} = B_{34} - B_{32}b_{24} = \\ &= \begin{vmatrix} 1 & b_{24} \\ B_{32} & B_{34} \end{vmatrix}; & \dots \end{aligned} \quad (8.183)$$

Теперь исключаем из системы (8.182) R_3 . Для этого мы делим первое уравнение на B'_{33} :

$$R_3 + b_{34}R_4 + b_{35}R_5 = -f_3, \quad (8.184)$$

где

$$b_{34} = \frac{B'_{34}}{B'_{33}}, \quad b_{35} = \frac{B'_{35}}{B'_{33}} \quad \text{и} \quad f_3 = \frac{F'_3}{B'_{33}}. \quad (8.185)$$

Вычитая это уравнение, умноженное на B'_{43} и B'_{53} из второго и третьего уравнений системы (8.182) соответственно, мы исключаем R_3 и приходим к системе

$$\left. \begin{aligned} B''_{44}R_4 + B''_{45}R_5 &= -F''_4, \\ B''_{54}R_4 + B''_{55}R_5 &= -F''_5. \end{aligned} \right\} \quad (8.186)$$

Деля первое уравнение на B''_{44} , получаем

$$R_4 + b_{45}R_5 = -f_4, \quad (8.187)$$

где

$$b_{45} = \frac{B''_{45}}{B''_{44}} \quad \text{и} \quad f_4 = \frac{F''_4}{B''_{44}}, \quad (8.188)$$

а исключение R_4 даёт

$$B'''_{55}R_5 = -F'''_5 \quad (8.189)$$

или

$$R_5 = -\frac{F'''_5}{B'''_{55}} = -f_5. \quad (8.190)$$

Мы получаем в результате для искомых величин R_2, R_3, R_4, R_5 , согласно (8.179), (8.184), (8.187) и (8.190), систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} R_2 + b_{23}R_3 + b_{24}R_4 + b_{25}R_5 &= -f_2, \\ R_3 + b_{34}R_4 + b_{35}R_5 &= -f_3, \\ R_4 + b_{45}R_5 &= -f_4, \\ R_5 &= -f_5, \end{aligned} \right\} \quad (8.191)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} R_5 &= -f_5, \\ R_4 &= -f_4 - b_{45}R_5, \\ R_3 &= -f_3 - b_{35}R_5 - b_{34}R_4, \\ R_2 &= -f_2 - b_{25}R_5 - b_{24}R_4 - b_{23}R_3. \end{aligned} \right\} \quad (8.192)$$

Для решения системы (8.178) нужно лишь заменить во всех формулах F_2, F_3, F_4, F_5 на найденные значения $-R_2, -R_3, -R_4, -R_5$, тогда f_2 заменится на $-r_2 = -\frac{R_2}{B_{22}}$, $F_3' = F_3 - B_{32}f_2$ на $-R_3' = -R_3 + B_{32}r_2$ и т. д.

В результате получим систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial R_2}{\partial \Delta} + b_{23} \frac{\partial R_3}{\partial \Delta} + b_{24} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} + b_{25} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= r_2, \\ \frac{\partial R_3}{\partial \Delta} + b_{34} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} + b_{35} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= r_3, \\ \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} + b_{45} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= r_4, \\ \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= r_5, \end{aligned} \right\} \quad (8.193)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} &= r_5, \\ \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} &= r_4 - b_{45} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta}, \\ \frac{\partial R_3}{\partial \Delta} &= r_3 - b_{35} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} - b_{34} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta}, \\ \frac{\partial R_2}{\partial \Delta} &= r_2 - b_{25} \frac{\partial R_5}{\partial \Delta} - b_{24} \frac{\partial R_4}{\partial \Delta} - b_{23} \frac{\partial R_3}{\partial \Delta}. \end{aligned} \right\} \quad (8.194)$$

Мы видим, что действительно решение системы (8.178) легко получается из решения системы (8.177).

Определив величины R_i и $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$, мы можем составить суммы $\sum_i G_i R_i$ и $\sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$ и, следовательно, найти выражение

$$\frac{\sum_i G_i R_i - \Delta \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}{1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}, \quad (8.195)$$

дающее, согласно (8.169), значение Δ в соответствующем приближении.

Вычисления на каждой стадии процесса итерации удобно располагать так, как показано на схеме таблицы 29 (стр. 314).

В верхней строке выписывается значение величин G_i . В следующих строках, образующих первую ступень вычислений, выписываются коэффициенты уравнений системы (8.176), соответствующие значению $\Delta = \Delta'_8$, причём после коэффициентов первой строки пропускается одна строка, в которую вписываются эти коэффициенты, делённые на B_{22} (на коэффициент при R_2 в первом уравнении). Под каждым столбцом первой ступени подписываются суммы

$$\left. \begin{aligned} \sum_2 = B_{32} + B_{42} + B_{52}; \quad \sum_3 = B_{33} + B_{43} + B_{53}; \quad \sum_4 = B_{34} + B_{44} + B_{54}; \\ \sum_5 = B_{35} + B_{45} + B_{55}; \quad \sum_F = F_3 + F_4 + F_5. \end{aligned} \right\} (8.196)$$

Они нужны для контроля вычислений в дальнейшем. На второй ступени вычислений образуются коэффициенты B'_{ji} и F'_j ($i, j = 3, 4, 5$) уравнений (8.182), получающихся после исключения R_2 . В соответствии с (8.183) они вычисляются как миноры коэффициентов первой ступени, составленные из коэффициентов первого и данного столбца. Так же как и раньше, пропускается строка, в которую вписываются коэффициенты первой строки, делённые на B'_{33} . Под каждым столбцом подписываются суммы

$$\begin{aligned} S'_3 = B'_{33} + B'_{43} + B'_{53} &= \left| \begin{array}{cc} 1 & b_{23} \\ B_{32} & B_{33} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} 1 & b_{23} \\ B_{42} & B_{43} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{cc} 1 & b_{23} \\ B_{52} & B_{53} \end{array} \right| = \\ &= \left| \begin{array}{cc} 1 & b_{23} \\ B_{32} + B_{42} + B_{52} & B_{33} + B_{43} + B_{53} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{cc} 1 & b_{23} \\ \sum_2 & \sum_3 \end{array} \right|, \\ S'_4 = B'_{34} + B'_{44} + B'_{54} &= \left| \begin{array}{cc} 1 & b_{24} \\ \sum_2 & \sum_4 \end{array} \right| \text{ и т. д.,} \end{aligned} \quad (8.197)$$

равенство которых соответствующим минорам служит для контроля вычислений. В следующей строке выписываются суммы

$$\sum'_3 = B'_{43} + B'_{53}, \quad \sum'_4 = B'_{44} + B'_{54}, \quad \sum'_5 = B'_{45} + B'_{55}, \quad \sum'_F = F'_4 + F'_5, \quad (8.198)$$

нужные для контроля третьей ступени вычислений и отличающиеся от сумм S_i тем, что при сложении не учитываются коэффициенты первой строки ступени.

Аналогичным образом поступают на третьей ступени вычислений. Последней является четвёртая ступень; для систем уравнений с числом неизвестных более четырёх число ступеней соответственно увеличивается.

Мы получили в строках, отмеченных звёздочками, все коэффициенты b_{23} , b_{24} , b_{25} ; b_{34} , b_{35} ; b_{45} и f_2, f_3, f_4, f_5 , необходимые для вычисления последовательно величин R_5, R_4, R_3 и R_2 по формулам (8.192). R_5 получается как f_4 , взятое с обратным знаком. С помощью R_5 мы образуем произведения $R_5 b_{45}$, $R_5 b_{35}$, $R_5 b_{25}$, необходимые для вычисления R_4, R_3 и R_2 . Складывая f_4 и $R_5 b_{45}$ и меняя знак, мы получаем R_4 , которое выписываем в соответствующей строке слева. R_4 мы умножаем на b_{34} и b_{24} и получаем R_3 как сумму $f_3, R_5 b_{35}$ и $R_4 b_{34}$ с обратным знаком. Выписав $R_3 b_{23}$ и беря сумму $f_2, R_5 b_{25}, R_4 b_{24}$ и $R_3 b_{23}$ с обратным знаком, мы находим R_2 . Вычислив R_5, R_4, R_3 и R_2 , мы образуем произведение $\sum_i G_i R_i$.

Таблица 29

Схема вычислений по методу Маянца. $\Delta = \Delta'_8$

G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	G_6	F_j	$-R_j$
$\frac{1}{B_{22}}$	B_{22}	$B_{23} \frac{B_{23}}{B_{22}}$	$B_{24} \frac{B_{24}}{B_{22}}$	$B_{25} \frac{B_{25}}{B_{22}}$	$B_{26} \frac{B_{26}}{B_{22}}$	$f_2 = \frac{F_2}{B_{22}}$	$-R_2 = \frac{R_2}{B_{22}}$
*	1	$b_{23} = \frac{B_{23}}{B_{22}}$	$b_{24} = \frac{B_{24}}{B_{22}}$	$b_{25} = \frac{B_{25}}{B_{22}}$	$b_{26} = \frac{B_{26}}{B_{22}}$	F_3	$-r_2 = -\frac{R_3}{B_{22}}$
I ступень	B_{32}	B_{33}	B_{34}	B_{35}	B_{36}	F_4	$-R_4$
	B_{42}	B_{43}	B_{44}	B_{45}	B_{46}	F_5	$-R_5$
	B_{62}	B_{63}	B_{64}	B_{65}	B_{66}	F_6	$-R_6$
Σ	Σ_2	Σ_3	Σ_4	Σ_5	Σ_6	Σ_F	$-\Sigma_R$
$\frac{1}{B'_{33}}$	$B'_{33} = \frac{b_{23}}{B_{32}} \frac{B_{33}}{B_{33}}$	$B'_{34} = \frac{b_{23}}{B_{32}} \frac{B_{34}}{B_{33}}$	$B'_{35} = \frac{b_{24}}{B_{32}} \frac{B_{35}}{B_{33}}$	$B'_{36} = \frac{b_{25}}{B_{32}} \frac{B_{36}}{B_{33}}$	$B'_{37} = \frac{b_{26}}{B_{32}} \frac{B_{37}}{B_{33}}$	$F'_3 = \frac{f_2}{B_{32}} \frac{F_3}{B_{33}}$	$-R'_3 = \frac{r_2}{B_{32}} \frac{R_3}{B_{33}}$
*	1	$b_{31} = \frac{B'_{34}}{B'_{33}}$	$b_{35} = \frac{B'_{35}}{B'_{33}}$	$b_{36} = \frac{B'_{36}}{B'_{33}}$	$b_{37} = \frac{B'_{37}}{B'_{33}}$	$f_8 = \frac{F'_3}{B_{33}}$	$-r_3 = -\frac{R'_3}{B_{33}}$
II ступень	$B'_{43} = \frac{b_{28}}{B_{42}} \frac{B_{43}}{B_{48}}$	$B'_{44} = \frac{b_{28}}{B_{42}} \frac{B_{44}}{B_{48}}$	$B'_{45} = \frac{b_{24}}{B_{42}} \frac{B_{45}}{B_{44}}$	$B'_{46} = \frac{b_{25}}{B_{42}} \frac{B_{46}}{B_{45}}$	$B'_{47} = \frac{b_{26}}{B_{42}} \frac{B_{47}}{B_{46}}$	$F'_4 = \frac{f_2}{B_{42}} \frac{F_4}{B_{44}}$	$-R'_4 = \frac{r_2}{B_{42}} \frac{R_4}{B_{44}}$
	$B'_{63} = \frac{b_{28}}{B_{62}} \frac{B_{63}}{B_{63}}$	$B'_{64} = \frac{b_{28}}{B_{62}} \frac{B_{64}}{B_{63}}$	$B'_{65} = \frac{b_{24}}{B_{62}} \frac{B_{65}}{B_{64}}$	$B'_{66} = \frac{b_{25}}{B_{62}} \frac{B_{66}}{B_{65}}$	$B'_{67} = \frac{b_{26}}{B_{62}} \frac{B_{67}}{B_{66}}$	$F'_5 = \frac{f_2}{B_{62}} \frac{F_5}{B_{63}}$	$-R'_5 = \frac{r_2}{B_{62}} \frac{R_5}{B_{63}}$
S'	$S'_3 = \frac{b_{23}}{\Sigma_2} \frac{S_3}{\Sigma_3}$	$S'_4 = \frac{b_{24}}{\Sigma_2} \frac{S_4}{\Sigma_4}$	$S'_5 = \frac{b_{25}}{\Sigma_2} \frac{S_5}{\Sigma_5}$	$S'_6 = \frac{b_{26}}{\Sigma_2} \frac{S_6}{\Sigma_6}$	$S'_7 = \frac{b_{27}}{\Sigma_2} \frac{S_7}{\Sigma_7}$	$S'_F = \frac{f_2}{\Sigma_2} \frac{S_F}{\Sigma_F}$	$-S'_R = \frac{r_2}{\Sigma_2} \frac{-\Sigma_R}{\Sigma_R}$
Σ'	Σ'_3	Σ'_4	Σ'_5	Σ'_6	Σ'_7	Σ'_F	$-\Sigma'_R$

Продолжение

$1 \frac{1}{B_{44}''}$	$B_{44}'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{43} \end{array} \right \left \begin{array}{c} b_{34} \\ B'_{44} \end{array} \right $	$B_{45}'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{43} \end{array} \right \left \begin{array}{c} b_{45} \\ B_{45} \end{array} \right $	$F_4'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{43} \end{array} \right \left \begin{array}{c} f_3 \\ F'_4 \end{array} \right $	$-R_4'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{43} \end{array} \right \left \begin{array}{c} -r_3 \\ -R'_4 \end{array} \right $
$*$	1	$b_{45}'' = \frac{B_{45}''}{B_{44}''}$	$f_4 = \frac{F_4''}{B_{44}''}$	$-r_4 = -\frac{R_4''}{B_{44}''}$
<p>III ступень</p>	$B_{54}'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{53} \end{array} \right \left \begin{array}{c} b_{34} \\ B'_{54} \end{array} \right $	$B_{55}'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{53} \end{array} \right \left \begin{array}{c} b_{55} \\ B'_{55} \end{array} \right $	$F_5'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{53} \end{array} \right \left \begin{array}{c} f_5 \\ F'_5 \end{array} \right $	$-R_5'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{53} \end{array} \right \left \begin{array}{c} -r_5 \\ -R'_5 \end{array} \right $
S_4''	$S_4'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ \Sigma'_3 \end{array} \right \left \begin{array}{c} b_{34} \\ \Sigma'_4 \end{array} \right $	$S_5'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ \Sigma'_3 \end{array} \right \left \begin{array}{c} b_{35} \\ \Sigma'_5 \end{array} \right $	$S_F'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ \Sigma'_3 \end{array} \right \left \begin{array}{c} f_3 \\ \Sigma'_F \end{array} \right $	$-S_R'' = \left \begin{array}{c} 1 \\ \Sigma'_3 \end{array} \right \left \begin{array}{c} -r_3 \\ -\Sigma'_R \end{array} \right $
<p>IV ступень</p>	$1 \frac{1}{B_{55}'''}$	$B_{55}''' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{54} \end{array} \right \left \begin{array}{c} b_{45} \\ B'_{55} \end{array} \right $	$F_5''' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{54} \end{array} \right \left \begin{array}{c} f_4 \\ F'_5 \end{array} \right $	$-R_5''' = \left \begin{array}{c} 1 \\ B'_{54} \end{array} \right \left \begin{array}{c} -r_4 \\ -R'_5 \end{array} \right $
$*$	1	1	$f_6 = \frac{F_6''}{B_{55}''}$	$-r_6 = -\frac{R_6''}{B_{55}''}$
R_i	R_6	R_5	$\sum_i G_i R_i$	$\sum_i G_i R_i - \Delta \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$
R_2	R_4	R_3	f_4	$1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$
$\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$	$R_1 b_{34}$	$R_5 b_{35}$	f_3	$\sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$
$\frac{\partial R_2}{\partial \Delta}$	$R_1 b_{24}$	$R_5 b_{25}$	f_2	$\Delta'_{5+1} = \frac{\sum_i G_i R_i - \Delta \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}{1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}$
$\frac{\partial R_3}{\partial \Delta}$	$\frac{\partial R_4}{\partial \Delta}$	$\frac{\partial R_5}{\partial \Delta}$	$-r_6$	$-r_4$
$\frac{\partial R_3}{\partial \Delta} b_{23}$	$\frac{\partial R_4}{\partial \Delta} b_{34}$	$\frac{\partial R_5}{\partial \Delta} b_{35}$	$-r_3$	$-r_2$
$\frac{\partial R_4}{\partial \Delta}$	$\frac{\partial R_4}{\partial \Delta} b_{24}$	$\frac{\partial R_5}{\partial \Delta} b_{25}$	$-r_5$	$-r_1$

Для решения уравнений (8.177) относительно $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$ мы добавляем в схему ещё один столбец, в который вписываем $-R_2, -R_3, -R_4, -R_5$, и затем вычисляем остальные величины, стоящие в этом столбце. Найдя r_2, r_3, r_4 и r_5 , мы вычисляем, располагая опять вычисления «горкой», величины $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$ и затем $\sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$. Последней операцией является нахождение нового значения $\Delta = \Delta'_{s+1}$ по формуле (8.195).

Приведём численный пример расчётов по методу Маянца в случае трижды вырожденных колебаний молекулы тетраметилметана, который уже рассматривался выше. Решение, исходя из матрицы взаимодействия (8.70), дало приближённое значение корня $\lambda_Q = \omega_Q^2 = 0,81$. Мы вычислим этот корень, беря для него исходное значение

$$\omega^2 = 0,85,$$

которому соответствует значение

$$\Delta_1 = \omega^2 - D_{11} = 0,85 - 1,25 = -0,40.$$

Это будет служить проверкой нашего прежнего расчёта по методу последовательной диагонализации и вместе с тем явится хорошей иллюстрацией метода Маянца. Вычитая из диагональных элементов матрицы (8.70) $\omega^2 = D_{11} + \Delta = 1,25 + \Delta$, мы получаем матрицу

$$\begin{array}{c}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} F_i \left\{ \begin{array}{c} \overbrace{\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline -\Delta & -0,06 & -0,05 & -0,03 & -0,21 \\ \hline -1,41 & -0,95 - \Delta & 0,62 & 0,20 & 0,56 \\ \hline 0,09 & 0,04 & 0,54 - \Delta & -0,11 & -0,21 \\ \hline -0,02 & -0,06 & 0,22 & 0,86 - \Delta & 0,43 \\ \hline -0,75 & 0,27 & -0,53 & 0,06 & 0,06 - \Delta \\ \hline \end{array}} \\ \hline \end{array} \right. G_j \quad (8.199)
 \end{array}$$

Согласно (8.130) в первой строке стоят элементы G_i , в первом столбце элементы F_i , а матрица четвёртого ранга, отделённая жирной чертой, представляет собой матрицу $B(\Delta)$.

В таблице 30 приведены вычисления для рассматриваемого случая, в точном соответствии со схемой таблицы 29. В результате расчёта получаем $\Delta'_2 = -0,43$. Следующая ступень даёт то же самое значение, т. е. $\Delta'_3 = \Delta'_2 = \Delta_\infty = -0,43$ и $\omega^2 = 0,82$, что практически совпадает со значением, найденным по методу последовательной диагонализации. Если за начальное значение $\Delta'_1 = \Delta_1$ выбрать значение $-0,20$, то мы получаем ряд $\Delta'_1 = -0,20$; $\Delta'_2 = -0,33$; $\Delta'_3 = -0,41$; $\Delta'_4 = \Delta_\infty = -0,43$, быстро сходящийся к значению $\Delta_\infty = -0,43$, с которым практически совпадает уже Δ'_4 .

Преимущество применения формулы (8.169) вместо (8.134) особенно наглядно выступает, если сопоставить значения функций

$$f(\Delta) = \sum_i G_i R_i \tag{8.200}$$

и

$$\varphi(\Delta) = \frac{\sum_i G_i R_i - \Delta \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}{1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}} = \frac{f(\Delta) - \Delta \frac{\partial f}{\partial \Delta}}{1 - \frac{\partial f}{\partial \Delta}} \tag{8.201}$$

при различных Δ . Для рассматриваемого численного примера матрицы (8.199) это произведено в таблице 30 и показано на рис. 125.

Сравнение функций $f(\Delta)$ и $\varphi(\Delta)$

Δ	-0,45	-0,43	-0,40	-0,33	-0,20
$f(\Delta) = \sum_i G_i R_i$	-0,41	-0,43	-0,46	-0,53	-0,76
$\frac{\partial f(\Delta)}{\partial \Delta} = \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$	-0,82	-0,89	-0,99	-1,42	-3,24
$\varphi(\Delta) = \frac{f(\Delta) - \Delta \frac{\partial f(\Delta)}{\partial \Delta}}{1 - \frac{\partial f(\Delta)}{\partial \Delta}}$	-0,43	-0,43	-0,43	-0,41	-0,33

Мы видим, что в то время как $\varphi(\Delta)$ идёт весьма полого и в области значений Δ от $-0,45$ до $-0,40$ практически постоянно, функция $f(\Delta)$ резко меняется и при $\Delta > -0,40$ её производная $\frac{\partial f}{\partial \Delta}$ по абсолютному значению больше 1, что делает вообще неприменимым метод итерации в этой области [см. (8.150)].

При практическом применении метода Маянца может оказаться, что на такой-то ступени вычислений коэффициент B_{ii} (например, B'_{33}), на который делится первое уравнение, мал, что приводит к большим ошибкам при расчёте. Тогда следует разделить на наибольший по абсолютной величине коэффициент B_{il} ($l \neq i$) первой строки ступени.

При этом миноры типа $\begin{vmatrix} b_{ij} & 1 \\ B_{kj} & B_{kl} \end{vmatrix}$, образованные с помощью элементов столбцов, лежащих левее столбца с элементом B_{il} , нужно брать с обратным

Пример расчёта по методу Маянца

$$\Delta_1 = \Delta'_1 = -0,40$$

G_j	-0,06	-0,05	-0,03	-0,21	F_i	$-R_i$
$-\frac{1}{0,55} *$	-0,55	0,62	0,20	0,56	-1,41	0,41
I ступень	1	-1,13	-0,36	-1,02	2,56	-0,38
	0,04	0,94	-0,11	-0,21	0,09	-0,31
	-0,06	0,22	1,26	0,43	-0,02	0,83
	0,27	-0,53	0,06	0,46	-0,75	-2,26
Σ	0,25	0,63	1,21	0,68	-0,68	-1,74
$\frac{1}{0,99} *$		-0,99	-0,09	-0,17	-0,01	-0,29
II ступень		1	-0,09	-0,17	-0,01	-0,29
		0,15	1,24	0,37	0,13	0,81
		-0,23	0,16	0,73	-1,45	-2,16
S'		0,91	1,31	0,93	-1,33	-1,64
Σ'		-0,08	1,40	1,10	1,32	-1,35
$\frac{1}{1,25} *$			1,25	0,40	0,13	0,85
III ступень			1	0,32	0,11	0,68
			0,14	0,69	-1,45	-2,23
S''			1,39	1,09	-1,32	-1,38
IV ступень				0,65	-1,47	-2,33
		$-\frac{1}{0,65} *$		1	-2,26	-3,60
R_i				2,26	-2,26	} $\sum_i G_i R_i = -0,46$
				0,72	0,11	
				0,08	-0,01	
-0,21	0,31	0,08	-0,38	-0,01	2,56	
	-0,35	0,30	-2,30	2,56		
$\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$				3,60	-3,60	} $\sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta} = -0,99$
				1,15	0,68	
				0,17	-0,29	
4,21	0,73	0,17	-0,61	-0,29	-0,38	
	-0,82	0,66	-3,67	-0,38		
$\Delta'_2 =$	$\frac{-0,46 - 0,40 \cdot 0,99}{1 + 0,99} = \frac{-0,86}{1,99} = -0,43$					

знаком, а при построении решения горкой учитывать порядок, в котором выбирались столбцы, содержащие 1. Вместо совокупности коэффициентов

$$\left. \begin{array}{cccc} 1 & b_{23} & b_{24} & b_{25} \\ 0 & 1 & b_{34} & b_{35} \\ 0 & 0 & 1 & b_{45} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right\} \quad (8.202)$$

в строках таблицы 29, отмеченных звёздочками, мы получим, например,

$$\left. \begin{array}{cccc} 1 & b_{23} & b_{24} & b_{25} \\ 0 & b_{33} & 1 & b_{35} \\ 0 & b_{34} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right\} \quad (8.203)$$

По сравнению с методом последовательной диагонализации метод Маянца требует большего числа вычислений, особенно если значение Δ_1 , взятое в качестве начального, сильно отличается от Δ_∞ , и требуется многократно повторять вычисления по схеме таблицы 29. С другой стороны, большим преимуществом метода Маянца является автоматический контроль результатов: если найдено правильное значение D_∞ , то при расчёте с этим значением

в качестве исходного (Δ'_s) должно получиться то же значение ($\Delta'_{s+1} = \Delta'_s = \Delta_\infty$). Расчёт со значением Δ_∞ даёт возможность сразу получить и истинную форму колебаний.

Повидимому, в общем случае расчётов частот колебаний рационально сперва применять, для получения приближённых значений корней, метод последовательной диагонализации с учётом больших взаимодействий и резонансов, а затем пользоваться методом Маянца для уточнения значения корней и определения формы колебаний.

Расчёты, результаты которых приведены в главах 10—14 данной книги, были выполнены до разработки Маянцем его метода и в них применялся исключительно метод последовательной диагонализации.

Зависимость частот и формы колебаний от различных параметров

В задачах теории колебаний молекул весьма существенным является вопрос о зависимости частот колебаний и формы колебаний от различных факторов — от величины силовых постоянных, от значений валентных углов между связями и т. д. Описанный в предыдущем

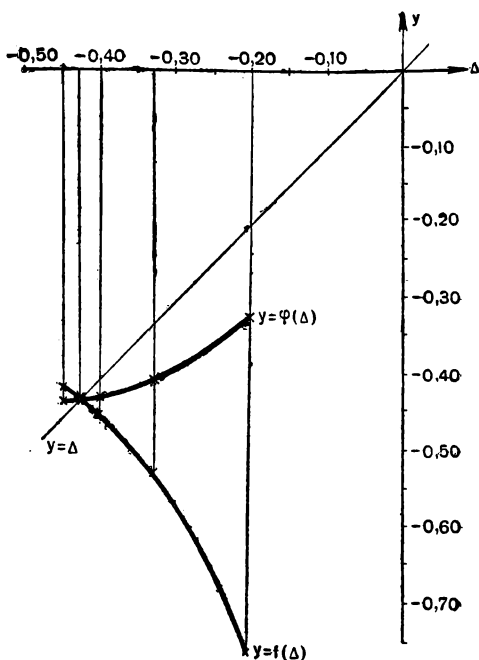


Рис. 125. Сравнение хода функции $p(\Delta)$ и $\varphi(\Delta)$.

разделе метод расчёта частот и формы колебаний позволяет, как показал автор метода¹⁾, легко определять производные частот и амплитуд колебаний по любым параметрам, от которых зависят элементы матрицы полного взаимодействия. Таким образом, если известна зависимость

$$D_{ij} = D_{ij}(\tau) \quad (8.204)$$

от произвольного параметра τ , то мы можем найти, применяя метод Маянца, производные $\frac{d\omega}{d\tau}$ и $\frac{dR_j}{d\tau}$. Мы выведем выражения для этих производных, предполагая, что ω и R_j представляют решения, полученные в результате применения процесса итерации, т. е. что

$$\omega^2 = \lambda = D_{11} + \Delta_{\infty} \quad (8.205)$$

и

$$R_j = R_j(\Delta_{\infty}) \quad (8.206)$$

[см. (8.121) и (8.146)]. В дальнейшем мы для краткости будем опускать значок ∞ и подразумевать, что все производные берутся при $\Delta = \Delta_{\infty}$.

В соответствии с (8.204) и (8.124)—(8.128) величины B_{11} , G_i , F_j и B_{ij} зависят от параметра τ . Так как согласно (8.129) величины B_{ij} зависят от Δ , которое само будет функцией τ , то мы имеем

$$D_{11} = D_{11}(\tau), \quad G_i = G_i(\tau), \quad F_j = F_j(\tau) \quad (8.207)$$

и

$$B_{ij} = B_{ij}(\tau, \Delta) = B_{ij}(\tau, \Delta(\tau)). \quad (8.208)$$

В силу этого

$$\left(\frac{\partial D_{11}}{\partial \tau}\right)_{\Delta} = \frac{dD_{11}}{d\tau}, \quad \left(\frac{\partial G_i}{\partial \tau}\right)_{\Delta} = \frac{dG_i}{d\tau}, \quad \left(\frac{\partial F_j}{\partial \tau}\right)_{\Delta} = \frac{dF_j}{d\tau} \quad (8.209)$$

и

$$\frac{dB_{ij}}{d\tau} = \left(\frac{\partial B_{ij}}{\partial \tau}\right)_{\Delta} + \left(\frac{\partial B_{ij}}{\partial \Delta}\right)_{\tau} \frac{d\Delta}{d\tau}. \quad (8.210)$$

Согласно (8.128)

$$B_{ij} = D_{ij} - \delta_{ij}(D_{11} + \Delta) = B_{ij}^{(0)} - \delta_{ij} \cdot \Delta, \quad (8.211)$$

где

$$B_{ij}^{(0)} = D_{ij} - \delta_{ij} \cdot D_{11} \quad (8.212)$$

от Δ не зависит. Поэтому

$$\left(\frac{\partial B_{ij}}{\partial \tau}\right)_{\Delta} = \frac{dB_{ij}^{(0)}}{d\tau} \quad (8.213)$$

и

$$\left(\frac{\partial B_{ij}}{\partial \Delta}\right)_{\tau} = -\delta_{ij} = \begin{cases} -1 & j = i \\ 0 & j \neq i. \end{cases} \quad (8.214)$$

¹⁾ Л. С. Маянец, ДАН 50, 121 (1946).

Производные (8.209) и (8.213) величин D_{11} , $G_i = D_{ji}$, $F_j = D_{j1}$ и $B_{ij}^{(0)} = D_{ij} - \delta_{ij}D_{11}$ сразу вычисляются, когда известна зависимость $D_{ij} = D_{ij}(\tau)$, и могут рассматриваться как известные величины.

Для производной $\frac{d\omega}{d\tau}$ мы имеем согласно (8.205)

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \frac{1}{2\omega} \frac{d(\omega^2)}{d\tau} = \frac{1}{2\omega} \frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{dD_{11}}{d\tau} + \frac{d\Delta}{d\tau} \right). \quad (8.215)$$

В силу (8.134) находим, рассматривая $\sum_i G_i R_i$ как функцию τ и $\Delta = \Delta(\tau)$,

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\sum_i G_i R_i \right) = \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\sum_i G_i R_i \right) + \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\sum_i G_i R_i \right) \frac{d\Delta}{d\tau}, \quad (8.216)$$

откуда

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\sum_i G_i R_i \right)}{1 - \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(\sum_i G_i R_i \right)}. \quad (8.217)$$

Отсюда получаем, учитывая (8.209),

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{\sum_i \frac{dG_i}{d\tau} R_i + \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \tau}}{1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}}. \quad (8.218)$$

Для производной $\frac{dR_i}{d\tau}$ имеем

$$\frac{dR_i}{d\tau} = \frac{\partial R_i}{\partial \tau} + \frac{\partial R_i}{\partial \Delta} \frac{d\Delta}{d\tau}. \quad (8.219)$$

Величины R_i и $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$ находятся в результате применения процесса итерации, и задача вычисления производных $\frac{d\Delta}{d\tau}$ и $\frac{dR_i}{d\tau}$ сводится к вычислению производных $\frac{\partial R_i}{\partial \tau}$. Согласно (8.136) и (8.209) получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_i}{\partial \tau} &= -\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\sum_j C_{ij} F_j \right) = -\sum_j C_{ij} \frac{\partial F_j}{\partial \tau} - \sum_j \frac{\partial C_{ij}}{\partial \tau} F_j = \\ &= -\sum_j C_{ij} \frac{\partial F_j}{\partial \tau} - \sum_j \frac{\partial C_{ij}}{\partial \tau} F_j. \end{aligned} \quad (8.220)$$

Для определения производной $\frac{\partial C_{ij}}{\partial \tau}$ мы дифференцируем соотношение (8.137) [ср. (8.160)]

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \sum_k B_{ik} C_{kj} = \sum_k \frac{\partial B_{ik}}{\partial \tau} C_{kj} + \sum_k B_{ik} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \tau} = 0. \quad (8.221)$$

Учитывая (8.213), находим

$$\sum_k B_{ik} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \tau} = - \sum_k \frac{\partial B_{ik}}{\partial \tau} C_{kj} = - \sum_k \frac{dB_{ik}^{(0)}}{d\tau} C_{kj}. \quad (8.222)$$

Умножая обе части равенства на C_{il} и суммируя по l , получаем в силу (8.137)

$$\sum_{lk} C_{il} B_{ik} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \tau} = \sum_k \delta_{ik} \frac{\partial C_{kj}}{\partial \tau} = \frac{\partial C_{ij}}{\partial \tau} = - \sum_{lk} C_{il} \frac{dB_{ik}^{(0)}}{d\tau} C_{kj}. \quad (8.223)$$

Подстановка производной $\frac{\partial C_{ij}}{\partial \tau}$ в (8.220) даёт [см. (8.136)]

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_i}{\partial \tau} &= - \sum_j C_{ij} \frac{dF_j}{d\tau} + \sum_{jlk} C_{il} \frac{dB_{ik}^{(0)}}{d\tau} C_{kj} F_j = \\ &= - \sum_l C_{il} \frac{dF_l}{d\tau} - \sum_{lk} C_{il} \frac{dB_{ik}^{(0)}}{d\tau} R_k, \end{aligned} \quad (8.224)$$

следовательно,

$$\frac{\partial R_i}{\partial \tau} = - \sum_l C_{il} \left[\frac{dF_l}{d\tau} + \sum_k \frac{dB_{ik}^{(0)}}{d\tau} R_k \right]. \quad (8.225)$$

По аналогии с (8.165) — (8.168) мы получаем

$$\sum_i B_{ji} \frac{\partial R_i}{\partial \tau} = - \left(\frac{dF_j}{d\tau} + \sum_k \frac{dB_{jk}^{(0)}}{d\tau} R_k \right). \quad (8.226)$$

Таким образом, величины $\frac{\partial R_i}{\partial \tau}$ являются решениями уравнений, отличие которых от уравнений (8.170) и (8.171) состоит в замене правых частей выражениями, содержащими известные производные $\frac{dF_j}{d\tau}$ и $\frac{dB_{jk}^{(0)}}{d\tau}$ и величины R_k , найденные решением уравнений (8.180). Поэтому для определения производных $\frac{\partial R_i}{\partial \tau}$ достаточно при вычислениях

по схеме таблицы 29 добавить ещё один столбец, аналогичный столбцам с величинами F_j и $-R_j$ и содержащий выражение

$$P_j = \frac{dF_j}{d\tau} + \sum_k \frac{dB_{jk}^{(0)}}{d\tau} R_k. \quad (8.227)$$

Это производится на последней стадии итерации, когда достигается значение

$$\Delta'_{g+1} = \Delta'_g = \Delta_\infty.$$

Окончательные формулы для вычисления производных по методу Маянца можно записать в следующем виде [см. (8.215), (8.218), (8.219) и (8.170), (8.171), (8.226)]:

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{dD_{11}}{d\tau} + \frac{d\Delta}{d\tau} \right) \quad (8.228)$$

и

$$\frac{dR_i}{d\tau} = \frac{\partial R_i}{\partial \tau} + \frac{\partial R_i}{\partial \Delta} \frac{d\Delta}{d\tau}, \quad (8.229)$$

где

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \frac{\sum_i \frac{dG_i}{d\tau} R_i + \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \tau}}{1 - \sum_i G_i \frac{\partial R_i}{\partial \Delta}} \quad (8.230)$$

и величины R_i , $\frac{\partial R_i}{\partial \Delta}$, $\frac{\partial R_i}{\partial \tau}$ являются решениями уравнений

$$\sum_i B_{ji} R_i = -F_j, \quad (8.231)$$

$$\sum_i B_{ji} \frac{\partial R_i}{\partial \Delta} = R_j \quad (8.232)$$

и

$$\sum_i B_{ji} \frac{\partial R_i}{\partial \tau} = - \left(\frac{dF_j}{d\tau} + \sum_k \frac{dB_{jk}^{(0)}}{d\tau} R_k \right). \quad (8.233)$$

Для нахождения производных $\frac{d\omega}{d\tau}$ и $\frac{dR_i}{d\tau}$ нужно прежде всего вычислить входящие в написанные формулы производные $\frac{dD_{11}}{d\tau}$, $\frac{dG_i}{d\tau}$, $\frac{dF_j}{d\tau}$ и $\frac{dB_{jk}^{(0)}}{d\tau}$, затем составить выражения, стоящие в правых частях уравнений (8.233), после решения этих уравнений по схеме таблицы 29 образовать производные $\frac{d\Delta}{d\tau}$ согласно (8.230) и, наконец, произвести

вычисления по формулам (8.229) и (8.230). Все эти операции легко выполняются. Таким образом, расчёт производных не представляет затруднений.

Ряд конкретных примеров вычисления производных по описанному методу приведён в работах Маянца.

Нормировка и амплитуды нормальных колебаний

Абсолютные значения коэффициентов R_{js} в формуле (8.94) зависят от нормировки нормальных координат Q_s . Если обозначить через R'_{js} ненормированные коэффициенты, то нормированные коэффициенты для нормального колебания номер s будут равны

$$R_{js} = N_s R'_{js}, \quad (8.234)$$

причём нормирующий множитель N_s находится по формуле

$$N_s^2 = \frac{M_0 \omega_s^2}{\sum_{ij} K_{ij} R'_{is} R'_{js}}, \quad (8.235)$$

где K_{ij} — коэффициент динамического взаимодействия исходных координат (естественных координат или координат симметрии), а M_0 — постоянная, имеющая размерность массы.

Формула (8.235) сразу вытекает из условия (5.62), при котором потенциальная энергия приводится к виду

$$V = \frac{1}{2} M_0 \sum_s \omega_s^2 Q_s^2. \quad (8.236)$$

Это условие для заданной частоты ω_s имеет вид

$$\sum K_{ij} R'_{is} R'_{js} = M_0 \omega_s^2, \quad (8.237)$$

и подстановка значений коэффициентов (8.234) даёт

$$\sum_{ij} K_{ij} R'_{is} R'_{js} N_s^2 = M_0 \omega_s^2, \quad (8.238)$$

откуда и получается (8.235).

Когда нормировка произведена, то можно определить нулевые амплитуды Q_{s0} нормальных колебаний. Нулевая амплитуда s -го нормального колебания, описываемого координатой Q_s , представляет собой среднее квадратичное значение нормальной координаты в основном состоянии и определяется формулой

$$Q_{s0} = \sqrt{\frac{h}{4\pi M_0 \omega_s}}. \quad (8.239)$$

Нулевые амплитуды получаются при решении квантовомеханической задачи для гармонического осциллятора с частотой ω_s . Классическое выражение для полной энергии колебаний при нормировке (8.235) согласно (5.39) и (5.40) имеет вид

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_s M_0 (\dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 Q_s^2). \quad (8.240)$$

При подстановке решения в виде $Q_s = Q_{s0}' \cos \omega t$ мы получаем обычное выражение энергии через амплитуду

$$\bar{H} = \frac{1}{2} M_0 \omega_s^2 Q_{s0}'^2 = M_0 \omega_s^2 Q_{s0}^2, \quad (8.241)$$

где

$$Q_{s0} = \sqrt{\overline{Q_s^2}} = \sqrt{\overline{Q_s'^2 \cos^2 \omega t}} = Q_s' \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (8.242)$$

есть среднее квадратичное значение нормальной координаты.

С другой стороны, для колебания с частотой ω_s мы имеем согласно квантовой теории нулевую энергию

$$E_{s0} = \frac{1}{2} h \nu_s, \quad (8.243)$$

где $\nu_s = \frac{\omega_s}{2\pi}$ — частота колебаний, а h — постоянная Планка. Приравнявая (8.241) и (8.243), мы находим

$$M_0 \omega_s^2 Q_{s0}^2 = \frac{1}{2} h \nu_s = \frac{h \omega_s}{4\pi}, \quad (8.244)$$

откуда и получается нулевая амплитуда

$$Q_{s0} = \sqrt{\frac{h}{4\pi M_0 \omega_s}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 M_0 \nu_s}}. \quad (8.245)$$

Эта нулевая амплитуда равна матричному элементу координаты Q_s по собственным функциям гармонического осциллятора для основного перехода $\nu_s = 1 \rightarrow \nu_s = 0$ (где ν_s — колебательное квантовое число).

Нулевые амплитуды x_{j0s} координат x_j , соответствующие частоте колебаний ω_s , согласно (8.94), (8.234) и (8.239), будут иметь вид

$$x_{j0s} = R_{js} Q_{s0} = R'_{js} N_s Q_{s0} = R'_{js} N_s \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 M_0 \omega_s}}. \quad (8.246)$$

Полные нулевые амплитуды x_{j0} координат x_j , равных согласно (5.48) $x_j = \sum_s x_{js}$, будут определяться, в силу независимости нормальных колебаний, формулой

$$x_{j0} = \sqrt{x_{j01}^2 + x_{j02}^2 + \dots} = \sqrt{\sum_s x_{j0s}^2}. \quad (8.247)$$

В самом деле, среднее значение квадрата координаты x_j в основном состоянии, характеризуемом квантовыми числами $v_s = 0$, будет

$$\begin{aligned} x_{j0}^2 &= (0, 0, \dots | x_j^2 | 0, 0, \dots) = \sum_{st} (0, 0, \dots | x_{js} x_{jt} | 0, 0, \dots) = \\ &= \sum_s (0 | x_{js} | 1) (1 | x_{js} | 0) = \sum_s (0 | x_{js}^2 | 0) = \sum_s x_{j0s}^2. \end{aligned} \quad (8.248)$$

При этом учтено, что матричный элемент координаты Q_s и, следовательно, x_{js} отличен от нуля лишь для переходов $v_s \rightarrow v_s \pm 1$ при неизменных v_t ($t \neq s$).

Размерность коэффициентов и применяемая система единиц

При определении нормирующих множителей и нулевых амплитуд необходимо учитывать, в каких единицах производятся расчёты. С вопросом об единицах, применяемых при расчёте колебаний, мы уже имели дело в главе 6, где были введены вместо масс атомов m и длин связей s безразмерные величины v и σ [см. (6.34)]. Сейчас мы рассмотрим более подробно вопрос о размерности различных величин, встречающихся при расчётах, и о наиболее рациональном выборе единиц.

В основной системе уравнений (5.16)

$$\sum_j (D_{ij} - \delta_{ij}) x_j = 0, \quad (8.249)$$

где

$$D_{ij} = \sum_t A_{it} K_{tj}, \quad (8.250)$$

мы имеем два рода координат — изменения длин q , имеющие размерность длины L , и изменения углов γ , являющиеся безразмерными. ω^2 имеет размерность $\frac{1}{T^2}$ и ту же размерность имеют диагональные коэффициенты полного взаимодействия. Размерность недиагональных коэффициентов типа $D_{q\gamma}$ и $D_{\gamma q}$ вытекает из уравнений (8.249), имеющих для случая двух координат q и γ вид

$$\left. \begin{aligned} (D_{qq} - \omega^2) q + D_{q\gamma} \cdot \gamma &= 0, \\ D_{\gamma q} \cdot q + (D_{\gamma\gamma} - \omega^2) \gamma &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.251)$$

Первые имеют размерность $\frac{L}{T^2}$, вторые — размерность $\frac{1}{LT^2}$. Размерности динамических коэффициентов получаются из выражения (5.2) для потенциальной энергии

$$V = \frac{1}{2} K_{qq} q^2 + \frac{1}{2} K_{\gamma\gamma} \gamma^2 + K_{q\gamma} q\gamma, \quad (8.252)$$

а размерность кинематических коэффициентов обратна размерности коэффициентов в выражении (5.1) для кинетической энергии [см. (5.9)]

$$T = \frac{1}{2} T_{qq} \dot{q}^2 + \frac{1}{2} T_{\gamma\gamma} \dot{\gamma}^2 + T_{q\gamma} \dot{q} \dot{\gamma}. \quad (8.253)$$

В результате мы получаем следующие размерности различных коэффициентов:

Коэффициенты кинетической энергии T	$[T_{qq}] = M$	$[T_{q\gamma}] = [T_{\gamma q}] = ML$	$[T_{\gamma\gamma}] = ML^2$
Кинематические коэффициенты A	$[A_{qq}] = \frac{1}{M}$	$[A_{q\gamma}] = [A_{\gamma q}] = \frac{1}{ML}$	$[A_{\gamma\gamma}] = \frac{1}{ML^2}$
Динамические коэффициенты K	$[K_{qq}] = \frac{M}{T^2}$	$[K_{q\gamma}] = [K_{\gamma q}] = \frac{ML}{T^2}$	$[K_{\gamma\gamma}] = \frac{ML^2}{T^2}$
Полные коэффициенты взаимодействия D	$[D_{qq}] = \frac{1}{T^2}$	$[D_{q\gamma}] = \frac{L}{T^2} \quad [D_{\gamma q}] = \frac{1}{LT^2}$	$[D_{\gamma\gamma}] = \frac{1}{T^2}$

Легко проверить, что соотношение (8.250) действительно выполняется. Разная размерность коэффициентов взаимодействия типов (q, q) , (q, γ) и (γ, γ) устраняется, если вместо угловых координат ввести координаты $s\gamma$, где s — величина, имеющая размерность длины. Соответственно все длины s_i , входящие в коэффициенты, заменятся безразмерными величинами $\frac{s_i}{s}$ и все коэффициенты A будут иметь размерность $\frac{1}{M}$, коэффициенты K — размерность $\frac{M}{L^2}$, а коэффициенты D — размерность $\frac{1}{T^2}$. Заменяя массы m_i также безразмерными величинами $\frac{m_i}{M_0}$, где M_0 — величина, имеющая размерность массы, мы получаем безразмерные кинематические коэффициенты A и динамические коэффициенты K , имеющие ту же размерность $\frac{1}{T^2}$, что и полные коэффициенты D . В главе 6 и были получены такие безразмерные кинематические коэффициенты.

Частоты удобно выражать в $см^{-2}$ и задавать значения не круговых частот колебаний ω , а обычных частот ν , в 2π раз меньших. В этих же единицах рационально выражать полные коэффициенты D и динамические коэффициенты K (при безразмерных коэффициентах A). Тогда для перехода от силовых постоянных, выраженных в таких единицах, к постоянным, выраженным, как обычно, в $дин/см$,

нужно их умножить на $4\pi^2 M_0 c^2$, где M_0 введённая выше величина размерности массы, а c — скорость света. В самом деле, в обычных единицах

$$\begin{aligned} 4\pi^2 (\nu^2 \text{сек}^{-2}) &= 4\pi c^2 (\nu^2 \text{см}^{-2}) = D \text{сек}^{-2} = \\ &= (A z^{-1}) (K z \cdot \text{сек}^{-2}) = (A' z^{-1}) (K \text{дин} \cdot \text{см}^{-1}) = \\ &= A \cdot m \left(\frac{K}{m} \text{дин} \cdot \text{см}^{-1} \cdot z^{-1} \right), \end{aligned} \quad (8.254)$$

откуда

$$\nu^2 \text{см}^{-2} = A' \frac{K \text{дин} \cdot \text{см}^{-1}}{4\pi^2 c^2 m} = A' (K' \text{см}^{-2}), \quad (8.255)$$

где A' — безразмерные кинематические коэффициенты, а K' — динамические коэффициенты, выраженные уже в см^{-2} . Таким образом,

$$K' \text{см}^{-2} = \frac{K \frac{\text{дин}}{\text{см}}}{\zeta}; \quad (8.256)$$

где

$$\zeta = 4\pi^2 c^2 m. \quad (8.257)$$

При нормировке нормальных колебаний согласно (8.255), беря за постоянную M_0 величину m и выражая частоты в см^{-1} , мы получаем

$$N_s^2 = \frac{4\pi^2 c^2 m (\nu_s^2 \text{см}^{-2})}{\sum_{ij} K_{ij} R'_{is} R'_{js}} = \frac{\nu_s^2 \text{см}^{-2}}{\sum_{ij} (K'_{ij} \text{см}^{-2}) R'_{is} R'_{js}}, \quad (8.258)$$

где постоянные потенциальной энергии, так же как и частоты, выражены в см^{-2} .

Для конкретных расчётов производится определённый выбор постоянных m и s . Мы выберем в качестве m , как это было сделано в главе 6 (стр. 219), «спектроскопическую» массу атома водорода (см. подробнее стр. 562), равную 1,088, откуда

$$\zeta = 4\pi^2 m' c^2 = 6,365 \cdot 10^{-2} z \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-2}. \quad (8.259)$$

Таким образом,

$$\left. \begin{aligned} K' \text{см}^{-2} &= 15,72 K \frac{\text{дин}}{\text{см}}, \\ K \frac{\text{дин}}{\text{см}} &= 6,365 \cdot 10^{-2} K' \text{см}^{-2}. \end{aligned} \right\} \quad (8.260)$$

Длину s , на которую умножаются угловые координаты и которая входит в относительные величины $\sigma = \frac{s}{s_i}$ [см. (6.34)], можно положить равной какой-нибудь длине атомного порядка, например,

1 Å или же длине связи определённого типа. Мы возьмём s равной длине связи C—H в молекулах углеводородов (см. таблицу 1) и положим

$$s = s_{\text{CH}} = 1,09 \text{ Å} = 1,09 \cdot 10^{-8} \text{ см.} \quad (8.261)$$

Для получения углов в радианах нужно соответствующие величины, получаемые при расчётах, например, значения амплитуд для угловых координат, делить на s .

В выбранных нами единицах нулевые амплитуды колебаний (8.246) выражаются формулой

$$\begin{aligned} x_{j0s} &= R'_{js} N_s \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 m c (\nu_s \text{ см}^{-1})}} = R'_{js} N_s \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 m c}} \frac{1}{\sqrt{\nu_s \text{ см}^{-1}}} = \\ &= R'_{js} N_s \frac{0,40 \cdot 10^{-7} \text{ см}}{\sqrt{\nu_s \text{ см}^{-1}}} \end{aligned} \quad (8.262)$$

или

$$x_{j0s} = R'_{js} N_s \frac{4,0 \text{ Å}}{\sqrt{\nu_s \text{ см}^{-1}}} = R_{js} \frac{4,0 \text{ Å}}{\sqrt{\nu_s \text{ см}^{-1}}}. \quad (8.263)$$

Для угловых координат нужно для перевода дуг в радианы разделить выражение (8.273) на $s = 1,09 \text{ Å}$.

В качестве конкретного примера вычисления нормирующих множителей и вычисления нулевых амплитуд мы рассмотрим вырожденные колебания молекулы CH_3D , для которых выше была найдена форма колебаний [см. (8.119)].

Постоянные потенциальной энергии для этого случая [приведённые динамические коэффициенты см. (7.121)] имеют следующие значения (в единицах 10^6 см^{-2}):

$$\left. \begin{aligned} k_q^{(E)} &= k_q - \hbar = 8,29; & k_{q\alpha}^{(E)} &= k_{q\alpha}' = a = 0,35; \\ k_{\alpha}^{(E)} &= k_{\alpha}' = k_{\alpha} - l = 0,745; & k_{\alpha\alpha'}^{(E)} &= l = -0,035. \end{aligned} \right\} \quad (8.264)$$

Согласно (8.258) получаем нормирующие множители

$$\left. \begin{aligned} N_q^2 &= 9,065 : [8,29 \cdot 1 + 0,745 \cdot (0,079)^2 + 0,745 \cdot (0,099)^2 - \\ &\quad - 2 \cdot 0,35 \cdot 0,079 - 2 \cdot 0,35 \cdot 0,099 - 2 \cdot 0,035 \cdot 0,079 \cdot 0,099] = \\ &= \frac{9,065}{8,18} = 1,11; \quad N_q = 1,05; \\ N_{\alpha}^2 &= 2,154 : [8,29 \cdot (0,022)^2 + 0,745 \cdot 1^2 + 0,745 \cdot (0,434)^2 - \\ &\quad - 2 \cdot 0,35 \cdot 0,022 + 2 \cdot 0,35 \cdot 0,434 \cdot 0,022 + 2 \cdot 0,035 \cdot 0,434] = \\ &= \frac{2,154}{0,91} = 2,36; \quad N_{\alpha} = 1,54; \\ N_{\alpha'}^2 &= 1,332 : [8,29 \cdot (0,052)^2 + 0,745 \cdot (0,484)^2 + 0,745 \cdot 1^2 - \\ &\quad - 2 \cdot 0,35 \cdot 0,484 \cdot 0,052 - 2 \cdot 0,35 \cdot 0,052 - 2 \cdot 0,035 \cdot 0,484] = \\ &= \frac{1,332}{0,86} = 1,55; \quad N_{\alpha'} = 1,24. \end{aligned} \right\} \quad (8.265)$$

Подставляя значения этих множителей, мы получаем нормированные коэффициенты R_{js} согласно (8.234)

$$\left. \begin{aligned} \nu_q &= 3012 \text{ см}^{-1}; & R_q &= 1,05, & R_\alpha &= -0,083, & R_{\alpha'} &= -0,104; \\ \nu_\alpha &= 1468 \text{ см}^{-1}; & R_q &= -0,034, & R_\alpha &= 1,54, & R_{\alpha'} &= -0,67; \\ \nu_{\alpha'} &= 1154 \text{ см}^{-1}; & R_q &= -0,065, & R_\alpha &= 0,60, & R_{\alpha'} &= 1,24. \end{aligned} \right\} (8.266)$$

Соответствующие значения нулевых амплитуд согласно (8.263) будут

$$\left. \begin{aligned} \nu_q &= 3012 \text{ см}^{-1}; & x_{q0} &= 0,071 \text{ \AA}, & x_{\alpha 0} &= 0,006 \text{ \AA}, & x_{\alpha' 0} &= 0,007 \text{ \AA}; \\ \nu_\alpha &= 1468 \text{ см}^{-1}; & x_{q0} &= 0,004 \text{ \AA}, & x_{\alpha 0} &= 0,161 \text{ \AA}, & x_{\alpha' 0} &= 0,070 \text{ \AA}; \\ \nu_{\alpha'} &= 1154 \text{ см}^{-1}; & x_{q0} &= 0,008 \text{ \AA}, & x_{\alpha 0} &= 0,070 \text{ \AA}, & x_{\alpha' 0} &= 0,146 \text{ \AA}. \end{aligned} \right\} (8.267)$$

Таким образом, абсолютные амплитуды колебаний получаются порядка 0,1 \AA.

ГЛАВА 9

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Число постоянных и число частот

Определение потенциальной энергии молекулы является одной из основных задач теории колебательных спектров. Принципиально эта энергия может быть вычислена чисто теоретически. Волновое уравнение для сложной молекулы имеет вид:

$$\{ H_{\text{эл}}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_p, x_1, x_2, \dots, x_n) + \\ + H_{\text{кол}}(x_1, x_2, \dots, x_n) \} \psi = E \cdot \psi, \quad (9.1)$$

где $H_{\text{эл}}$ и $H_{\text{кол}}$ — операторы электронной и колебательной энергии. Оператор $H_{\text{эл}}$ зависит от координат ядер (x_1, x_2, \dots, x_n) как от параметров. Положим $\psi = \psi_{\text{эл}} \cdot \psi_{\text{кол}}$, где $\psi_{\text{эл}}$ является решением уравнения электронного движения

$$H_{\text{эл}} \cdot \psi_{\text{эл}} = E_{\text{эл}} \cdot \psi_{\text{эл}}. \quad (9.2)$$

Значение $E_{\text{эл}}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \int \psi_{\text{эл}}^* H_{\text{эл}} \psi_{\text{эл}} d\tau$ не зависит от координат электронов и представляет собой среднюю энергию электронов при данном значении параметров x_i , т. е. при определённой конфигурации ядер. Каждому расположению ядер соответствует своё значение электронной энергии. Подставляя (9.2) в (9.1) и пренебрегая малыми членами взаимодействия электронов и ядер, получим

$$(H_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}) \psi_{\text{кол}} = E \cdot \psi_{\text{кол}}. \quad (9.3)$$

В этом уравнении величина $E_{\text{эл}}$ играет роль потенциальной функции для колебаний молекулы: $E_{\text{эл}} = V(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Чтобы найти V , необходимо решить уравнение (9.2). Эта задача практически невыполнима даже для простейших многоатомных систем.

Таким образом, единственно возможный путь — экспериментальное определение потенциальной энергии. В данной книге мы последовательно применяем полуэмпирические методы расчёта частот колебаний. Для этого потенциальная функция выражается в виде

$$V = \frac{1}{2} \sum K_{ij} x_i x_j. \quad (9.4)$$

Совокупность постоянных K_{ij} определяет значение потенциальной энергии и подлежит вычислению из экспериментальных данных. С этой целью функция V подставляется в уравнение движения. Соответствующие выкладки были проделаны в главе 7. В результате преобразований мы получаем вековое уравнение молекулы

$$\begin{vmatrix} D_{11} - v^2 & D_{12} & D_{13} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - v^2 & D_{23} & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & D_{n3} & \dots & D_{nn} - v^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (9.5)$$

Коэффициенты полного взаимодействия $D_{ij} = \sum A_{qi} K_{ij}$ содержат постоянные потенциальной энергии. Если эти постоянные известны, то, решая уравнение (9.5), можно получить все n значений частот. Однако в данном случае задача обратная. Изучение спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения позволяет определить частоты колебаний экспериментально. Зная эти частоты, необходимо вычислить постоянные потенциальной энергии K_{ij} .

Пусть мы имеем какое-либо наблюденное значение частоты. Подставляя $v_{\text{набл}}^2$ во все диагональные элементы определителя (9.5), можно получить одно уравнение, связывающее все неизвестные постоянные

$$f_1(K_{11}, K_{12}, \dots, K_{nn}) = 0. \quad (9.6)$$

Подставляя в определитель (9.5) другие наблюденные значения $v_2^2, v_3^2, \dots, v_t^2$, где t —общее число основных частот данной молекулы, получим t уравнений для определения постоянных:

$$\left. \begin{aligned} f_1(K_{11}, K_{12}, \dots, K_{nn}) &= 0, \\ f_2(K_{11}, K_{12}, \dots, K_{nn}) &= 0, \\ \dots & \dots \\ f_t(K_{11}, K_{12}, \dots, K_{nn}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9.7)$$

Если число постоянных также равно t или меньше этого числа, то возможно решить систему t уравнений и определить неизвестные $K_{11}, K_{12}, \dots, K_{nn}$. Таким образом, данные эксперимента позволяют определить вид потенциальной функции. Зная вид потенциальной функции, можно судить о строении электронной оболочки, подойти к проблеме химического средства.

Однако при решении этой задачи встречаются две серьезные проблемы. Одна из них связана со значительными математическими трудностями решения системы уравнений (9.7). Функции f_i весьма сложны, и поэтому решение систем таких уравнений очень громоздко.

Вторая трудность имеет принципиальное значение. Как уже упомянуто в главе 6, число уравнений всегда меньше числа постоянных. Следовательно, зная частоты колебаний данной молекулы, мы не можем вычислить всех постоянных потенциальной энергии.

Соотношение между числом независимых постоянных и числом частот колебаний молекулы определяется геометрией данной молекулы, числом естественных координат и симметрией колебаний. Если молекула не имеет осей симметрии третьего и более высокого порядка, то число частот равно числу колебательных степеней свободы n . При наличии высокой симметрии возникает вырождение частот и их общее число уменьшается. Число различных нормальных колебаний и в этом случае равно числу степеней свободы n , однако некоторые из них обладают одним и тем же значением частоты колебания. Пусть мы имеем молекулу с осью симметрии третьего порядка. Пусть $3p$ — общее число эквивалентных координат, переходящих друг в друга при повороте на 120° . В молекуле аммиака 6 таких координат (3 связи N—H и 3 угла H—N—H), в молекуле этана 18 (6 связей C—H, 6 углов C—C—H, 6 углов H—C—H). Каждой группе трёх эквивалентных координат соответствует одна симметричная и одна дважды вырожденная частота. Вместо трёх частот в спектре наблюдается две частоты. Общее число вырожденных частот равно p . Общее число частот равно $n - p$. В аммиаке $n = 6$, $p = 2$. Число частот равно четырём. В этане $n = 18$, $p = 6$, $n - p = 12$. Аналогичные рассуждения легко провести и для молекул с другими свойствами симметрии.

Число независимых постоянных потенциальной энергии также зависит от свойств симметрии молекулы. Для молекул, не имеющих эквивалентных координат, оно равно (см. гл. 6)

$$N_k = \frac{n(n+1)}{2}. \quad (9.8)$$

Для трёхатомной молекулы с разными атомами $N = 6$. Рассмотрим, например, нелинейную молекулу XYZ, изображённую на рис. 126. Её потенциальная функция содержит три квазиупругих постоянных K_{XY} , K_{XZ} , K_μ и три постоянных взаимодействия h , $A_1(q_{XY}, \gamma)$, $A_2(q_{XZ}, \gamma)$. Из предыдущего следует, что число частот равно числу степеней свободы, т. е. трём. При определении постоянных мы получаем только три уравнения типа (9.7) для определения шести неизвестных величин. Следовательно, определение постоянных невозможно без привлечения каких-либо дополнительных предположений и уравнений.

То же самое имеет место и для молекул, имеющих симметрию, хотя разрыв между числом наблюдаемых частот и числом искомых

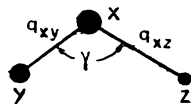


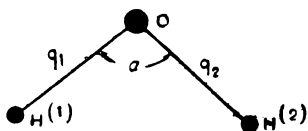
Рис. 126. Схема молекулы XYZ.

постоянных значительно уменьшается. Пусть, например, молекула имеет ось (или плоскость, или центр) симметрии второго порядка. Пусть n_1 — число симметричных, а n_2 — число несимметричных координат. Общая сумма $n = n_1 + n_2$. Общее число искоемых постоянных уменьшится и будет равно

$$N = N_1 + N_2 = \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} + \frac{n_2(n_2 + 1)}{2}. \quad (9.9)$$

Поясним эти рассуждения на примере молекулы воды (рис. 127).

Полная таблица постоянных имеет вид



$$\begin{array}{c|ccc} q_1 & K_{q_1} & h & A_1 \\ q_2 & h & K_{q_2} & A_2 \\ \alpha & A_1 & A_2 & K_\alpha \end{array} \left| \right.$$

Рис. 127. Координаты молекулы H_2O .

Так как координаты q_1 и q_2 эквивалентны, то $A_1 = A_2$, $K_{q_1} = K_{q_2}$. Координатам симметрии $q_1 + q_2$ и $q_1 - q_2$ соответствуют две таблицы постоянных:

$$\begin{array}{c|ccc} q_1 + q_2 & K_{q_1} + h & A_1 \\ \alpha & 2A_1 & K_\alpha \end{array} \left| \right.; \quad \begin{array}{c|c} q_1 - q_2 & K_{q_1} - h \end{array} \left| \right. \quad (9.10)$$

Общее число постоянных, определяющее значение частот, равно четырём: $K_{q_1} + h$, $K_{q_1} - h$, A_1 , K_α . Это же число автоматически следует из формулы (9.9).

Общее число частот молекулы воды, так же как и молекулы XYZ, равно трём. Число постоянных попрежнему превышает число частот.

Приведём ещё один пример. Молекула метана обладает очень высокой симметрией тетраэдра. Для этой молекулы, имеющей девять степеней свободы, получается всего четыре частоты: одна полностью симметричная, одна — дважды вырожденная, две — трижды вырожденные. Высокая симметрия молекулы столь же резко сокращает и число различных постоянных потенциальной энергии. Если бы все девять естественных координат были различны, то согласно формуле (9.8) число постоянных составляло бы 45. В действительности, оно равно

$$N = N_1 + N_2 + N_3 = \frac{n_1^2 + n_1}{2} + \frac{n_2^2 + n_2}{2} + \frac{n_3^2 + n_3}{2} = 5,$$

где $n_1 = 1$, $n_2 = 1$, $n_3 = 2$.

Таким образом, и в этой молекуле число постоянных (5) больше числа частот (4) или числа уравнений (9.7), из которых они могут быть определены. Это правило является совершенно общим.

Основные гипотезы

Как же преодолеть эту основную трудность, как, зная спектры молекулы, определять постоянные потенциальной энергии? Для решения этой задачи возможны два пути. Путь первый — некоторые добавочные предположения о свойствах постоянных, не вытекающие из свойств вековых уравнений. Эти предположения должны быть обоснованы какими-то физическими соображениями о свойствах электронного облака, о свойствах потенциальной функции. Можно, например, предположить, что некоторые постоянные малы и ими можно пренебречь. Можно предположить, что некоторые постоянные равны друг другу.

Рассмотрим первую возможность. Для молекулы H_2O (рис. 127) получается три частоты и четыре постоянных. Если положить, например, что постоянная h , характеризующая взаимодействие координат q_1 и q_2 , равна нулю, то система уравнений (9.7) имеет однозначное решение. Можно было бы положить, что постоянная h имеет отличное от нуля значение, но тогда следует пренебречь постоянной A , характеризующей взаимодействие связей q и угла α . Однако заранее неясно, какое из этих двух предположений более обосновано и допустимы ли они вообще. На практике часто применялись обе гипотезы, без каких-либо убедительных аргументов. Этот вопрос может решить только опыт, и ниже мы дадим такое решение. Во всяком случае, идея пренебрежения некоторыми постоянными совершенно правильная. Пусть мы имеем молекулу этана, изображённую на рис. 128. Число связей и углов в этой молекуле весьма значительно, и все они принципиально могут взаимодействовать друг с другом. Координата q_1 взаимодействует и с координатами q_2, q_3 и с координатами q_4, q_5, q_6 . Естественно, что эти взаимодействия совершенно различны. Взаимодействие координат q_1 и q_2 значительно больше, чем q_1 и q_4 . В первом случае связи весьма близки друг к другу, и электронное облако, образующее эти связи, в известной мере едино. Во втором случае связи удалены, не имеют общих атомов, и влияние электронов одной связи на электроны другой действительно невелико. Этими взаимодействиями несомненно можно пренебречь. Имеет смысл рассматривать взаимодействие только тех координат, которые содержат общие элементы.

Таким образом, возможно значительно уменьшить число искомых постоянных взаимодействия. Кроме того, как уже упомянуто, некоторые постоянные близки друг к другу и их можно считать равными. Поясним это на примере метилового спирта (рис. 129). В этой молекуле координаты q_1 и q_3 не эквивалентны. Оси третьего порядка не существует ввиду искажающего влияния связи OH , которая

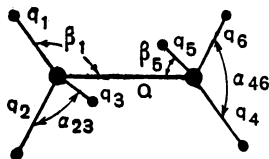


Рис. 128. Координаты молекулы C_2H_6 .

по-разному воздействует на электронное облако между С и Н⁽³⁾ и между С и Н⁽¹⁾. Поэтому постоянные K_{q_1} и K_{q_3} могут быть неодинаковы. Точно так же может различаться взаимодействие связей С—Н⁽¹⁾ и С—Н⁽³⁾ со связью С—С, с углом С—О—Н. Тем не менее разность значений всех этих постоянных вряд ли велика. Связь О—Н, искажающая симметрию внутри группы СН₃, удалена, и искажение электронной оболочки не может быть значительным. Поэтому при расчётах следует положить: $K_{q_1} = K_{q_2} = K_{q_3}$; $h(q_1, q_2) = h(q_1, q_3) = h(q_2, q_3)$; $K_{\alpha_{12}} = K_{\alpha_{13}} = K_{\alpha_{23}}$; $H(q_1, Q) = H(q_2, Q) = H(q_3, Q)$; $K_{\beta_1} = K_{\beta_2} = K_{\beta_3}$; $A_{\beta_1}(\beta_1, Q) = A_{\beta_2}(\beta_2, Q) = A_{\beta_3}(\beta_3, Q) \dots$

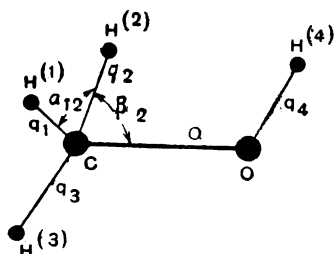


Рис. #129. Координаты молекулы СН₃ОН.

Такие условия значительно сокращают число постоянных, которые требуется определить.

Однако все эти предположения недостаточны, чтобы разрешить поставленную проблему. Уже на примере молекулы воды мы видели, что требуется вводить гипотезы, допустимость которых совершенно не очевидна. Кроме того, здесь встаёт новая трудность. Пусть мы ввели целый ряд упрощений, приравняли постоянные друг другу,

некоторые из них положили равными нулю. Пусть теперь число неизвестных равно числу частот. Принципиально уравнения типа (9.7) полностью разрешимы. Тем не менее мы не можем гарантировать высокой точности результатов. В самом деле, значения ν^2 , которые подставляются в уравнение (9.5), определены экспериментально и точность их определения невелика. Вычисляя постоянные из уравнений (9.7), мы получим значения, которые будут отражать случайные ошибки эксперимента. Некоторые постоянные малы, и их погрешность может быть очень велика. Это можно показать на очень простом примере. Рассмотрим линейную молекулу из трёх одинаковых атомов с атомным весом, равным весу атома углерода. Вековое уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} 0,091(2K_q - h) - \nu^2 & 0,091(2h - K_q) \\ 0,091(2h - K_q) & 0,091(2K_q - h) - \nu^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (9.11)$$

Вывод уравнения сделан в соответствии с рецептами главы 7. Такая молекула имеет две степени свободы, две частоты и всего две неизвестные постоянные. Первая из них K_q характеризует квазиупругие силы внутри связи С—С, вторая — взаимодействие связей. Пусть на опыте наблюдается две частоты: 779 см^{-1} и 802 см^{-1} . Подставляя эти значения в (9.11), без труда вычисляем K_q и h :

$$K_q = 7,0 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}, \quad h = 0,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}.$$

Пусть в результате неточностей эксперимента мы ошиблись в измерении частот и получили значения 770 см^{-1} и 810 см^{-1} . Эта ошибка ничтожна. Тем не менее она сильно отражается на значении постоянной h . Расчёт даёт

$$K_q = 7,1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}; \quad h = 0,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}.$$

Следовательно, если число искомых постоянных равно числу наблюденных частот, то нет гарантии, что вычисленные значения соответствуют действительности. Такой факт является при экспериментальной работе совершенно обычным. Чтобы правильно провести прямую, мы не можем удовлетвориться двумя точками этой прямой. Необходимо иметь несколько точек и провести прямую так, чтобы среднее отклонение вычисленных и наблюденных значений было наименьшим. Очень часто для этой цели пользуются методом наименьших квадратов. Точно так же и в нашем случае. Если мы хотим правильно вычислить постоянные, то число экспериментальных данных необходимо увеличивать.

Таким образом, несмотря на значительное упрощение задачи, мы ещё не нашли путей для преодоления основной трудности.

Из спектра одной молекулы нельзя вычислить значения постоянных потенциальной энергии. Если же, как это часто делается (см. стр. 334), произвольно уменьшить число искомых постоянных, полагая большинство из них равными нулю, то нет никакой уверенности в соответствии вычисленных и истинных значений.

Остаётся сделать новый принципиально важный шаг (путь второй). Для вычисления постоянных необходимо рассматривать не одну молекулу, а их совокупность. Для одной молекулы число частот меньше числа неизвестных постоянных. Однако если те же самые постоянные характеризуют взаимодействия в родственных комплексах разных молекул, то число частот (или число уравнений типа (9.7)) можно значительно увеличить. Такое решение вопроса снова наталкивается на значительные трудности. Как и прежде, первая трудность чисто математического порядка. Составление вековых уравнений по обычным методам теории малых колебаний для сколько-нибудь сложной молекулы было настоящей проблемой, решаемой в течение нескольких месяцев. Для каждой молекулы подбиралась своя особая система координат и сравнение результатов для разных молекул часто представляло непреодолимые трудности. Если мы хотим вычислять одни и те же постоянные из спектров разных молекул, то необходимо иметь возможность сравнивать вековые уравнения этих молекул. Вековое уравнение более сложной молекулы должно содержать в себе в трансформированной форме вековое уравнение более простой. Методика, описанная в этой книге, позволяет удовлетворить этому требованию. Вполне возможно преодолеть и другие математические трудности, связанные с решением системы уравнений (9.7). Подробное изложение этих способов будет дано ниже.

Вторая трудность более принципиального характера. Можно ли считать, что постоянные потенциальной энергии одной молекулы сохраняют своё значение в другой? Пусть, например, мы имеем для постоянной, характеризующей взаимодействие координат q в молекуле метана, значение $h = 0,05 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Можно ли считать, что это значение сохраняется для взаимодействия q_1 и q_2 , q_1 и q_3 , q_2 и q_3 в молекуле этана (рис. 128) или в молекуле метилового спирта (рис. 129)? Ответ на этот и подобные вопросы нельзя дать на основе каких-либо априорных данных. Необходимо экспериментальное доказательство. Оно может быть проделано двумя путями. Пусть нам удалось вычислить постоянные метана и этана независимо. Сравнение результатов позволяет оценить изменение постоянных при переходе от одной молекулы к другой. В ряде случаев (см. стр. 369) такое сравнение удаётся провести. Второй путь более общий. Пусть из частот двух или нескольких молекул (A, B, C, D, E) найдена система постоянных, характеризующих те или иные взаимодействия связей и углов. Применим теперь эту систему для расчёта частот новой молекулы F , содержащей аналогичные элементы. Если вычисленные значения частот соответствуют экспериментальным значениям, то полученная система постоянных правильна и пригодна для всех молекул A, B, C, D, E, F одновременно. Может оказаться, что вычисленные частоты молекулы F не будут совпадать с наблюдаемыми, но разность значений не будет велика. Если удаётся небольшой вариацией постоянных добиться более хорошего совпадения, то, следовательно, постоянные в молекуле F не равны постоянным в молекулах A, B, C, D, E , но слегка отличаются от них. Так как при таких вычислениях всегда возможен произвол и такого же соответствия можно добиться другой вариацией постоянных, то необходима проверка на многих родственных молекулах G, H, \dots Во всяком случае, этот метод единственно возможный и при соблюдении необходимых предосторожностей даёт вполне удовлетворительные результаты. В дальнейшем приводятся вычисления для различных молекул с хорошим согласованием результатов. Постоянные потенциальной энергии, вычисленные из спектров молекулы метана, с успехом применяются для расчёта частот этана, пропана, бутана, метилового спирта, эфира, меркаптана, метиламина и других молекул. Случай с метиламином CH_3NH_2 особенно характерен. Для вычисления частот этой молекулы использовались постоянные групп CH_3 и NH_2 , полученные независимо из молекул CH_4 , C_2H_6 , NH_3 , ND_3 .

Метод определения постоянных, изложенный выше, даёт лишь общую идею вычислений. При практическом вычислении встречаются дополнительные факторы, и облегчающие и усложняющие расчёт.

Рассмотрим важнейшие. Из соображений, изложенных в начале главы, следует, что потенциальное поле молекулы зависит только от строения электронного облака и не зависит от массы колеблющихся ядер. Ввиду этого молекулы, отличающиеся изотопией ядер, обладают

одним и тем же значением постоянных потенциальной энергии. С другой стороны, кинематические коэффициенты содержат массы ядер и, следовательно, вековые уравнения этих молекул и частоты колебаний различны. Поэтому число частот, из которых можно вычислять постоянные потенциальной энергии, резко возрастает. Всё это имеет значение, конечно, лишь для изотопического эффекта атома водорода. Масса атома водорода отличается от массы атома дейтерия в два раза и это приводит к значительному изменению частот. Для изотопов других ядер оно невелико. Особенно существенно, что этим эффектом можно воспользоваться для определения постоянных в трёх основных молекулах — метане, этане и этилене. Все они содержат в качестве составных частей группы CH_2 и CH_3 . Изучение свойств потенциальной энергии этих групп можно провести лишь на простейших объектах. Изучение основных отличий потенциальной функции молекул с простыми и двойными связями естественно проводить на молекуле этилена. Таким образом, исследование этих молекул является первым и основным этапом всей работы. Если допустить ошибки в определении постоянных потенциальной энергии метана, то нельзя рассчитывать на применение этих постоянных в более сложных случаях. Кроме того, эти три молекулы являются объектами, на которых удобнее всего исследовать свойства потенциальной функции. Выше мы видели, что для определения постоянных всегда придётся делать какие-либо упрощающие предположения. Некоторые взаимодействия малы и ими можно пренебречь. Но допустимость подобных предположений нужно проверить хотя бы на одном примере. Расчёт постоянных потенциальной энергии метана позволяет вычислить все постоянные с высокой точностью и тем самым оценить роль и значение отдельных постоянных в образовании частот. Без такой проверки все дальнейшие пренебрежения могли бы оказаться мало обоснованными. В конце настоящей главы, посвящённой обзору работ отдельных авторов, будет показано, что до сих пор не удавалось найти удовлетворительную систему постоянных именно благодаря этому обстоятельству. Допущенные приближения не были разумно обоснованы. Наличие изотопии молекулы метана позволяет преодолеть эту основную трудность. Имеется пять разных молекул, обладающих одним и тем же значением постоянных потенциальной энергии (CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4). Общее число постоянных равно 5. Общее число частот равно 29. Правда, не все частоты обладают высокой интенсивностью, и поэтому некоторые из них не наблюдаются. Однако их достаточно, чтобы из очень значительного числа уравнений (9.7) определить ограниченное количество неизвестных. Подробное описание вычислений будет приведено в главе 10. В той же главе будет дано описание конкретного метода определения постоянных, пригодного для данного случая. Он гарантирует особенно высокую точность. Но этот метод сугубо специален. Во всех остальных случаях применяется другой, менее точный метод.

Принципы расчёта

Нашей дальнейшей задачей является выяснение основных конкретных путей для численного определения постоянных. Принципиально к этой цели приводит решение системы уравнений (9.7). Однако такое решение весьма затруднительно. В процессе очень длительных вычислений легко допустить серьёзные ошибки и трудно найти удобовосторительные способы контроля. Значительно проще метод, который можно назвать методом подбора. В частных случаях он превращается в метод последовательных приближений. Существенным свойством метода является отсутствие необходимости раскрывать определители вековых уравнений, что для определителей высокого порядка требует весьма значительного времени.

Изложим сущность метода. Пусть мы имеем несколько вековых уравнений разных порядков, относящихся или к одной или к нескольким молекулам:

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} D_{11} - \nu^2 & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \nu^2 & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} - \nu^2 \end{vmatrix} = 0; \\ & \begin{vmatrix} D'_{11} - \nu^2 & D'_{12} & \dots & D'_{1n} \\ D'_{21} & D'_{22} - \nu^2 & \dots & D'_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D'_{n1} & D'_{n2} & \dots & D'_{nn} - \nu^2 \end{vmatrix} = 0; \dots \end{aligned} \quad (9.12)$$

Мы выписали два определителя. Их может быть значительно больше. Пусть коэффициенты D_{ij} , D'_{kl} являются разными линейными функциями одной и той же системы постоянных. Например для метана и его дейтеропроизводных имеется 15 определителей первого, второго, третьего и четвёртого порядков, все полные коэффициенты D_{ij} , которых зависят только от 5 постоянных. Примем далее какую-то гипотезу о величине этих постоянных и подставим их значения в определители (9.12). Полученные уравнения будут уравнениями относительно ν^2 в численном виде. Их можно решить методом последовательной диагонализации или методами итерации. Это не сложно, если все уравнения не очень высокого порядка. Именно поэтому определение постоянных надо проводить на простейших молекулах и молекулах с более высокой симметрией. Таким образом, будет получен ряд вычисленных значений частот ν^2 . Несомненно, что эти значения не будут совпадать с экспериментальными. Далее ставится вопрос — как следует изменить постоянные, чтобы добиться лучшего совпадения. С этой целью необходимо принять другую гипотезу, повторить расчёт ν^2 и затем брать какие-то средние значения. Варьируя разные

постоянные, можно оценить влияние этих постоянных на значения частот и изменять их в разумных пределах. Несомненно такая работа довольно кропотлива¹⁾. Тем не менее в большинстве случаев этот путь — единственно возможный и приводит к хорошим результатам. Его особенно легко применять в тех случаях, когда первоначальные гипотезы не произвольны. Пусть мы знаем постоянные какой-либо молекулы. Ясно, что постоянные в других родственных молекулах подчиняются тем же закономерностям и необходимо лишь уточнить их численные значения.

Этим исчерпываются самые общие основы метода. Практическое применение будет описано в главах 10—13 с разной степенью полноты. Более подробно изложены расчёты постоянных метана, этана, этилена, аммиака. В остальных случаях будет дано лишь краткое изложение результатов.

Обзор работ по расчёту постоянных

Прежде чем перейти к конкретному определению постоянных, необходимо рассмотреть несколько прежних работ, в которых изучались те же самые вопросы. Полученные результаты были мало удовлетворительны и не смогли разрешить трудностей, описанных в настоящей главе. Их изложение имеет тот смысл, что чрезвычайно рельефно выясняет основные затруднения и помогает найти правильные пути для полного решения задачи. Главный недостаток всех прежних методов расчёта состоит в изолированном рассмотрении каждой отдельной молекулы. Подобное рассмотрение лишает смысла сами расчёты. Определение постоянных потенциальной энергии не может являться самоцелью, а есть важнейшее средство анализа спектров²⁾. Естественное, что изучение простых молекул, расчёт их частот, определение постоянных, исследование формы колебаний и т. д. есть основной путь к выяснению процессов, происходящих в других более сложных молекулах, есть основное средство интерпретации их комбинационного и инфракрасного спектра. Изолированное рассмотрение молекул в достаточной мере бесполезно. Основной причиной невыполнения требования о совместном рассмотрении ряда молекул являлись, конечно, значительные математические трудности и в составлении и решении вековых уравнений.

Когда каждая молекула рассматривается сама по себе, специальными методами и приёмами, со своей системой координат, то полученные результаты не могут иметь общего значения и в значительной степени неправильны. В самом деле, в этом случае число постоян-

¹⁾ Во многих случаях целесообразно проводить вычисление производных от частот по силовым постоянным (см. метод Маянца, стр. 302).

²⁾ В ряде работ [Сильвера, J. Chem. Phys. 8, 919 (1940) и другие] были сделаны робкие попытки такого анализа. Они не дали хороших результатов ввиду слишком грубых приближений.

ных превосходит число частот. Следовательно, для проведения расчётов необходимо пренебречь значительным числом постоянных. Предположения, что такие-то постоянные велики, а такие-то малы и ими можно пренебречь, целиком субъективны и не могут быть обоснованы. Правда, в большинстве случаев такие предположения не противоречат опыту и авторы получают хорошее совпадение вычисленных и наблюдаемых частот. Однако это совпадение ничего не доказывает. Если пренебречь рядом постоянных, то всегда легко добиться, что число частот, т. е. число уравнений (9.7) будет равно числу постоянных. При этом уравнения (9.7) имеют однозначное решение. Обратное, из полученной системы постоянных легко вычислить частоты, которые в пределах точности расчёта будут совпадать с наблюдаемыми значениями. Но при этом нет никакого нового физического результата, а найден способ иначе записать те же самые экспериментальные данные. Полученные постоянные не имеют реального смысла и их нельзя применять для расчёта частот других молекул. Система постоянных верна только в том случае, если она проверена на вычислении большого числа новых частот, т. е. частот, которые не были использованы для её определения.

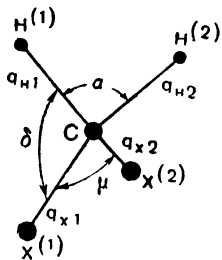


Рис. 130. Координаты молекулы CH_2X_2 .

Таким образом, большинство авторов при расчётах постоянных систематически пренебрегало значительным числом постоянных.

Приведём примеры. Та-Ю-Ву¹⁾ в работе 1942 г. предполагает, что потенциальную энергию молекул галоидометанов типа CH_2X_2 (рис. 130) можно выразить в виде функции четырёх постоянных

$$2V = \sum_{1,2} K_q q_{\text{H}}^2 + \sum_{1,2} K_x \cdot q_{\text{X}}^2 + K_{\mu} \mu^2 + K_{\delta} \delta^2. \quad (9.13)$$

С помощью этого выражения ему удалось вывести вековые уравнения для частот колебаний. Но никаких численных расчётов он не приводит, ссылаясь на трудности интерпретации спектра. Это вполне естественно, так как функция (9.13) совершенно неудовлетворительна и не может помочь расчёту и интерпретации частот. Приведём для сравнения выражение для потенциальной энергии молекулы CH_2F_2 , которое будет получено в главе 11 (в 10^6 см^{-2}).

$$2V = 10,7 \sum q_{\text{F}}^2 + 8,53 \sum q_{\text{H}}^2 + 1,90 \mu^2 + 0,77 \delta^2 + 1,20 q_{\text{F}_1} q_{\text{F}_2} + \\ + 0,60 \sum q_{\text{F}} q_{\text{H}} + 0,10 q_{\text{H}_1} q_{\text{H}_2} + 2,60 \sum q_{\text{F}} \mu + 2,60 \sum q_{\text{F}} \delta + 2,20 \sum q_{\text{H}} \delta + \\ + 0,70 \sum q_{\text{H}} \alpha + 0,50 \sum \mu \delta + 0,30 \sum \delta^{\text{F}} \delta^{\text{F}} + 1,00 \sum \delta^{\text{H}} \delta^{\text{H}} + 0,26 \sum \alpha \delta.$$

Если пренебречь постоянными взаимодействия, то ошибка в вычислении деформационных частот может достигать 100%. В молекуле CH_2Cl_2 эти взаимодействия несколько меньше. Тем не менее и в этом случае предположение Та-Ю-Ву не имеет никакого смысла.

¹⁾ Та-Ю-Ву и, J. Chem. Phys. 10, 116 (1942).

В работе 1940 г. Вагнер¹⁾ вычислял значения частот тех же самых молекул, исходя из шести постоянных. Сперва он добавил постоянную K_h , но не получил удовлетворительных результатов. Тогда он ввёл без каких-либо обоснований постоянную f_{12} , которая характеризует силы, препятствующие изменению расстояний между атомами Н и Х и получил удивительное согласие с опытом. Как мы видели в начале этой главы, такое согласие ни в коей мере не свидетельствует о правильной системе постоянных и носит случайный характер. Это легко доказать, сравнивая две различные работы самого

Таблица 31

Постоянные потенциальной энергии (в 10^5 дин/см)

(по Вагнеру)

	f_x	f_h	d_2	d_1	$d_s(k_i)$	f_{12}
CH ₃ Cl	3,34	4,96		0,414	0,340	
CH ₃ Br	2,76	4,96		0,414	0,266	
CH ₃ J	2,26	4,94		0,414	0,233	
CH ₂ Cl ₂	2,22	4,86	0,516	0,420	0,252	0,196
CH ₂ Br ₂	1,85	4,86	0,392	0,405	0,210	0,149
CH ₂ J ₂	1,42	4,79	0,276	0,375	0,178	0,166

Вагнера. Ранее²⁾ он сделал попытку рассчитать спектр молекул CH₃X и предположил, что потенциальная энергия определяется только четырьмя квази-упругими постоянными:

$$2V = \sum f_h q_h^2 + f_x q_x^2 + \sum d_1 a^2 + \sum d_2 \delta^2.$$

В таблице 31 приведены результаты расчётов Вагнера.

Те же самые постоянные имеют по Вагнеру в разных молекулах совершенно различные значения. Впоследствии мы увидим, что при переходе от одной молекулы к другой значения постоянных действительно несколько изменяются. Это изменение для фторозамещённых наиболее велико и достигает 10%. Для хлоро- и бромозамещённых оно составляет всего 2—3%. Характер сил внутри связи С—Х лишь слегка варьируется в зависимости от соседних элементов молекулы. Расчёты Вагнера приводят к совершенно противоположному результату. Некоторые постоянные изменяются до 50%. Ясно, что они не отражают истинного потенциального поля молекул и представляют довольно случайный набор чисел. Постоянные, полученные из спектра молекулы CH₂Cl₂, нельзя применять для расчёта частот молекулы CH₃Cl и других родственных молекул. Этот результат является весьма убедительным доказательством неправильности основного предположения. Потенциальная функция молекулы не определяется только диагональными элементами.

Расчёт молекулы CH₃Cl проводился и другими авторами (Славский и Деннисон³⁾ и Линнетт⁴⁾). Они определяли потенциальную функцию пятью

1) J. Wagner, Zs. f. Phys. Chem. B, 45, 69 (1940).

2) J. Wagner, Zs. f. Phys. Chem. B, 40, 36 (1938).

3) Z. J. Sławsky and D. M. Dennison, J. Chem. Phys., 7, 522 (1939).

4) J. W. Linnett, J. Chem. Phys., 8, 91 (1940).

постоянными, учитывая взаимодействие углов $\text{H}-\text{C}-\text{X}$ (δ) с изменением расстояния между атомами углерода и галоида (q_x). Действительно, эта постоянная имеет весьма важное значение. Но не менее существенно и взаимодействие углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ (α) со связью $\text{C}-\text{H}$ (q_h), углов $\text{H}-\text{C}-\text{X}$ (δ) со связью $\text{C}-\text{H}$ (q_h). Значения постоянных, полученные Линнеттом, можно сопоставить со значениями Вагнера. Постоянные f_h , f_x , d_1 примерно одинаковы. Однако постоянная d_3 имеет у Линнета совершенно другие значения. Вместо 0,340; 0,266; 0,233 (для CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I) он получил 0,587; 0,529; 0,460. Если ввести и другие постоянные взаимодействия, то, естественно, будут изменены d_1 , f_x и в меньшей степени f_h . Все эти факты ещё раз подтверждают, что подобные приближения не соответствуют действительности.

Кассель¹⁾ пытался рассчитывать спектр бутана и пентана, используя только две постоянные, а именно, квазиупругие постоянные связей $\text{C}-\text{C}$ и углов $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ и полностью пренебрегая влиянием связей $\text{C}-\text{H}$, углов $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{C}-\text{H}$. То же самое предположение сделали Кирквуд²⁾ и Питцер³⁾. Уайткомб, Нильсен и Томас⁴⁾ вычисляли спектр ундекана и Сильвер⁵⁾ — тетраметилметана, используя только четыре постоянные. Естественно, что эти работы не могли дать правильных результатов.

Рассмотрим теперь работу Ститта⁶⁾ о спектре этана. Автор приходит к совершенно правильным выводам, что нельзя пренебрегать постоянными взаимодействиями различных координат и исследует различные возможности, вводя до девяти постоянных вместо трёх, как это делал Ховард⁷⁾. Так как в спектре этана 11 частот и, кроме того, можно привлечь столько же частот молекулы C_2D_6 , то определение девяти постоянных вполне возможно. С этой целью Ститт исследует три вида потенциальной функции (обозначения см. на рис. 128):

$$V = \frac{1}{2} K_h \sum q_h^2 + \frac{1}{2} K_Q Q^2 + \frac{1}{2} K_\beta \sum \beta_i^2 + \frac{1}{2} K_\alpha (= K_\beta) \sum \alpha_{ik}^2, \quad (I)$$

$$V = I + A_\beta \sum \beta_i Q + l \sum \beta_i \alpha_{ih}, \quad (II)$$

$$V = II + m \sum \beta_i^{(1)} \beta_{i\pm 1}^{(2)} + r \sum \beta_i^{(1)} \alpha_{i+1, i-1}^{(2)} + s \sum \beta_i^{(1)} \alpha_{i, i+1}^{(2)}, \quad (III)$$

где значки (1) и (2) в третьем уравнении характеризуют разные группы CH_3 .

Вычисляя постоянные для всех трёх предположений независимо, Ститт приходит к следующим результатам (в 10^6 дин/см):

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } K_q = 4,79; \quad K_Q = 5,62; \quad K_\alpha = K_\beta = 0,46; \\ \text{II. } K_q = 4,79; \quad K_Q = 4,60; \quad K_\alpha = 0,46; \quad A_\beta = 0,235; \quad l = -0,007; \\ \text{III. } K_q = 4,79; \quad K_Q = 4,50; \quad K_\alpha = 0,46; \quad K_\beta = 0,55; \quad A_\beta = 0,25; \\ l = 0,01; \quad m = -0,09; \quad r = -0,055; \quad s = -0,025. \end{array} \right\} \quad (9.14)$$

1) L. S. Kassel, J. Chem. Phys. 3, 326 (1935).

2) J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 7, 506 (1939).

3) K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. 8, 711 (1940).

4) S. E. Whitcomb, H. H. Nielsen, L. H. Thomas, J. Chem. Phys. 8, 143 (1940).

5) S. Silver, J. Chem. Phys. 8, 919 (1940).

6) F. Stitt, J. Chem. Phys. 7, 297 (1939).

7) J. B. Howard, J. Chem. Phys. 5, 442 (1937).

Из этой работы видно, что, делая различные первоначальные предположения, можно получить совершенно различные результаты. Особенно существен переход от I к II. Введение новой постоянной A_B резко уменьшает значение важнейшей постоянной K_Q . Аналогичные изменения происходят и для других постоянных. Несмотря на то, что работа Ститта выделяется из серии других аналогичных работ, его результаты не могут считаться достаточно удовлетворительными. Делая предположения о характере потенциальной функции, Ститт вводил взаимодействия очень удалённых элементов разных групп CH_3 ($\beta^{(1)}$ и $\alpha^{(2)}$) и почему-то пренебрегал постоянной, характеризующей взаимодействие связи $\text{C}-\text{H}$ с углами $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{C}-\text{C}$. Расчёты постоянных молекулы метана (см. следующую главу) показывают, что это взаимодействие велико. Отсюда следует, что постоянные (9.14) не пригодны для расчетов частот других молекул. Между прочим, Ститт и не ставил такой задачи и ограничился интерпретацией спектра.

В последующих главах будут рассмотрены простейшие молекулы и определены постоянные потенциальной энергии. Они позволяют интерпретировать спектры гораздо более сложных молекул и в ряде случаев предсказать неизвестные частоты.

Таким образом, при расчёте частот колебаний молекулы нельзя пренебрегать постоянными взаимодействия, по крайней мере для смежных связей и углов. Необходимо вычислить эти постоянные хотя бы в простейших случаях. Лишь оценив их величину и роль в образовании частот, можно делать предположения, облегчающие дальнейшие расчёты. В главах 10, 11 и 12 приведены определения постоянных для метана, этана, галоидозамещённых метана, метилового спирта, аммиака, метиламина, метилмеркаптана, этилена. Они выполнены на основе методов расчёта, изложенных в предыдущих главах. Полученные числа являются в настоящее время наиболее достоверными и могут быть применены для расчёта частот других молекул.

ПОСТОЯННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И СПЕКТРЫ
МЕТАНА И ЭТАНА ¹⁾

Вековые уравнения метана и его дейтеропродуктов

В предшествующих главах были рассмотрены общие методы расчёта частот колебаний сложных молекул. Молекула метана CH_4 представляет собой наиболее удобный пример, иллюстрирующий как методику расчётов, так и общий характер колебательных процессов. Кроме того, исследование метана позволяет изучить основные свойства потенциальной энергии групп CH_3 и CH_2 , встречающихся в любых органических молекулах. Потенциальная функция метана имеет вид



Рис. 131. Естественные координаты молекулы CH_4 .

$$V = \frac{1}{2} K_q \sum q_i^2 + h \sum q_i q_j + a \sum q_i \alpha_{ij} + \frac{1}{2} K_\alpha \sum \alpha_{ij}^2 + l \sum \alpha_{ik} \alpha_{ij}. \quad (10.1)$$

Обозначения координат приведены на рис. 131. Вековые уравнения получены в главе 7 [(7.74), (7.75) и (7.76)].

А. Симметричные колебания

$$q | K_q + 3h - v^2 | = 0. \quad (10.2)$$

Б. Дважды вырожденные колебания

$$\alpha | 3(K_\alpha - 2l) - v^2 | = 0. \quad (10.3)$$

В. Трижды вырожденные колебания

$$\begin{vmatrix} q \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon \right) (K_q - h) - \frac{4\sqrt{8}}{3} \varepsilon \alpha - v^2 \\ \alpha \left(-\frac{4\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_q - h) + 4 \left(1 + \frac{8}{3} \varepsilon \right) a \right. \\ \left. - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon K_\alpha + \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon \right) a \right. \\ \left. 2 \left(1 + \frac{8}{3} \varepsilon \right) K_\alpha - \frac{4\sqrt{8}}{3} \varepsilon \alpha - v^2 \right. \end{vmatrix} = 0. \quad (10.4)$$

¹⁾ Б. Степанов, ЖФХ 15, 865 (1941).

При этом введено обозначение $\epsilon = \frac{m_H}{m_C}$. Для всех расчётов применяются значения «спектроскопических» масс (см. гл. 16, стр. 562)

$$m_H = 1,088;$$

$$m_D = 2,126.$$

Это даёт $\epsilon = 0,0906$.

Таким образом, в спектре метана следует ожидать четырёх частот. Экспериментально наблюдается лишь три частоты:

$$\nu = 2914 (A);$$

$$\nu = 1304 (F);$$

$$\nu = 3022 (F).$$

Четвёртая — дважды вырожденная — частота обладает очень малой интенсивностью и не проявляется ни в инфракрасном поглощении, ни в спектрах комбинационного рассеяния. Следовательно, для определения пяти постоянных имеется только три независимых уравнения. Предположение, что h и l равны нулю, недопустимо. Необходимо хотя бы для простейшей молекулы метана вычислить все пять постоянных и оценить их роль в динамике молекулы. Это возможно благодаря исследованию спектров дейтерометанов, обладающих одинаковыми значениями потенциальной функции.

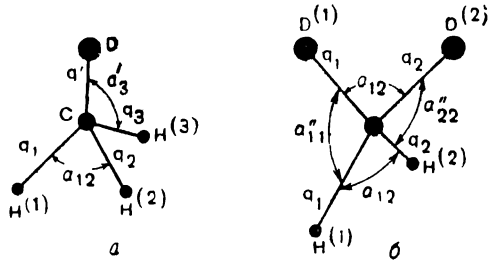


Рис. 132. Координаты молекул дейтерометанов: a — молекула CH_3D , b — молекула CH_2D_2 .

На рис. 132 приведены обозначения координат молекул CH_3D и CH_2D_2 . Молекула CH_3D обладает осью симметрии третьего порядка и тремя плоскостями симметрии (группа C_{3v}). Вековое уравнение девятого порядка распадается в этом случае на два уравнения третьего порядка — для симметричных и вырожденных колебаний. Эти уравнения имеют вид [см. (7.122) и (7.123)]:

A (симметричные колебания)

$$\alpha = -\alpha' \left| \begin{array}{l} q_D \left| \begin{array}{l} (\epsilon_D + \epsilon) K_q - \epsilon h - \sqrt{8} \epsilon a - \nu^2 (\epsilon_D + \epsilon) 3h - \epsilon (K_q + 2h) + \sqrt{8} \epsilon a \\ q_h \left| \begin{array}{l} -\frac{1}{3} \epsilon K_q + \left(1 + \frac{1}{3} \epsilon\right) h + \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon a \quad -\epsilon h + \left(1 + \frac{1}{3} \epsilon\right) (K_q + 2h) - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon a - \nu^2 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon K_q - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon h - \left(1 + \frac{8}{3} \epsilon\right) a \quad \sqrt{8} \epsilon h - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon (K_q + 2h) + \left(1 + \frac{8}{3} \epsilon\right) a \\ -(\epsilon_D + \epsilon) 3a - \epsilon a + 2\sqrt{8} \epsilon K_q \\ \epsilon a + \left(1 + \frac{1}{3} \epsilon\right) a - \frac{2\sqrt{8}}{3} \epsilon K_q \\ -\sqrt{8} \epsilon a - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon a + 2\left(1 + \frac{8}{3} \epsilon\right) K_q - \nu^2 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right| = 0;$$

E (вырожденные колебания)

$$\begin{array}{l}
 q_h \left| \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) (K_q - h) - \frac{4\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \nu^2 \right. \\
 a \left| \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_q - h) - \left(2 - \frac{16}{3} \varepsilon\right) a \right. \\
 a' \left| -\frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_q - h) + \left(\frac{1}{2} + \frac{16}{3} \varepsilon + \frac{3}{2} \varepsilon_D\right) a \right. \\
 \left. - \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a + \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_\alpha - l) \right. \\
 \left. - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha - l) - \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) l - \nu^2 \right. \\
 \left. \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a + \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha - l) - \left(1 + \frac{3}{2} \varepsilon_D + \frac{8}{3} \varepsilon\right) l \right. \\
 \left. \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_\alpha - l) \right. \\
 \left. \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) l + \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha - l) \right. \\
 \left. - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{3} \varepsilon\right) l + \left(1 + \frac{3}{2} \varepsilon_D + \frac{8}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha - l) - \nu^2 \right| = 0.
 \end{array}$$

Таким образом, в спектре следует ожидать трёх симметричных и трёх вырожденных частот. Все они наблюдаются в инфракрасном спектре и часть их — в спектре рассеяния. Численные значения частот приведены в таблице 32.

Молекула CH_2D_2 не имеет оси симметрии выше второго порядка, и поэтому вырождение частот отсутствует. Вековое уравнение девятого порядка распадается на четыре уравнения: уравнение четвертого порядка для полностью симметричных колебаний, два уравнения второго порядка для колебаний, антисимметричных относительно одной из плоскостей, и одно уравнение первого порядка для колебаний, антисимметричных относительно обеих плоскостей. Вековые уравнения для этой молекулы, так же как и для молекул CHD_3 и CD_4 , легко получить теми же методами. В целях экономии места они здесь не приводятся. На опыте были получены все девять частот молекулы CH_2D_2 (табл. 32).

Симметрия молекулы CHD_3 тождественна симметрии молекулы CH_3D . В спектре наблюдаются три вырожденные и три симметричные частоты. В молекуле CD_4 , как и для метана, наблюдается только три частоты. Одна из частот (дважды вырожденная) обладает ничтожной интенсивностью и в спектре не проявляется.

Следовательно, для определения пяти постоянных потенциальной энергии можно использовать $3 + 6 + 9 + 6 + 3 = 27$ частот. Некоторые из них мало интенсивны и измерены недостаточно надёжно,

Колебательные частоты дейтерометанов

Молекула	Тип колебания	$\nu_{\text{выч}}^2$	$\nu_{\text{выч}}$	Спектр рассеяния	Инфракрасный спектр	Деннисон	
		10^{-6} см^{-2}	см^{-1}				$\nu_{\text{набл}}$
CH ₄	<i>A_g</i>	8,50	2914	2914	1304	2914	
	<i>E_g</i>	2,34	1528	3022		1520	
	<i>F_g</i>	9,13	3022			3014	
	<i>F_g</i>	1,69	1304			1304	
CH ₃ D	<i>A_g</i>	8,70	2950		—	2950	2944
	<i>A_g'</i>	4,84	2209	2200	2205	2183	
	<i>A_g</i>	1,70	1303	1330	1307	1300	
	<i>E_g</i>	9,07	3012	—	3031	3013	
	<i>E_g</i>	2,17	1473	(2922 : 2)	1474	1460	
	<i>E_g'</i>	1,32	1149	(2315 : 2)	1156	1151	
CH ₂ D ₂	<i>A_{1g}</i>	8,84	2973	2974	1450	2969	
	<i>A_{1g}'</i>	2,67	2161	2139		2141	
	<i>A_{1g}^α</i>	2,06	1435	(2916 : 2)		1424	
	<i>A_{1g}^α''</i>	1,04	1020	1033		1019	
	<i>A_{2g}'</i>	1,77	1330	1393		1235	
	<i>B_{1g}</i>	9,12	3020	—		3020	3013
	<i>B_{1g}'</i>	1,18	1086	(2180 : 2)		1091	1082
	<i>B_{2g}'</i>	5,08	2254	—		2255	2227
<i>B_{2g}'</i>	1,51	1276	1286	—	1228		
CHD ₃	<i>A_g</i>	8,93	2988	—	3030	2992	
	<i>A_g'</i>	4,57	2143	2141	—	2101	
	<i>A_g'</i>	1,00	1000	(1963 : 2)	988	944	
	<i>E_g'</i>	5,06	2278	2269	2260	2222	
	<i>E_g'</i>	1,66	1288	1299	1292	1286	
	<i>F_g^α''</i>	1,05	1025	—	988	1020	
CD ₄	<i>A_g'</i>	4,35	2085	2085	—	2061	
	<i>F_g^α''</i>	1,20	1096	(2108 : 2)	—	1075	
	<i>F_g'</i>	5,08	2255	2258	2258	2227	
	<i>F_g^α''</i>	0,99	995	—	988	987	

Тем не менее, их общее число вполне достаточно для определения постоянных с весьма высокой точностью. Естественно, что измерениям частот метана надо приписать больший вес. Экспериментальная работа с дейтеропроизводными очень трудна, и результаты измерений имеют высокую погрешность.

Определение постоянных

Перейдём к вычислению постоянных. В данном случае был использован метод, несколько отличающийся от метода подбора, описанного в главе 9. Он позволяет использовать большую точность измерений частот метана и найти не только сами постоянные, но и вероятную ошибку в их определении. Прежде всего из трёх уравнений (10.2) и (10.4) можно выразить постоянные h , a , K_α — через одну пока ещё неизвестную постоянную K_q .

$$\left. \begin{aligned} h &= 2,831 - \frac{K_q}{3}; \\ a &= 0,092 K_q - 0,195 - \sqrt{-0,393 K_q^2 + 4,576 K_q - 10,796}; \\ K_\alpha &= 5,587 - 0,677 K_q - 0,275 \sqrt{-0,393 K_q^2 + 4,576 K_q - 10,796}. \end{aligned} \right\} (10.6)$$

Чтобы вычислить значения K_q и, следовательно, h , a , K_α , лучше всего придавать K_q ряд близких друг другу значений и вычислить соответствующие величины h , a , K_α . Затем совокупность этих чисел подставляется в вековые уравнения для дейтерометанов. Таким образом, получится целая серия вековых уравнений (для каждого значения K_q), многие из которых (например, для симметричных колебаний в молекулах CH_3D , CHD_2) совершенно не содержат постоянной l , остающейся пока неопределённой, и представлены в численном виде. Вид таких уравнений станет ясным, если рассмотреть таблицу 33, в которой приведены вековые уравнения уже при окончательных значениях постоянных (в 10^6 см^{-2}): $K_q = 8,34$; $K_\alpha = 0,71$; $h = 0,05$; $a = 0,35$; $l = -0,035$. Небольшая вариация этих постоянных с учётом условия (10.6) приводит к небольшому изменению уравнений. Решение уравнений методом последовательной диагонализации (глава 8) даёт совокупность частот, которые подлежат сравнению с экспериментом. Каждому значению K_q и, следовательно, совокупности значений h , a , K_α соответствует своя совокупность решений. Необходимо выбрать такую, которая лучше других совпадает с наблюдаемыми значениями частот. В таблице 34 приведены результаты вычислений. В первом столбце даны значения K_q , во втором, третьем и четвёртом — соответствующие значения h , a , K_α . В остальных столбцах приведены решения вековых уравнений, внизу — экспериментальные значения частот. Для расчёта были использованы не все частоты, а наиболее надёжные из них. Остальные служили для проверки постоянных.

Таблица 33

Элементы вековых уравнений для дейтерометанов (в 10^6 см^{-2})

CH ₄			
A	$q \mid 8,50 \mid$	$E \quad \alpha \mid 2,34 \mid$	$F \quad q \quad 9,17 \quad \sqrt{2} \quad 0,27 \mid$ $\alpha \quad -1,08 \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \quad 1,65 \mid$
CH ₃ D			
A	$q' \mid 4,92 \quad -0,58 \mid$	$0,30 \mid$	$0,27 \mid$ $0,27 \mid$ $0,27 \mid$
	$q \quad -0,17 \quad 8,67 \quad 0,27 \mid$	$-0,27 \quad 1,65 \mid$	
E	$q' \mid 9,12 \mid$	$0,12 \quad 0,27 \mid$ $0,12 \quad 0,27 \mid$ $0,12 \quad 0,27 \mid$	$0,27 \mid$ $0,27 \mid$ $0,27 \mid$
	$\alpha' \quad -0,79 \quad \alpha \quad -0,53 \mid$		
CH ₂ D ₂			
A ₁	$q \mid 8,84 \quad -0,34 \quad 0,14 \quad -0,13 \mid$	$0,05 \mid$ $0,35 \mid$ $1,04 \mid$	$4,54 \quad -0,19 \quad 0,10 \mid$ $1,01 \quad 9,01 \quad -0,75 \mid$ $-0,44 \quad 0,44 \quad 0,95 \mid$
	$q' \quad -0,39 \quad 4,74 \quad -0,05 \mid$		
	$\alpha' \quad -0,54 \quad 0,54 \quad 2,00 \quad 0,35 \mid$		
B ₁	$q \quad 9,17 \quad 0,54 \mid$	$5,12 \quad 0,20 \mid$ $0,63 \quad 1,47 \mid$	$5,09 \quad 0,10 \quad 0,10 \mid$ $-0,62 \quad 1,62 \quad -0,15 \mid$ $-0,87 \quad -0,12 \quad 1,07 \mid$
	$\alpha' \quad -0,73 \quad 1,13 \mid$		
CD ₄			
A	$q' \mid 14,31 \mid$	$E \quad \alpha'' \mid 1,20 \mid$	$F \quad q' \quad 5,12 \quad -0,10 \mid$ $\alpha'' \quad -1,77 \quad 0,95 \mid$

Примечание. При составлении вековых уравнений молекул в численном виде мы применили ненормированные координаты симметрии, например, для молекулы CH₃D положили $q_{h_1} = q_{h_2} = q_{h_3} = q^+$, а не $q_{h_1} = q_{h_2} = q_{h_3} = q^+ \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}$. Для конкретных расчётов такие координаты проще, так как сокращают несколько операций умножения. Конечный результат в обоих случаях совершенно одинаков, хотя вид вековых уравнений различен. Это различие таково, что всегда сохраняется величина произведения $D_{ij}D_{ji}$. Для молекулы метана мы приводим оба варианта. Чтобы перейти к нормированным координатам, необходимо умножить $D_{12} = 0,27$ на $\sqrt{2}$, а $D_{21} = -1,08$ на $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Таблица 34

Определение постоянных потенциальной энергии метана

K_q	h	a	K_a	CH_4			CD_4			CH_3D		CHD_3		CH_2D_2	
				ν_1	ν_2	ν_8	ν_1	ν_2	ν_8	ν_1	ν_2	ν_1	ν_2	ν_1	ν_2
$8,36 \cdot 10^6$		мнимые													
8,36	$0,0443 \cdot 10^6$	$0,4699 \cdot 10^6$	$0,7384 \cdot 10^6$	1304	2914	3022	1006	2245	2085	1304	2206	2140	2281	1290	1290
8,34	$0,0509$	$0,3461$	$0,7165$	1304	2914	3022	1001	2255	2085	1303	2209	2143	2278	1276	1276
8,32	$0,0576$	$0,2689$	$0,7073$	1304	2914	3022	999	2260	2085	1301	2212	2145	2280	1263	1263
8,30	$0,0643$	$0,2080$	$0,7025$	1304	2914	3022	997	2265	2085	1299	2215	2146	2280	1253	1253
8,28	$0,0709$	$0,1556$	$0,7001$	1304	2914	3022	994	2270	2085	1296	2219	2147	2281	1245	1245
			$\nu_{\text{эсп}}$	1304	2914	3022	988	2258	2085	1307	2200	2141	2269	1286	1286

Из рассмотрения таблицы следует, что вычисленные значения частот второй строки ближе всего к экспериментальным. Среднее отклонение в этом случае наименьшее. Таким образом, численные значения постоянных равны:

$$\begin{aligned}
 K_q &= (8,34 \pm 0,03) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}; \\
 h &= (0,05 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}; \\
 K_a &= (0,71 \pm 0,03) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}; \\
 a &= (0,35 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}.
 \end{aligned}
 \tag{10.7}$$

Точность этих значений определяется из той же таблицы. Переход к первой и третьей строкам даёт заметное ухудшение результатов. Следовательно, изменение K_q больше чем на $0,02-0,03 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ недопустимо. Аналогичное положение имеется и в других случаях. Все постоянные приведены нами в см^{-2} (см. гл. 8).

Вычисление постоянной l можно провести совершенно аналогичным образом. Эта постоянная входит в уравнения для вырожденных частот молекул CH_3D и CHD_3 и в уравнения для симметрических колебаний молекулы CH_2D_2 .

Подставляя в них уже известные значения K_q , K_a , h , a , можно получить ряд уравнений относительно одной неизвестной l . Варьируя и составляя таблицу типа 34, легко получить

$$l = (-0,035 \pm 0,005) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}.$$

Таким образом, решена важнейшая задача теории колебаний — для одной, правда, простейшей молекулы получена полная система всех динамических коэффициентов. Вычисление постоянных метана произ-

водилось впервые Деннисоном и Джонсоном¹⁾. При этом они использовали формулы, полученные Розенталь²⁾ с очень неудобной системой координат. Деннисон и Джонсон вычисляли постоянные из трёх частот метана, значения обертона для четвертой частоты и одного уравнения, связывающего все пять постоянных. Это уравнение получено из изучения взаимодействия колебаний и вращений в молекуле. В таблице 32 приведено сравнение вычисленных и наблюдаемых значений частот. Средняя ошибка не превышает 10—15 см⁻¹. Все вычисленные значения получены численным решением вековых уравнений таблицы 33. Совпадение частот, полученное Деннисоном и Джонсоном, значительно хуже, что свидетельствует о недостаточности экспериментального материала, привлечённого ими для определения постоянных.

Форма колебаний молекулы метана

Перейдём теперь к исследованию характера колебаний в молекуле метана. Прежде всего ответим на вопрос, что значит описать свойства некоторого колебания. Пусть из опыта получено значение частоты. Необходимо приписать эту частоту каким-то вполне определённым смещениям атомов, изменению той или иной координаты, указать силы, действующие при колебании с данной частотой. Эта задача очень сложная, и обычно ограничиваются грубой характеристикой частот, разделением частот на валентные и деформационные колебания, приписыванием частоты той или иной группе координат. Результаты расчётов, полученные для молекулы метана, позволяют дать полное описание колебательного процесса.

Рассмотрим вековое уравнение (10.2). Подставляя численные значения постоянных, получим

$$8,50 - \nu^2 = 0. \quad (10.8)$$

Отсюда $\nu = 2914$ см⁻¹. Из симметрии ($q_1 = q_2 = q_3 = q_4$; $\alpha_{ik} = 0$) следует, что данная частота чисто валентная. Все связи изменяются одинаково и могут быть выражены через нормальную координату Q_{2914} :

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = cQ_{2914}.$$

Коэффициент c определяется из условия нормировки:

$$V = \frac{1}{2} \nu^2 Q^2. \quad (10.9)$$

Подставляя в (10.1) значения q , получим

$$4 \cdot \frac{1}{2} K_c c^2 Q^2 + 6h \cdot c^2 Q^2 = 2 (K_q + 3h) c^2 Q^2 = \frac{1}{2} \nu^2 Q^2.$$

¹⁾ D. M. Dennison, M. Johnson, Phys. Rev. 47, 93 (1935).

²⁾ J. E. Rosenthal, Phys. Rev. 45, 538 (1934); 46, 730 (1934).

Применяя (10.8), найдём $c = \pm \frac{1}{2}$. Окончательно имеем

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = \frac{1}{2} Q. \quad (10.10)$$

На рис. 133, *a* показана форма данного нормального колебания. Все атомы водорода движутся одновременно и в одинаковой фазе

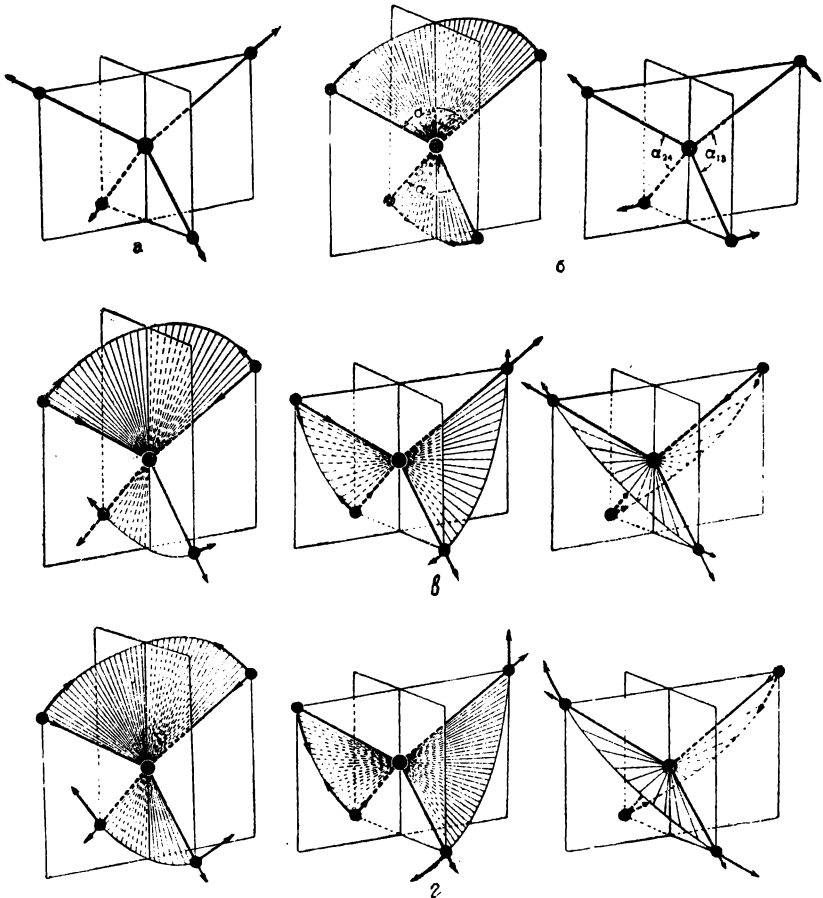


Рис. 133. Форма нормальных колебаний молекулы метана.

в направлении к атому углерода или от него. Углы сохраняются неизменными ($\alpha = 0$).

Рассмотрим теперь вековое уравнение (10.3):

$$3(K_\alpha - 2I) - v^2 = 0. \quad (10.11)$$

Оно получено для дважды вырожденных колебаний при соблюдении условий:

$$q_i = 0 \begin{cases} \alpha_{12} = \alpha_{34} = c_I Q_{1528}^I; & \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = -\frac{1}{2} c_I Q_{1528}^I \quad \text{— для} \\ & \text{первого нормального колебания,} \\ \alpha_{12} = \alpha_{34} = 0; & \alpha_{13} = -\alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = c_{II} Q_{1528}^{II} \quad \text{— для} \\ & \text{второго нормального колебания.} \end{cases}$$

Подставляя в (10.11) значения постоянных, мы получим частоту этих нормальных колебаний: $\nu = 1528 \text{ см}^{-1}$.

Они являются чисто деформационными. Координаты α можно выразить через нормальные координаты Q , определяя их из условия нормировки. Подставляя в (10.1), имеем для первого колебания:

$$V = \frac{1}{2} K_\alpha \left[2c^2 Q^2 + 4 \cdot \frac{1}{4} c^2 Q^2 \right] - 3lc^2 Q^2 = \frac{3}{2} (K_\alpha - 2l) c^2 Q^2 = \frac{1}{2} \nu^2 Q^2, \\ c_I^2 = 1; \quad c_I = \pm 1.$$

Во втором колебании

$$V = \frac{1}{2} K_\alpha [4c^2 Q^2 - l \cdot 4c^2 Q^2] = \frac{2}{3} \cdot 3 (K_\alpha - 2l) c^2 Q^2 = \frac{1}{2} \nu^2 Q^2, \\ c_{II}^2 = \frac{3}{4}; \quad c_{II} = \sqrt{\frac{3}{4}},$$

и окончательно

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } \alpha_{12} = \alpha_{34} = Q^I; \quad \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = -\frac{1}{2} Q^I, \\ \text{II. } \alpha_{13} = -\alpha_{14} = \alpha_{24} = -\alpha_{23} = \frac{\sqrt{3}}{2} Q^{II}; \quad \alpha_{12} = \alpha_{34} = 0. \end{array} \right\} \quad (10.12)$$

Форма данных нормальных колебаний изображена на рис. 133, б.

Перейдём теперь к трижды вырожденным колебаниям. Их свойства можно получить, исследуя уравнение (10.4). Подставляя в это уравнение значение постоянных и значение $\epsilon = 0,091$, получим (в 10^6 см^{-2})

$$q \begin{vmatrix} 9,17 - \nu^2 & 0,27 \\ -1,08 & 1,65 - \nu^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (10.13)$$

Решения этого квадратного уравнения известны:

$$\nu^2 = 9,13 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}; \quad \nu = 3022 \text{ см}^{-1}, \\ \nu^2 = 1,69 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}; \quad \nu = 1304 \text{ см}^{-1}.$$

Основной задачей анализа спектра является правильное отнесение данной частоты к изменениям той или другой естественной координаты или группы координат. Для первых двух частот метана это сделать очень легко. Удаётся выделить одну координату симметрии, изменение

которой полностью определяет возникновение частоты. Частота 2914 является чисто валентной, частота 1528 — чисто деформационной. В случае трижды вырожденных частот невозможно разделить деформационные и валентные колебания. При нормальном колебании связи изменяются одновременно с углами. Это обстоятельство имеет место не только в метане, но и во всех сложных молекулах. Полное отделение колебания с одной степенью свободы, как это имеет место для симметричных и дважды вырожденных колебаний метана, является весьма редким исключением, встречающимся в молекулах с очень высокой симметрией. Обычно в сложных молекулах в некотором нормальном колебании участвуют все связи и все углы одновременно. Задачей теории и является определение тех связей и углов, которые характеризуют в основном частоту, форму колебаний и интенсивности спектральных линий. Для метана такая задача полностью разрешима, и это обстоятельство помогает разбираться в колебаниях других гораздо более сложных молекул.

Величина взаимодействия валентных колебаний q с деформационными колебаниями α определяется в вековом уравнении (10.13) недиагональными коэффициентами: 0,27 и —1,08, а также «расстоянием» между «взаимодействующими» нулевыми частотами 9,17—1,65 = 7,52. Если бы недиагональные элементы отсутствовали или были очень малы, то значение частот совпадало бы с диагональными элементами

$$\nu^2 = 9,17 \cdot 10^6; \quad \nu = 3029 \text{ см}^{-1} \text{ (вместо 3022),}$$

$$\nu^2 = 1,65 \cdot 10^6; \quad \nu = 1285 \text{ см}^{-1} \text{ (вместо 1304).}$$

В этом случае с высокой степенью точности можно было бы говорить, что частота 3029 определяется только валентными колебаниями связей q , а частота 1285 — деформационными колебаниями углов α . Отклонение частот от нулевых приближённых значений объясняется взаимодействием колебаний связей с колебаниями углов. Оно тем больше, чем больше произведение недиагональных элементов и чем ближе «взаимодействующие частоты». В нашем случае это «взаимодействие» не очень велико, смещение частот незначительно (-7 см^{-1} и $+19 \text{ см}^{-1}$) и приближённо можно говорить, что частота 3022 определяется валентными колебаниями, а частота 1304 — деформационными. В более сложных случаях это имеет место лишь в виде исключения.

Вычислим теперь форму колебаний, т. е. рассмотрим участие связей и углов в нормальном колебании с частотой 3022 (и, соответственно, с частотой 1304). Для этого необходимо выразить координаты симметрии α и q через нормальную координату Q . Несколько позже от координат симметрии мы перейдём к естественным координатам для каждого из трижды вырожденных колебаний. Положим $q = c_1 Q_{3022}$ и $\alpha = c_2 Q_{3022}$. В главе 8 было показано, что отношение $\frac{\alpha}{q} = \frac{c_2}{c_1}$ можно определить, решая систему линейных уравнений, веко-

вым определителем которой является уравнение (10.13) ¹⁾

$$\begin{aligned} (9,17 - \nu^2) q + 0,27 \alpha &= 0, \\ -1,08 q + (1,65 - \nu^2) \alpha &= 0. \end{aligned} \quad (10.14)$$

Подставляя $\nu = 3022$ и решая уравнения, получим

$$\alpha = -0,15 q.$$

Таким образом, в нормальном колебании с частотой 3022, которое обычно рассматривается как чисто валентное, углы изменяются весьма значительно ($\sim 15\%$ от колебаний связи). Если ядра приводятся в движение в направлении связей, то под влиянием сил взаимодействия неизбежно раскачиваются и углы. Следовательно, форма колебаний много чувствительнее к взаимодействиям связей и углов, чем значения частот.

Величину сил взаимодействия легко подсчитать. Подставим в выражение для потенциальной энергии (10.1) значения q_i и α_{ik} через координаты симметрии q и α :

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} (K_q - h) \cdot 4q^2 + 4aq\alpha + \frac{1}{2} 2K_\alpha \alpha^2 = \\ &= 2 \cdot 8,29 q^2 + 4 \cdot 0,35 q\alpha + 0,71 \alpha^2. \end{aligned} \quad (10.15)$$

Эта формула справедлива для всех вырожденных колебаний данного типа симметрии. Производная от V по координатам симметрии определяет величину действующих сил:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial V}{\partial q} &= -4 \cdot 8,29q - 4 \cdot 0,35\alpha, \\ -\frac{\partial V}{\partial \alpha} &= -2 \cdot 0,71\alpha - 4 \cdot 0,35q. \end{aligned} \right\} \quad (10.16)$$

Пусть в первоначальный момент координата q выведена из положения равновесия. Согласно первому уравнению (10.16) возникают (при $q = q_0$, $\alpha = 0$) значительные квазиупругие силы, стремящиеся вернуть молекулу в положение $q = 0$. Однако из второго уравнения следует, что возникают также не очень малые силы, действующие на углы. Одновременно с изменением связей происходит изменение углов. Устойчивое нормальное колебание получается, как уже вычислено, при соотношении $\alpha = -0,15q$.

Несколько иная картина возникает при колебаниях с частотой 1304. Пусть при $t = 0$, $\alpha = \alpha_0$, $q = 0$. Колебания углов не могут вызвать значительных сил вдоль валентных связей, так как второй член $4 \cdot 0,35\alpha$ в первом уравнении (10.16) много меньше первого ($4 \cdot 8,29q$) и большая инерция не позволяет раскачать колебания связей. Это отражается

¹⁾ Необходимо иметь в виду, что в этом уравнении (как и всюду) α выражает не угол, а дугу угла, описанную радиусом, равным длине связи $C-H$.

и на форме колебаний. Подставляя в (10.14) значение частоты $\nu = 1304$, получим

$$q = -0,04\alpha.$$

В этом нормальном колебании связи изменяются весьма незначительно.

Таким образом, мы получаем следующий вывод, важный и для всех других молекул: изменению длин связей в валентных колебаниях неизбежно сопутствуют изменения величины углов. Изменению углов в деформационных колебаниях сопутствуют лишь небольшие изменения связей. Не существует чисто валентных колебаний. Существуют почти чистые деформационные колебания ¹⁾.

Выразим теперь естественные координаты через нормальные. Подставляя $q = c_1 Q_{3022}$ и $\alpha = c_2 Q_{3022} = -0,15c_1 Q_{3022}$ в выражение $V = \frac{1}{2} \nu^2 Q_{3022}^2$, где V определяется формулой (10.15), получим $c_1 = 0,56$ и, следовательно,

$$q = 0,56 Q_{3022}; \quad \alpha = -0,085 Q_{3022}.$$

Используя зависимость естественных координат от координат симметрии (табл. 17), получим для всех трёх независимых вырожденных колебаний

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = 0,56 Q_{3022}^{\text{I}}; \\ \alpha_{12} = -\alpha_{34} = -0,085 Q_{3022}^{\text{I}}; \quad \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = 0; \\ \text{II. } q_1 = -q_2 = q_3 = -q_4 = 0,56 Q_{3022}^{\text{II}}; \\ \alpha_{13} = -\alpha_{24} = -0,085 Q_{3022}^{\text{II}}; \quad \alpha_{12} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{34} = 0; \\ \text{III. } q_1 = -q_2 = -q_3 = q_4 = 0,56 Q_{3022}^{\text{III}}; \\ \alpha_{14} = -\alpha_{23} = -0,085 Q_{3022}^{\text{III}}; \quad \alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{34} = 0. \end{array} \right\} (10.17)$$

На рис. 133, в изображены все три типа колебаний. Чтобы сделать его нагляднее, мы приводим лишь две составляющие движения каждого атома, одну в направлении валентной связи, другую перпендикулярно к ней. Результирующее направление представить нетрудно. Относительные размеры смещений, конечно, не выдержаны. Их можно оценить непосредственно из формул (10.17).

Аналогичные расчёты легко произвести для исследования формы колебаний с частотой 1304. В результате несложных выкладок получим

$$\alpha = 1,81 Q_{1304}; \quad q = -0,075 Q_{1304}.$$

¹⁾ Исключения из этого правила наблюдаются только в тех случаях, когда изменение углов запрещено свойствами симметрии (симметричное колебание молекулы NH_4 , антисимметричное колебание молекулы воды, линейные колебания линейных молекул и т. д.).

Полные выражения естественных координат через нормальные примут вид:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = -0,075Q_{1304}^{\text{I}}; \\ \quad \alpha_{12} = -\alpha_{34} = 1,81Q_{1304}^{\text{I}}; \quad \alpha_{13} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{14} = 0; \\ \text{II. } q_1 = -q_2 = q_3 = -q_4 = -0,075Q_{1304}^{\text{II}}; \\ \quad \alpha_{13} = -\alpha_{24} = 1,81Q_{1304}^{\text{II}}; \quad \alpha_{12} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{34} = 0; \\ \text{III. } q_1 = -q_2 = -q_3 = q_4 = -0,075Q_{1304}^{\text{III}}; \\ \quad \alpha_{14} = -\alpha_{23} = 1,81Q_{1304}^{\text{III}}; \quad \alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{24} = \alpha_{34} = 0. \end{array} \right\} (10.18)$$

Форма колебаний изображена на рис. 133, 2.

Постоянные потенциальной энергии этана

Молекула метана содержит простейшие элементы связи С—Н. Все другие предельные углеводороды содержат кроме связей С—Н ещё и связи С—С. Простейшим случаем является молекула этана (рис. 134).

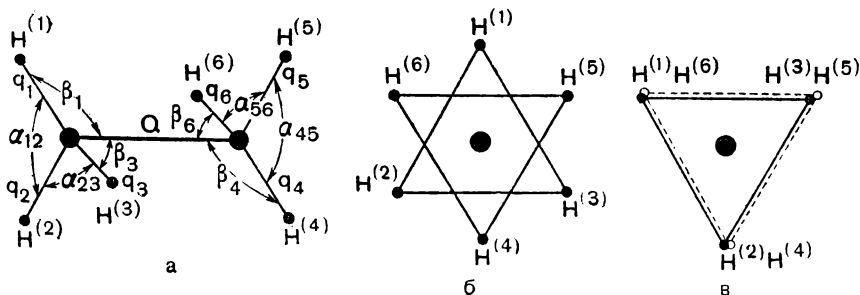


Рис. 134. Схема и координаты молекулы C_2H_6 .

Исследуя спектр этой молекулы, можно найти параметры, характеризующие взаимодействия элементов, образованных связью С—С с элементами связей С—Н, т. е. численные значения постоянных потенциальной энергии. Однако в противоположность предыдущему случаю не удаётся вычислить всех постоянных. Молекула этана значительно сложнее, и полное выражение потенциальной энергии содержит уже не 5, а 21 постоянную [по формуле типа (9.8)]. В таблице 35 приведены обозначения постоянных. Некоторые из них характеризуют взаимодействия удалённых элементов (например, q_1 с q_4 , q_1 с α_{45} , β_1 с α_{45}) и приравнены нулю. Нет оснований полагать, что изменения в строении электронной оболочки, связанные с колебаниями внутри одной группы CH_3 , окажут заметное влияние на строение электрон-

Таблица постоянных потенциальной энергии молекулы этана

	Q	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	α_{23}	α_{13}	α_{12}	α_{56}	α_{46}	α_{45}
Q	K_Q	H	H	H	H	H	H	A_{β}	A_{β}	A_{β}	A_{β}	A_{β}	A_{β}	B_{α}	B_{α}	B_{α}	B_{α}	B_{α}	B_{α}
q_1	H	K_q	h	h	~ 0	~ 0	~ 0	a_{β}	b_{β}	b_{β}	~ 0	~ 0	~ 0	b_{α}	a_{α}	a_{α}	~ 0	~ 0	~ 0
β_1	A_{β}	a_{β}	b_{β}	b_{β}	~ 0	~ 0	~ 0	K_{β}	l_{β}	l_{β}	n_{β}	n_{β}	m_{β}	o	$l_{\alpha\beta}$	$l_{\alpha\beta}$	~ 0	~ 0	~ 0
α_{23}	B_{α}	b_{α}	a_{α}	a_{α}	~ 0	~ 0	~ 0	o	$l_{\alpha\beta}$	$l_{\alpha\beta}$	~ 0	~ 0	~ 0	K_{α}	l_{α}	l_{α}	~ 0	~ 0	~ 0

ной оболочки другой группы ¹⁾. Легко показать далее [см. (6.71)], что постоянные B и o всегда встречаются в виде линейных комбинаций с другими постоянными, значительно большими по величине. Это вытекает из линейной зависимости шести углов с вершиной в атоме углерода, которая в случае этана имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \alpha_{12} + \\ + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0, \\ \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 + \alpha_{45} + \\ + \alpha_{46} + \alpha_{56} = 0. \end{aligned} \right\} (10.19)$$

Подобное условие имело место и в молекуле CH_4 . Ввиду этого пять независимых постоянных метана, полученных в предыдущем разделе, также представляли линейную комбинацию семи первоначальных постоянных:

$$\begin{aligned} K_{\alpha} &= K'_{\alpha} - o_{\alpha}; \\ K_q, h, a_{\alpha} &= a'_{\alpha} - b_{\alpha}; \\ l_{\alpha} &= l'_{\alpha} - o_{\alpha}. \end{aligned}$$

Совершенно аналогично и в общем случае. Постоянная K_{α} всегда встречается в вековых уравнениях в комбинации $K_{\alpha} - o$, постоянные a и l — в комбинациях $a - b$ и $l - o$.

Таким образом, полная потенциальная функция этана определяется следующими постоянными:

$$\begin{aligned} K_Q, K_q, K_{\alpha} - o_{\alpha\beta}, K_{\beta} - o_{\alpha\beta}, \\ H, h, A_{\beta} - B_{\alpha}, a_{\alpha} - b_{\alpha}, l_{\alpha} - o_{\alpha\beta}, \\ l_{\beta} - o_{\alpha\beta}, l_{\alpha\beta} - o_{\alpha\beta}, m_{\beta}, n_{\beta}. \end{aligned}$$

Нет сомнений, что постоянные $o_{\alpha\beta}$, B_{α} , b_{α} значительно меньше, чем

¹⁾ Такое утверждение не будет правильным, если рассматривать молекулы с электронным облаком, общим для всех или нескольких связей. В этих случаях требуется специальное исследование.

постоянные K , A , l . Чтобы убедиться в этом, рассмотрим рис. 135. Постоянная A характеризует взаимодействие угла α_{23} со связями q_2 и q_3 . Электронное облако между атомом C и атомами $H^{(2)}$ и $H^{(3)}$ определяет не только изменение связей q_1 и q_3 , но и силы, препятствующие изменению угла α_{23} . Ввиду этого взаимодействие q_2 и α_{23} велико. С другой стороны, электронное облако между атомом C и атомом $H^{(1)}$ не связано столь непосредственно с изменением угла α_{23} , и взаимодействие q_1 и α_{23} (т. е. постоянная B) значительно меньше.

Совершенно аналогичные соображения применимы для постоянных l и o , не говоря уже о диагональной постоянной K_α . Если постоянные o и b малы и представляют собой небольшую долю постоянных K_α , A или l , то естественно положить, например, что постоянная $K_\alpha - o_\alpha$ равна постоянной $K_\alpha - o_{\alpha\beta}$. Небольшое различие в малых величинах o_α и $o_{\alpha\beta}$ не отразится на значении $K_\alpha - o_\alpha \cong K_\alpha - o_{\alpha\beta}$. Поэтому здесь и в дальнейшем мы будем полагать $K = K' - o$; $l = l' - o$, $a = a' - b$. Внешне это выглядит как предположение, что o равно нулю. На самом деле оно сводится к предположению, что любые взаимодействия углов, имеющих общую вершину в атоме углерода, но не имеющих общих связей, равны друг другу. Аналогичный результат можно получить и для взаимодействия угла и связи, характеризующего постоянную b .

После этих предположений потенциальная энергия молекулы этана может быть определена четырнадцатью постоянными:

$$K_Q, K_q, K_\alpha, K_\beta, H, h, A_\beta, a_\alpha, a_\beta, l_\alpha, l_\beta, l_\alpha, m_\beta, n_\beta. \quad (10.20)$$

Принципиально их можно вычислить из спектров этана и дейтероэтана, так как общее число частот двух молекул равно 22 (см. табл. 36). Однако такое вычисление нецелесообразно. В главе 9 было показано, что значения постоянных, полученные в результате расчёта, надёжны лишь в том случае, если число исходных частот много больше числа постоянных. В противном случае можно получить не истинные значения, а лишь некоторую случайную совокупность, слепо повторяющую все ошибки наблюдения. Точность постоянных велика только в том случае, если они проверены при вычислении многих частот, причём среднее отклонение $\nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{набл}}$ минимально. Следовательно, из 22 частот этана и дейтероэтана можно вычислить лишь ограниченное число постоянных. Ввиду этого необходимо сделать добавочные физически реальные предположения о свойствах постоянных (10.20), и, в частности, некоторые из них приравнять нулю или приравнять друг другу.

Из общего числа 14 искомых постоянных K_α , K_q , h , a_α и l_α уже известны из расчёта потенциальной энергии метана. Однако для

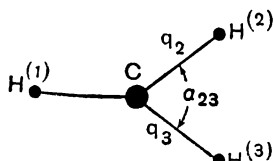


Рис. 135. К расчёту взаимодействия угла со связями.

расчёта частот этана можно применить без всяких оговорок только три из них, а именно, h , a_α , l_α . Они характеризуют взаимодействия связей и меньше диагональных постоянных. Возможно, что при переходе от метана к этану их значение несколько изменится. Тем не менее малыми изменениями малых постоянных можно пренебречь. С другой стороны, постоянные K_q и K_α двух различных молекул могут заметно отличаться друг от друга. Для постоянной K_q это особенно ясно. Замена электроположительного атома водорода нейтральным радикалом ($\text{CH}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$) уменьшает концентрацию электронов между атомами C и H и тем ослабляет связь. Таким образом, постоянные K_q и K_α подлежат независимому определению из спектров метана и этана. Забегая вперёд, укажем, что постоянная K_q имеет действительно различные значения. С другой стороны, расчёты K_α и для метана и для этана показали, что K_α не изменяется и равно $0,71 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Этот экспериментальный факт весьма важен. Он доказывает применимость постоянных потенциальной энергии одной молекулы для расчётов частот другой.

Так как три постоянные определены из спектра метана, то число неизвестных понижается до 11. Сделаем ещё два предположения:

$$1) a_\alpha = a_\beta; l_\alpha = l_\beta = l_{\alpha\beta}.$$

Эти постоянные характеризуют взаимодействие связей с углами и углов между собой. Очевидно, что взаимодействия связи q_i с углом α (a_α) и углом β (a_β) несколько различны. Но различие это невелико. Так как при вычислении частот постоянные a сами дают лишь небольшие поправки, то неправильность предположения $a_\beta = a_\alpha$ проявится лишь в следующем приближении. Аналогичные рассуждения применимы и для постоянных l . Необходимо упомянуть, что предположение Ститта¹⁾ $a_\alpha = a_\beta = 0$, сделанное им в работе по спектру этана, не соответствует действительности и не могло привести к хорошим результатам. Как показывает анализ потенциальной энергии метана, постоянная a_α весьма велика и только вдвое меньше квазиупругой постоянной K_α ($a_\alpha = 0,35 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$; $K_\alpha = 0,71 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$).

$$2) H = 0.$$

Следует ожидать, что постоянная H , характеризующая взаимодействие гомеоплярной связи C—C со связью C—H, меньше постоянной h , характеризующей взаимодействие двух связей C—H, обладающих дипольным моментом. Так как постоянная h очень мала и $H < h$, то предположение $H = 0$ совершенно естественно.

Таким образом, из спектра этана необходимо определить всего семь независимых постоянных:

$$K_q(\text{CH}_3), K_q, K_\alpha, K_\beta, A_\beta, m_\beta, n_\beta. \quad (10.21)$$

Допустимость сделанных предположений, сильно сокращающих число

¹⁾ F. Stitt, J. Chem. Phys., 7, 297 (1939),

неизвестных, следует, конечно, проверить. Лучшей проверкой является применение постоянных, полученных из этана, для расчёта частот более сложных молекул. В дальнейшем мы увидим, что такая проверка приводит к вполне удовлетворительным результатам.

Вековое уравнение этана

Перейдём теперь к вычислению постоянных. Метод расчёта, применённый в предыдущем разделе, пригоден и в данном случае. Молекула этана имеет 17 колебательных степеней свободы. Естественные координаты изображены на рис. 134, а. Координату вращения одной группы CH_3 относительно другой группы CH_3 мы не рассматриваем. Она обладает иной симметрией и не взаимодействует с другими координатами. Симметрия молекулы этана D_{3d} . При этом вводится гипотеза, что атомы водорода одной группы CH_3 расположены между атомами водорода другой группы CH_3 , как это изображено на рис. 134, б. Такое предположение соответствует линейной структуре длинных органических цепей (см. гл. 28). Можно было бы предположить, что молекула этана имеет строение, изображённое на рис. 134, в. Тем не менее такое предположение мало вероятно. Атомы водорода обладают заметным отталкиванием, и структура с симметрией D_{3d} обладает меньшей энергией.

Высокая симметрия молекулы весьма облегчает расчёт постоянных. Вековое уравнение 17-го порядка распадается на четыре уравнения:

а) Уравнение третьей степени для полносимметрических колебаний A_g ($q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_5 = q_6$; $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = \alpha_{45} = \alpha_{46} = \alpha_{56}$; $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6$; $\beta = -\alpha$):

$$\alpha = -\beta \left| \begin{array}{l} 2\epsilon K_Q - 2\sqrt{8}\epsilon A - \nu^2 \\ -\frac{1}{3}\epsilon K_Q + \frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon A \\ \frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon K_Q - \left(1 + \frac{8}{3}\epsilon\right)A \\ -2\epsilon(K_Q + 2h) + 2\sqrt{8}\epsilon a \\ \left(1 + \frac{1}{3}\epsilon\right)(K_Q + 2h) - \frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon a - \nu^2 \\ -\frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon(K_Q + 2h) + \left(1 + \frac{8}{3}\epsilon\right)a \\ -12\epsilon A - 2\epsilon a + 2\sqrt{8}\epsilon(K_\alpha + K_\beta + 2n + m) \\ 2\epsilon A + \left(1 + \frac{1}{3}\epsilon\right)a - \frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon(K_\alpha + K_\beta + 2n + m) \\ -2\sqrt{8}A - \frac{\sqrt{8}}{3}\epsilon a + \left(1 + \frac{8}{3}\epsilon\right)(K_\alpha + K_\beta + 2n + m) - \nu^2 \end{array} \right| = 0. \quad (10.22)$$

б) Уравнение второй степени для колебаний, симметричных относительно оси третьего порядка и антисимметричных относительно центра симметрии A_u ($q_1 = q_2 = q_3 = -q_4 = -q_5 = -q_6$; $Q = 0$; $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{14} = -\alpha_{45} = -\alpha_{46} = -\alpha_{56}$; $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = -\beta_4 = -\beta_5 = -\beta_6$; $\alpha = -\beta$):

$$\left. \begin{aligned} q & \left| \left(1 + \frac{1}{3} \varepsilon\right) (K_q + 2h) - \frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \nu^2 \right. \\ \alpha = -\beta & \left| -\frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_q + 2h) + \left(1 + \frac{8}{3} \varepsilon\right) a \right. \\ & \left. \left(1 + \frac{1}{3} \varepsilon\right) a - \frac{\sqrt{8}}{3} (K_\alpha + K_\beta - 2n - m) \right. \\ & \left. - \frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon a + \left(1 + \frac{8}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha + K_\beta - 2n - m) - \nu^2 \right| = 0. \end{aligned} \right. \quad (10.23)$$

в) Уравнение третьей степени для вырожденных колебаний, симметричных относительно центра симметрии E_g (I. $q_1 = q_4 = q$; $q_2 = q_3 = q_5 = q_6 = -\frac{1}{2}q$; $\alpha_{23} = \alpha_{56} = \alpha$; $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{45} = \alpha_{46} = -\frac{1}{2}\alpha$; $Q = 0$; $\beta_1 = \beta_4 = \beta$; $\beta_2 = \beta_3 = \beta_5 = \beta_6 = -\frac{1}{2}\beta$; II. $q_1 = q_4 = 0$; $q_2 = q_3 = q_5 = q_6 = -q$; $\alpha_{23} = \alpha_{45} = 0$; $\alpha_{13} = -\alpha_{12} = \alpha_{16} = -\alpha_{45}$; $\beta_1 = \beta_4 = 0$; $\beta_2 = -\beta_3 = \beta_5 = -\beta_6$):

$$\left. \begin{aligned} q & \left| \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) (K_q - h) - \frac{\sqrt{2}}{3} (1 + 6\sigma) a - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \nu^2 \right. \\ \beta & \left| -\frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma) (K_q - h) + \left[1 + \frac{1}{6} \varepsilon (1 + 6\sigma)^2\right] a + \right. \\ & \left. + \left[-\frac{1}{2} + \frac{2}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma)\right] a \right. \\ \alpha & \left| \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_q - h) + \left[\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma)\right] a - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) a \right. \\ & \left. \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a - \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma) (K_\beta - l + m - n) - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon l \right. \\ & \left. - \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma) a + \left[1 + \frac{1}{6} \varepsilon (1 + 6\sigma)^2\right] (K_\beta - l + m - n) + \right. \\ & \left. + \left[-\frac{1}{2} + \frac{2}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma)\right] l - \nu^2 \right. \\ & \left. \frac{2\sqrt{3}}{3} \varepsilon a + \left[\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma)\right] (K_\beta - l + m - n) - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) l \right. \\ & \left. - \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a + \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma) l + \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_\alpha - l) \right. \\ & \left. \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma) a - \left[1 + \frac{1}{6} \varepsilon (1 + 6\sigma)^2\right] l + \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma)\right] (K_\alpha - l) \right. \\ & \left. - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \left[\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon (1 + 6\sigma)\right] l + \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha - l) - \nu^2 \right| = 0. \end{aligned} \right. \quad (10.24)$$

г) Уравнение третьей степени для вырожденных колебаний, антисимметричных относительно центра симметрии E_u (I. $q_1 = -q_4 = q$; $q_2 = q_3 = -q_5 = -q_6 = -\frac{1}{2}q$; $\alpha_{23} = -\alpha_{56} = \alpha$; $\alpha_{12} = \alpha_{13} = -\alpha_{45} = -\alpha_{46} = -\frac{1}{2}\alpha$; $Q=0$; $\beta_1 = -\beta_4 = \beta$; $\beta_2 = \beta_3 = -\beta_5 = -\beta_6 = -\frac{1}{2}\beta$;
 II. $q_1 = q_4 = 0$; $q_2 = -q_3 = -q_5 = q_6$; $\alpha_{23} = \alpha_{56} = 0$; $\alpha_{13} = -\alpha_{12} = -\alpha_{46} = \alpha_{45}$; $Q=0$; $\beta_1 = \beta_4 = 0$; $\beta_2 = -\beta_3 = -\beta_5 = \beta_6$).

$$\begin{array}{l}
 q \left| \begin{array}{l} \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) (K_q - h) - \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon a - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \nu^2 \\ \beta - \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon (K_q - h) + \left(1 + \frac{1}{6} \varepsilon\right) a - \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon\right) a \\ \alpha \left| \begin{array}{l} \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_q - h) + \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{3} \varepsilon\right) a - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) a \\ \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a - \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon (K_\beta - l - m + n) - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon l \\ - \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon a + \left(1 + \frac{1}{6} \varepsilon\right) (K_\beta - l - m + n) - \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon\right) l - \nu^2 \\ \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon\right) (K_\beta - l - m + n) - \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) l \\ - \left(1 + \frac{4}{3} \varepsilon\right) a + \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon l + \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon (K_\alpha - l) \\ \frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon a - \left(1 + \frac{1}{6} \varepsilon\right) l + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha - l) \\ - \frac{2\sqrt{8}}{3} \varepsilon a - \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \varepsilon\right) l + \left(\frac{5}{2} + \frac{8}{3} \varepsilon\right) (K_\alpha - l) - \nu^2 \end{array} \right. \\
 \end{array} \right. = 0.
 \end{array}$$

(10.25)

Вековые уравнения получены методами, изложенными в главе 7. Для этого достаточно умножить таблицы кинематических и динамических коэффициентов и использовать свойства симметрии. Кроме того, необходимо учесть условия (10.19). Совершенно аналогичные вековые уравнения можно получить и для дейтерозетана C_2D_6 . Различие будет только в кинематических коэффициентах. Динамические коэффициенты, т. е. постоянные потенциальной энергии, для обеих молекул одинаковы.

Перед вычислением постоянных появляется дополнительная трудность. В спектре этана и дейтерозетана известно по 11 частот (см. табл. 36). Для подбора постоянных перед решением определителей необходимо приписать экспериментальные частоты тому или иному нормальному колебанию. Встаёт, например, вопрос — колебанию с какой симметрией и каких координат соответствует частота 827 см^{-1} . При исследовании спектра метана этот вопрос решался автоматически —

Интерпретация спектра этана

Интерпретация	$\omega_{\text{набл}}$	$\omega_{\text{веч}}$	Форма колебаний	Изменение частоты вследствие взаимодействия		
A	Q $\alpha = -\beta$ q	993 1376 2901 ~2925	$q = -0,06Q$ $Q = 0,38\alpha$ $Q = -0,18q$	от 2 901 —15 $с.м^{-1}$ » 2 901 + 4 $с.м^{-1}$ » 997 + 6 $с.м^{-1}$		
					$q = -0,03Q$ $q = 0,01\alpha$ $\alpha = 0,05q$	от 1376 —12 $с.м^{-1}$ » 997 + 8 $с.м^{-1}$ » 1376 — 2 $с.м^{-1}$
B	$\alpha = -\beta$ q	1380 2895	$q = -0,035\alpha$ $\alpha = -0,04 q$	от 2897 +4 $с.м^{-1}$ » 1380 —2 $с.м^{-1}$		
E_u	β α q	827 1465 2983	$\alpha = 0,37\beta$ $\beta = -0,28\alpha$ $\alpha = 0,09q$	от 1472 —84 $с.м^{-1}$ » 827 +50 $с.м^{-1}$ » 827 — 1 $с.м^{-1}$		
					$\alpha = 0,04\beta$ $\beta = -0,03\alpha$ $\alpha = 0,03q$	от 2984 +5 $с.м^{-1}$ » 2934 +7 $с.м^{-1}$ » 1472 — 4 $с.м^{-1}$
E_g	β α q	1170 1460 2960	$\alpha = +0,62\beta$ $\beta = -0,32\alpha$ $\alpha = 0,07q$	от 1467 —60 $с.м^{-1}$ » 1167 +50 $с.м^{-1}$ » 1167 — 5 $с.м^{-1}$		
					$q = -0,04\beta$ $q = -0,04\alpha$ $\beta = -0,18q$	от 2967 +10 $с.м^{-1}$ » 2967 + 6 $с.м^{-1}$ » 1467 — 3 $с.м^{-1}$
A	Q $\alpha = -\beta$ q	852 1158 2115				
B	$\alpha = -\beta$ q	1072—1100 2100				
E_u	β α q	601 1072—1100 2237				
E_g	β α q	970 1055 2225				

 C_2H_6 C_2D_6

интерпретировать спектр не было необходимости, хотя именно в этом случае подобная задача решена многими авторами. Аналогично можно было бы поступать и в случае этана. Пусть для примера мы предположили бы, что частота 827 см^{-1} относится к симметричным колебаниям, а частота 993 см^{-1} — к вырожденным антисимметричным, т. е. сделали бы предположение, обратное действительному. Естественно, что при таком предположении нам не удалось бы подобрать системы постоянных, которая бы позволила рассчитать все частоты. Сам расчёт может вскрыть противоречие такой интерпретации спектра. Однако этот путь очень длителен и должен быть облегчён введением дополнительных способов интерпретации частот. Такие способы существуют и разработаны независимо от вычислений. Правда, они не всегда дают однозначные результаты и приводили нередко к грубым ошибкам, но всё же могут быть использованы в качестве вспомогательного средства. Для интерпретации чаще всего применяют сравнение спектров родственных молекул, сравнение спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения одной и той же молекулы, интенсивности и деполяризации линий и т. д. Например, частота 993 см^{-1} не может быть приписана антисимметричным колебаниям, так как она отсутствует в инфракрасном спектре. Его высокая интенсивность указывает, что эта частота относится к полностью симметричным колебаниям. Весьма помогают интерпретации самые грубые расчёты с двумя или тремя постоянными. Так или иначе, перед вычислением постоянных необходимо приписать все частоты определённым нормальным колебаниям и затем в ходе расчёта (при внутренней непротиворечивости результатов) проверить предположенную интерпретацию. В случае этана такая работа проделана Ститтом. Его интерпретация подтверждается расчётом.

Расчёт постоянных этана

Перейдём теперь к непосредственному определению постоянных потенциальной энергии. Как и в случае метана, оно проводится методом вариации неизвестных. Легче всего найти постоянную K_q . Из уравнений (10.22) — (10.25) видно, что влияние частот α и β на частоту q_n невелико. Корень уравнений для этой частоты легко отделяется методом второго приближения (см. гл. 8). В частности, для уравнения (10.23) он может быть написан в виде

$$\begin{aligned} \nu^2 = & \left(1 + \frac{1}{3} \epsilon\right) (K_q + 2h) - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon a + \\ & + \frac{\left\{ \left(1 + \frac{1}{3} \epsilon\right) a - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon (K_\alpha + K_\beta - m - 2n) \right\} \left\{ -\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon (K_q + 2h) + \left(1 + \frac{8}{3} \epsilon\right) a \right\}}{\left\{ \left(1 + \frac{1}{3} \epsilon\right) (K_q + 2h) - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon a \right\} \left\{ -\frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon a + \left(1 + \frac{8}{3} \epsilon\right) K_\alpha + K_\beta - m - 2n \right\}}. \end{aligned} \quad (10.26)$$

Подставляя в (10.26) наиболее вероятные значения K_α , m , n , K_β и ν^2 , полученные из эксперимента, легко определить K_q . Вариации

K_α , m , n и K_β практически не существенны. Совершенно аналогично можно поступить и для уравнений (10.24) и (10.25) обеих молекул. Это даёт шесть независимых значений одной и той же постоянной:

$$K_q = 8,065 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$$

$$K_q = 8,031 \cdot 10^6 \text{ »}$$

$$K_q = 8,125 \cdot 10^6 \text{ »}$$

$$K_q = 8,112 \cdot 10^6 \text{ »}$$

$$K_q = 8,105 \cdot 10^6 \text{ »}$$

$$K_q = 8,072 \cdot 10^6 \text{ »}$$

$$K_q = (8,085 \pm 0,030) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}.$$

Зная значения K_q , легко найти и остальные постоянные. Вековые уравнения для симметричных вырожденных колебаний содержат четыре частоты, которые зависят только от двух неизвестных постоянных: K_α и $K_\beta + m - n$. В результате вычислений имеем: $K_\alpha = 0,71$; $K_\beta + m - n = 1,06$. Небольшое изменение этих величин приводит к значительному ухудшению совпадения вычисленных и наблюдаемых значений частот, как это следует, например, из таблицы 37.

Таблица 37
Изменение $\nu_{\text{выч}}$ при изменении $K_\beta + m - n$

$K_\beta + m - n$	C_2H_6				C_2D_6			
	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{набл}}$
1,00	1 462	+2	1 138	-32	1 054	-1	946	-24
1,01	1 462	+2	1 143	-27	1 054	-1	950	-20
1,02	1 463	+3	1 148	-22	1 054	-1	955	-15
1,03	1 464	+4	1 152	-18	1 054	-1	959	-11
1,04	1 465	+5	1 158	-12	1 055	0	963	-7
1,05	1 466	+6	1 162	-8	1 055	0	966	-4
1,06	1 467	+7	1 167	-3	1 055	0	971	+1
1,07	1 468	+8	1 171	+1	1 056	+1	975	+5
1,08	1 469	+9	1 176	+6	1 056	+1	979	+9
$\nu_{\text{набл}}$	1 460		1 170		1 055		970	

Вековые уравнения антисимметричных вырожденных колебаний также дают четыре уравнения для определения двух постоянных: K_α

и $K_{\beta} - m + n$. Значение K_{α} сохраняется. Точность определения $K_{\beta} - m + n = 0,77$ видна из таблицы 38.

Таблица 38

Изменение $\nu_{\text{ВМЧ}}$ при изменении $K_{\beta} - m + n$

$K_{\beta} - m + n$	C_2H_6				C_2D_6			
	$\nu_{\text{ВМЧ}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}} - \nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}} - \nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}} - \nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}} - \nu_{\text{набл}}$
0,75	1 467	+1	815	-12	1 074	—	593	- 8
0,76	1 467	+1	820	- 7	1 075	—	598	- 3
0,77	1 468	+2	825	- 2	1 076	—	600	- 1
0,775	1 468	+2	827	0	1 076	—	602	+ 1
0,78	1 469	+3	830	+ 3	1 076	—	604	+ 3
0,79	1 469	+3	835	+ 8	1 077	—	608	+ 7
0,80	1 470	+4	840	+13	1 077	—	611	+10
0,81	1 471	+5	845	+18	1 078	—	614	+13
$\nu_{\text{набл}}$	1 466		827		1072—1102		601	

Вековые уравнения для антисимметричных колебаний дают два уравнения для определения $K_{\beta} - m - 2n = 0,84$ (табл. 39).

Таблица 39

Изменение $\nu_{\text{ВМЧ}}$ при изменении $K_{\beta} - m - 2n$

$K_{\beta} - m - 2n$	C_2H_6		C_2D_6	
	$\nu_{\text{ВМЧ}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}} - \nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}}$	$\nu_{\text{ВМЧ}} - \nu_{\text{набл}}$
0,82	1 371	-9	1 064	-8
0,83	1 376	-4	1 067	-5
0,84	1 380	0	1 070	-2
0,85	1 385	+ 5	1 074	+2
0,86	1 389	+ 9	1 078	+6
0,87	1 394	+14	1 081	+9
$\nu_{\text{набл}}$	1 380	—	1 072	—

Зная $K_{\beta} + m - n$, $K_{\beta} - m + n$ и $K_{\beta} - m - 2n$, можно определить K_{β} , m , n и подставить их в уравнение для полносимметричных коле-

баний, которые после этого будут содержать только две неизвестные постоянные K_Q и A . Вычисление этих постоянных аналогично. Однако в данном случае необходимо варьировать K_Q и A одновременно, т. е. при каждом значении K_Q перебирать все значения A , что делает вычисления очень громоздкими. Ввиду этого таблицы типа 37 здесь не приводятся.

Таким образом, удалось вычислить неизвестные постоянные и определить погрешность вычислений. В таблице 40 приведена сводка результатов.

Таблица 40

Постоянные потенциальной энергии метана и этана

$K_Q = (7,02 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ с.м.}^{-2}$	$l = (-0,035 \pm 0,005) \cdot 10^6 \text{ с.м.}^{-2}$
$K_q(\text{CH}_4) = (8,34 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ »}$	$A = (0,43 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ »}$
$K_q(\text{CH}_3) = (8,08 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ »}$	$a = (0,35 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ »}$
$K_\beta = (0,92 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ »}$	$m = (0,12 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ »}$
$K_\alpha = (0,71 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ »}$	$n = (-0,02 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ »}$
$h = (0,05 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ »}$	

Прежде всего следует отметить, что постоянная K_q в этане (т. е. для группы CH_3) меньше, чем в метане (для группы CH_4). Постоянная K_α групп CH_3 и CH_4 одинакова, т. е. квазиупругие силы, препятствующие изменению углов, практически не зависят от смежных связей. Постоянная A , как и следовало ожидать, очень велика. Взаимодействием углов со связями, образующими этот угол, нельзя пренебрегать при любых приближённых вычислениях. Другие постоянные взаимодействия несколько меньше, но также оказывают заметное влияние на распределение сил в молекуле.

В таблице 36 приведены вычисленные и наблюденные частоты этана. Совпадение результатов очень хорошее ($\Delta\nu < 10 \text{ с.м.}^{-1}$), что и подтверждает правильность всей совокупности постоянных. Во втором столбце указана симметрия и грубая интерпретация частот, т. е. приведена та координата симметрии, которая в данном нормальном колебании изменяется сильнее всего. В пятом столбце приведена форма нормального колебания (без нормировки), т. е. указана доля изменения взаимодействующих координат по отношению к основной координате. Рассматривая данные этого столбца, легко заметить, что взаимодействие координат друг с другом очень велико и превосходит взаимодействие, которое обнаружено в случае метана. Например, частота 827 грубо может быть приписана изменениям углов β , т. е. внешним деформационным колебаниям. Однако в данном нормальном колебании одновременно изменяются и углы α (внутреннее деформационное колебание), причём это изменение составляет 37% от изменения углов β . Изменение связей длин в этом нормальном колебании

значительно меньше ($4^0/0$) и в грубых расчётах может не рассматриваться. В то же время в нормальном колебании с частотой 1376 изменение длины связи $C-C(Q)$ составляет $38^0/0$ от изменения основной координаты α . Валентные колебания нельзя отделить от деформационных. Аналогично и в некоторых других случаях. Надо отметить, что в этане эти взаимодействия много меньше, чем в ряде других молекул (особенно галоидпроизводных).

В шестом столбце приведены данные, которые позволяют осветить ещё одну сторону изучаемых явлений — взаимодействие частот. Если бы в вековом уравнении содержались только диагональные элементы, то частоты можно было бы приписать одной вполне определённой координате. Однако наличие недиагональных элементов приводит к смещению частот нулевого приближения, к «взаимодействию частот». В метане подобное «взаимодействие» частот 3029 и 1285 привело к отклонению их на небольшие величины (-7 см^{-1} и $+19 \text{ см}^{-1}$). В этане такое изменение достигает иногда 84 см^{-1} , т. е. в подобных случаях никакие грубые расчёты без учёта взаимодействий не дадут сколько-нибудь удовлетворительного результата. Молекула есть динамическая система, в которой все элементы тесно связаны друг с другом и их надо рассматривать одновременно. Для анализа сложных спектров иногда допустимы грубые расчёты, но при этом все предположения должны быть обоснованы, исходя из более строгой теории. К сожалению в подавляющем большинстве работ по интерпретации спектров до сих пор пренебрегали этим важнейшим обстоятельством, вследствие чего литературные данные очень часто не заслуживают большого доверия и нуждаются в критическом анализе. В дальнейшем будут приведены примеры подобных ошибок.

ГЛАВА 11

ПОСТОЯННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И СПЕКТРЫ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА И ЭТАНА

Галоидопроизводные метана

Спектры фтористых, хлористых и бромистых производных метана исследованы в большом количестве экспериментальных и теоретических работ¹⁾. Было сделано несколько попыток расчёта частот колебаний. Однако эти работы страдают принципиальными недостатками и не привели к хорошим результатам. Прежде всего большинство

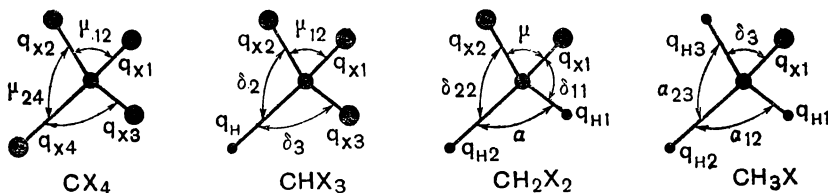


Рис. 136. Координаты молекул галоидометанов.

авторов ограничилось исследованием свойств вековых уравнений лишь некоторых молекул этой группы, не рассматривая их одновременно. Но так как одна молекула исследовалась независимо от другой, то и значение постоянных потенциальной энергии при переходе от молекулы CX_4 к молекулам CHX_3 , CH_2X_2 , CH_3X и CH_4 , а также для бромистых, хлористых и фтористых производных, менялось самым незакономерным образом, что, несомненно, не может соответствовать действительности. Кроме того, при расчёте частот обычно ограничивались лишь диагональными элементами матрицы потенциальной энергии и очень небольшим числом недиагональных элементов. Расчёты частот метана и этана (гл. 10) показали, что такое приближение слишком грубо и не может привести к хорошим результатам. Поэтому для правильной интерпретации спектров был проведён более строгий

¹⁾ Сводка результатов приведена в работе Та-Ю-Бу. [J. Chem. Phys. 10, 116 (1942)].

расчёт частот, который позволил получить более надёжную систему постоянных потенциальной энергии¹⁾.

На рис. 136 приведены схемы исследуемых молекул и обозначения координат. Выражения потенциальной энергии имеют вид:

$$\begin{aligned}
 \text{CX}_4 \quad V &= \frac{1}{2} K_x \sum q_{xi}^2 + \frac{1}{2} K_\mu \sum \mu_{ij}^2 + h_x \sum q_{xi} q_{xj} + \\
 &\quad + A_\mu \sum q_{xi} \mu_{ik} + l_\mu \sum \mu_{ik} \mu_{ij}; \\
 \text{CHX}_3 \quad V &= \frac{1}{2} K_x \sum q_{xi}^2 + \frac{1}{2} K_h q_h^2 + \frac{1}{2} K_\mu \sum \mu_{ik}^2 + \\
 &\quad + \frac{1}{2} K_\delta \sum \delta_i^2 + h_x \sum q_{xi} q_{xj} + h_{xh} \sum q_{xi} q_h + \\
 &\quad + A_\mu \sum q_{xi} \mu_{ik} + A_\delta \sum q_{xi} \delta_i + a_\delta \sum q_h \delta_i + \\
 &\quad + l_{\delta\delta} \sum \delta_i \delta_j + l_{\delta\mu} \sum \delta_i \mu_{ik} + l_\mu \sum \mu_{ik} \mu_{ij}; \\
 \text{CH}_2\text{X}_2 \quad V &= \frac{1}{2} K_x \sum q_{xi}^2 + \frac{1}{2} K_h \sum q_{hi}^2 + \frac{1}{2} K_\delta \sum \delta_{ik}^2 + \\
 &\quad + \frac{1}{2} k_\alpha^2 \alpha + \frac{1}{2} k_\mu \mu^2 + h_x q_{x1} q_{x2} + h_\delta \sum q_{xi} q_{hj} + \\
 &\quad + h_\alpha q_{h1} q_{h2} + A_\delta \sum q_{xi} \delta_{ik} + A_\mu \sum q_{xi} \mu_{ik} + \\
 &\quad + a_\delta \sum q_{hi} \delta_{ik} + a_\alpha \sum q_{hi} \alpha + l_{\delta\delta}^h \sum \delta_{h1i} \delta_{h2i} + \\
 &\quad + l_{\delta\delta}^\alpha \sum \delta_{h1xi} \delta_{h2xi} + l_{\delta\mu} \sum \mu \delta_{ik} + l_{\alpha\delta} \sum \alpha \delta_{ik}; \\
 \text{CH}_3\text{X} \quad V &= \frac{1}{2} K_h \sum q_{hi}^2 + \frac{1}{2} K_x q_x^2 + \frac{1}{2} K_\alpha \sum \alpha_{ik}^2 + \\
 &\quad + \frac{1}{2} K_\delta \sum \delta_i^2 + h_x \sum q_{hi} q_{hj} + h_{xh} \sum q_x q_{hi} + \\
 &\quad + a_\alpha \sum q_{hi} \alpha_{ik} + a_\delta \sum q_{hi} \delta_i + A_\delta \sum q_x \delta_i + \\
 &\quad + l_{\delta\delta}^\alpha \sum \delta_i \delta_j + l_{\alpha\delta} \sum \delta_i \alpha_{ik} + l_\alpha \sum \alpha_{ij} \alpha_{ik}.
 \end{aligned} \tag{11.1}$$

Таким образом, в молекулах CF_4 , CCl_4 и CBr_4 нам необходимо определить по 5, в молекулах CHF_3 , CHCl_3 , CHBr_3 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br — по 12, в молекулах CH_2F_2 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 — по 16 независимых постоянных. Нет никаких оснований предполагать, что какие-нибудь из этих постоянных очень малы. В метане и в этане анало-

¹⁾ Б. И. Степанов, ЖЭТФ 15, 43 (1945); ДАН 40, 296 (1943); ДАН 45, 61 (1945).

гичные постоянные имеют конечную величину и сильно влияют на значение частоты колебания. С другой стороны, число частот во всех этих молекулах значительно ниже числа искомым постоянных. Например, в молекулах CH_2X_2 число частот равно 9, число постоянных равно 16. Из частот одной молекулы невозможно определить все постоянные (тем более, что спектры галоидодейтерометанов изучены недостаточно), и поэтому необходимо рассматривать сразу все 13 родственных молекул галоидопроизводных метана, имеющих 79 частот и находить общую для всех систему постоянных, слегка варьирующихся при переходе $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CX}_4$. Метод определения постоянных галоидо-метанов несколько отличен от предыдущего. Он является универсальным методом, применимым к любым объектам. Метод расчёта постоянных молекулы метана точнее и надёжнее, однако его применение было облегчено очень простой формой вековых уравнений. Кроме того, и это в данном случае главное, имеется много частот дейтерометанов, выражения для потенциальной энергии которых тождественны друг другу.

Опишем методику расчёта. Прежде всего по известным рецептам (гл. 7) были получены вековые уравнения в симметризованной форме. Это не представляет большого труда, если использовать таблицы кинематических коэффициентов (гл. 6) и значения длин связей, полученные из рентгеновского анализа $s(\text{C}-\text{H}) = 1,09 \text{ \AA}$; $s(\text{C}-\text{Br}) = 1,91 \text{ \AA}$; $s(\text{C}-\text{Cl}) = 1,77 \text{ \AA}$; $s(\text{C}-\text{F}) = 1,42 \text{ \AA}$. При вычислении кинематических коэффициентов было сделано предположение, что все равновесные углы исследуемых молекул чисто тетраэдрические. Такое предположение совершенно строго для молекул CH_4 и CX_4 и не совсем правильно для молекул CHX_3 , CH_2X_2 и CH_3X . Возможно отклонение от тетраэдрических углов на 2—3 градуса. Однако простой расчёт показывает, что кинематические коэффициенты меняются мало, и допущенная ошибка находится в пределах точности полного расчёта частот.

Вековые уравнения, получаемые для молекул CHX_3 , CH_2X_2 , CH_3X очень громоздки и поэтому здесь не приводятся.

После составления вековых уравнений, содержащих неизвестные постоянные, было сделано более или менее верное предположение о величине постоянных. Подставляя эти значения в вековые уравнения одной из молекул и решая полученные уравнения в численном виде (что нетрудно, так как все уравнения второй и третьей степени и только одно из уравнений молекулы CH_2X_2 четвёртой степени), мы не получаем соответствия вычисленных и наблюдаемых значений ν^2 . (Численные значения $\nu_{\text{набл}}$ взяты из работы Та-Ю-Ву и приведены в таблице 43.) Ввиду этого ставится вопрос: как нужно изменить постоянные, чтобы удовлетворить эксперименту. Подобное рассуждение применялось и при переходе к расчёту частот других молекул, причём постоянные варьировались так, чтобы возможно меньше испортить

совпадение частот, полученное в предшествующих случаях. При этом предполагалось, что постоянные одного типа, т. е. характеризующие один и тот же тип взаимодействия в разных молекулах (например, K_{Cl} в молекулах CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_3Cl), должны быть либо одинаковы, либо лишь слегка и закономерно меняться при переходе от одной молекулы к другой. Такая операция последовательных приближений повторялась для каждой из 12 молекул несколько раз. В конце концов дополнительная вариация постоянных уже не приводила к улучшению совпадений вычисленных и наблюдаемых значений всех 79 частот, а лишь ухудшала их. В таблице 41 приведены окончательные значения полученных постоянных (в 10^6 см^{-2}). Там же приведены постоянные потенциальной энергии метана, вычисленные в главе 10.

В таблице 42 даны численные значения элементов вековых уравнений, в таблице 43 — сравнение вычисленных и наблюдаемых частот и полная интерпретация спектра.

Данные таблицы 43 показывают, что погрешность вычислений очень мала. Отклонение составляет не больше $20\text{—}30 \text{ см}^{-1}$, т. е. примерно равно погрешности, полученной при расчёте частот метана и этана. Для не слишком сложных молекул такая точность достаточна, чтобы вполне однозначно приписать ту или иную частоту данному экспериментальному значению. Поэтому интерпретация всех частот, приведённая в таблице 43, повидимому, достаточно надёжна.

Рассмотрим вкратце общий характер спектра и интерпретацию частот и сравним его со спектром молекулы этана. Частоты в области $2900\text{—}3070$ принадлежат колебаниям C—H связи. Однако, во всех случаях значение этих частот выше, чем в случае этана. Колебания молекулы этана, симметричные относительно оси третьего порядка, обладают частотами 2925 и 2895. В молекулах CH_3X эта частота повышается до ~ 2975 , в молекулах CH_2X_2 — до ~ 2980 , в молекулах CHX_3 — до 3020. Это обусловлено заменой связи C—C на связи C—Br, C—Cl, C—F, обладающие более выраженным ионным характером. Следует отметить, что постоянная K_h , характеризующая квазиупругие силы, возвращающие атомы связи C—H в положение равновесия, при такой замене изменяется мало, т. е. увеличение частоты полностью объясняется не изменением строения электронного облака внутри связи C—H, а внешними воздействиями на неё. Совершенно аналогично возрастает и антисимметричная (или вырожденная) частота с 2960 до ~ 3050 . При замене $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$ частоты водородных колебаний изменяются незначительно. В двух случаях (CHF_3 и CH_3F) эта частота обладает резкими аномалиями, причём объяснить их не удаётся. Они связаны, повидимому, с какими-то резонансами этих частот с обертонами других колебаний.

Частоты колебаний углов H—C—H (α) сохраняют своё значение (~ 1460) во всех трёх молекулах CH_3X . Все остальные частоты галогидометанов не имеют аналогов в спектре этана. Наибольшее сходство

Таблица 42

Элементы вековых уравнений галогидометанов (в 10^6 с.ж.^{-2})

Симметричные (A)		Вырожденные (E)	
q_{Br}	0,31	-0,69	-0,14
q_h	0,02	8,86	-0,18
$\delta = -\alpha$	0,41	0,42	1,72
q_{Br}	9,39	0,39	0,26
q_h	-0,60	0,94	-0,24
$\delta = -\alpha$	-0,64	-0,24	2,02

CH_3Br

Симметричные (A)		Вырожденные (E)	
q_{Cl}	0,48	-0,68	-0,13
q_h	0,05	8,86	-0,13
$\delta = -\alpha$	0,51	0,48	1,89
q_{Cl}	9,38	0,43	0,25
q_h	-0,58	1,08	-0,23
$\delta = -\alpha$	-0,65	-0,26	2,07

CH_3Cl

Симметричные (A)		Вырожденные (E)	
q_{F}	1,10	-0,70	-0,02
q_h	0,12	8,88	0,27
$\delta = -\alpha$	0,74	0,96	2,22
q_{F}	9,32	0,79	0,24
q_h	-0,26	1,50	-0,15
$\delta = -\alpha$	-0,76	-0,26	2,08

CH_3F

Симметричные (A)		Вырожденные (E)	
q_{Cl}	0,35	-0,22	0,04
q_h	0,02	9,19	1,59
$\mu = -\delta$	0,24	-0,38	0,16
q_{Cl}	0,60	0,06	0,06
q_h	0,96	1,48	0,21
$\mu = -\delta$	-0,35	0,03	0,09

CHCl_3

Симметричные (A)		Вырожденные (E)	
q_{F}	0,90	-0,13	-0,005
q_h	0,59	8,89	3,88
$\delta = -\mu$	0,38	-0,28	0,37
q_{F}	1,37	0,04	-0,03
q_h	1,41	1,75	0,66
$\delta = -\mu$	-0,73	0,06	0,30

CHF_3

Таблица 43

Сравнение наблюдаемых и вычисленных значений частот галоидопроизводных метана
(ν в $см^{-1}$, ν^2 в $10^6 см^{-2}$)

Тип колебаний	Br		Cl		F	
	$\nu_{набл}$	$\nu^2_{набл}$	$\nu_{набл}$	$\nu^2_{набл}$	$\nu_{набл}$	$\nu^2_{набл}$
CX ₄	E μ	125	0,016	0,047	437	0,19
	F μ	183	0,033	0,098	630	0,40
	Aq α	265	0,070	0,21	904	0,82
	Fq α	667	0,44	0,62	1265	1,60
CHX ₃	E μ	154	0,024	0,069	508	0,26
	A $\mu\delta$ q α	222	0,049	0,13	697	0,49
	Aq α F μ δ	539	0,29	0,45	937	0,88
	E μ q α	655	0,43	0,58	1116	1,25
	E δ	1144	1,31	1,48	1376	1,89
	Aq β	3021	9,13	9,11	3062	9,38
CH ₂ X ₂	A $\mu\delta$	173	0,030	0,081	532	0,28
	B ν q α	576	0,33	0,49	1073	1,15
	B ν δ	638	0,41	0,55	—	—
	A $\nu\delta$	806	0,65	0,80	1261	1,59
	B $\nu\delta$	1090	1,19	1,32	1294	1,68
	B $\nu\delta$	1183	1,40	1,63	1508	2,27
	A $\nu\delta$	1390	1,94	2,01	1508	2,27
	A ν h	2988	8,93	8,91	2964	8,78
	B ν h	3054	9,33	9,28	3029	9,17
	CH ₃ X	Aq α	610	0,37	0,54	1049
E δ		957	0,92	1,04	1200	1,44
A δ		1306	1,71	1,84	1476	2,18
E α		1450	2,10	2,13	1476	2,18
Aq β h		2978	8,84	8,80	2965	8,79
E ν h		3061	9,37	9,28	2987	8,92
						$\nu^2_{выч}$
						$\nu^2_{выч}$

имеется у частот $\alpha = -\delta$ с частотами $\alpha = -\beta$ и частот δ с частотами β . Различие заключается в замене угла $\text{H}-\text{C}-\text{C}(\beta)$ углом $\text{H}-\text{C}-\text{X}(\delta)$, обладающим более или менее близкими динамическими и кинематическими свойствами. Частоты $\alpha = -\beta$ этана в области ~ 1380 заменяются в галоидометанах частотами в области $1300-1500$, причём значения этих частот резко увеличиваются при переходе от бромистых соединений к хлористым и фтористым. Значение частоты δ не является характеристичным, т. е. в каждой молекуле имеются свои значения, определяемые данной конкретной группировкой атомов и чувствительные к любым её изменениям. Можно установить лишь область значений этих частот. В бромистых метанах они расположены в области $800-1200$, в хлористых метанах — в области $900-1260$, во фтористых метанах в области $1250-1500$. Приписать значения той или другой частоты определённому типу колебания углов можно лишь путём строгого расчёта, произведённого ниже.

Аналогичное положение имеется и для частот колебаний связей $\text{C}-\text{X}(q_x)$. В спектре CH_3Br имеется интенсивная линия с частотой 610, однозначно приписываемая этому колебанию. Она является характеристичной в том смысле, что во многих других молекулах, где имеется только одна связь $\text{C}-\text{Br}$, эта частота всегда имеет очень близкое значение. Наличие частоты ~ 610 указывает на наличие в молекуле связи $\text{C}-\text{Br}$, и такая характеристичность служит основанием для определения структуры молекулы по её спектру. Аналогичное положение и для частоты 732 молекулы CH_3Cl . Но уже для связи $\text{C}-\text{F}$ характеристичность отсутствует. В молекуле CH_3F частота определена вполне однозначно: $\nu = 1049$. Однако в других молекулах (например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$) вследствие резонанса с частотами связей $\text{C}-\text{C}$, она меняет своё положение и не является характеристичной.

Столь же трудно анализировать спектр, если в молекуле имеются две или три связи $\text{C}-\text{X}$. В молекуле CH_2Br_2 имеются две такие сильно взаимодействующих связи. В данном нормальном колебании они участвуют одновременно, и поэтому нельзя выделить определённую частоту, приписываемую изолированной связи $\text{C}-\text{Br}$. Взаимодействие частот для этих связей приводит к расщеплению частоты 610 на две: 576 и 638. Аналогично и в других случаях.

Самые низкие значения частот имеют колебания углов $\text{X}-\text{C}-\text{X}(\mu)$. Они меняются от молекулы к молекуле и также не являются характеристичными.

Обозначение типа колебаний, приведённое в таблице 43, носит сугубо приближённый характер. В нормальном колебании данной частоты (например, частоты 638 молекулы CH_2Br_2) участвует не только связь $\text{C}-\text{Br}$, но и углы (δ). Взаимодействие частот в молекулах галоидометанов значительно больше, чем в простых углеводородах, и отделение одной координаты от всех других затрудняется. В ряде случаев, отмеченных в таблице, невозможно даже приблизительно приписать частоту изменению только одной координаты (сим-

метрин). В нормальном колебании ($\nu = 222$) молекулы CHBr_3 в образовании частоты принимают участие почти на равных основаниях и углы μ и связи q_α . Поэтому, если желательно определить влияние той или иной связи или угла на образование частоты, то удовлетвориться данными таблицы 43 невозможно. Значительно нагляднее таблица 42, где приведены вековые уравнения. Характеристикой взаимодействия частот может являться в этих таблицах величина $\frac{D_{ij} D_{ji}}{D_{ii} - D_{jj}}$, где D_{ij} и

D_{ji} — значения полных коэффициентов взаимодействия, а $D_{ii} - D_{jj}$ — разность нулевых значений частот. Например, для антисимметричных колебаний (B_2) молекулы CH_2Br_2 эта величина имеет значение $\frac{0,82 (-0,06)}{1,10} = -0,04$. Если бы это взаимодействие связи q_α с угло-

выми колебаниями δ отсутствовало, то частота q_α имела бы значение $\nu^2 = 0,37$; $\nu = 607$. Наличие взаимодействия приводит к изменению ν^2 на $10^0/0$, и истинное значение частоты повышается до 638. Учёт взаимодействия различных связей и углов особенно существен при определении формы колебаний. Очень часто это взаимодействие недо-

статочно велико, чтобы заметно влиять на величину частоты (т. е. $\frac{D_{ij} D_{ji}}{D_{ii} - D_{jj}}$

мало, порядка $0,01 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$), но резко изменяют форму колебаний. Характерным примером являются трижды вырожденные колебания (F) молекулы CF_4 . Несмотря на то, что частоты этих колебаний вполне характеристичны $\left[\frac{D_{12} \cdot D_{21}}{D_{11} - D_{22}} = \frac{0,003 \cdot 1,79}{1,20} < 0,005 \right]$ и вполне одно-

значно приписываются колебаниям связи $\text{C}-\text{F}$ (координата q_{F}), углы $\text{F}-\text{C}-\text{F}$ меняются сильнее связей. Чтобы объяснить это явление, необходимо вновь рассмотреть характер действующих сил. Из таблицы 42 непосредственно получаем

$$\ddot{q}_\alpha = -1,60q_\alpha + 0,003\mu,$$

$$\ddot{\mu} = 1,79q_\alpha - 0,40\mu.$$

При нормальном колебании μ изменение связей по отношению к изменению дуги угла $\text{F}-\text{C}-\text{F}$ определяется формулой таблицы 44: $q_\alpha = -0,0025\mu$. В этом случае силы действуют лишь на валентный угол ($\ddot{\mu} \cong -0,40\mu$; $\ddot{q}_\alpha = -0,001\mu$). Колебание q_α также вполне характеристично по частоте. Однако в этом случае зависимость изменений связей и дуг углов совершенно иная (табл. 44): $\mu = -1,5q_\alpha$. Изменение длины дуги в полтора раза превосходит изменение связи. Тем не менее, сила, действующая на связь $\text{C}-\text{F}$, попрежнему определяется только упругими силами самой связи ($\ddot{q}_\alpha = -1,60q_\alpha - 0,005q_\alpha$). Влияние изменения сильно колеблющегося угла составляет лишь доли процента. Колебание остаётся харак-

Форма колебаний молекул

	Симметричные колебания	Основные координаты	Br		
			ν	Форма колебания	ν
CX ₄	E	μ	125	$q_x = -0,005\mu$ $q_x = -1,4q_x$	217
	F	μ	183		313
	A	q_x	265		459
	F	q_x	667		790
CHX ₃	E	μ	154	$\delta = -0,18\mu$ $q_x = 0,06\mu$ $q_h = -0,15\delta$ $q_x = 0,6\delta$ $q_h = -0,20q_x$ $\delta = -1,4q_x$ $\delta = -0,74q_x$ $\mu = -1,10q_x$ $\mu = -0,03\delta$ $q_x = -0,03\delta$ $q_x = -0,03q_h$ $\delta = -0,04q_h$	262
	A	μ	222		366
	A	q_x	539		668
	E	q_x	655		761
	E	δ	1144		1215
	A	q_h	3021		3019
CH ₂ X ₂	A ₁	μ	173	$q_h = 0,026\mu$ $q_x = 0,13\mu$ $\alpha = -0,04\mu$ $\alpha = 0,8q_x$ $q_h = 0,47q_x$ $\mu = -1,26q_x$ $\delta = -0,80q_x$ $q_h = 0,10\delta$ δ $q_x = -0,06\delta$ $\mu = -0,04\alpha$ $q_h = -0,01\alpha$ $q_x = 0,03\alpha$ $q_x = -0,05q_h$ $\mu = 0,08q_h$ $\alpha = -0,1q_h$ $\delta = -0,07q_h$	284
	A ₁	q_x	576		700
	B ₂	q_x	638		736
	B ₁	δ	806		896
	A ₂	δ	1090		1149
	B ₂	δ	1183		1266
	A ₁	α	1390		1425
	A ₁	q_h	2988		2985
	B ₁	q_h	3054		3046
CH ₃ X	A	q_x	610	$q_h = -0,01q_x$ $\delta = -0,30q_x$ $q_h = -0,05\delta$ $\alpha = 0,19\delta$ $q_h = 0,03\delta$ $q_x = -0,12\delta$ $q_h = -0,025\alpha$ $\delta = -0,20\alpha$ $q_x = -0,08q_h$ $\alpha = 0,05q_h$ $\delta = -0,07q_h$ $\alpha = -0,08q_h$	732
	E	δ	957		1020
	A	α	1306		1355
	E	q_x	1450		1460
	A	q_h	2973		2967
	E	q_h	3061		3047
CH ₄	E	α	—	α $q_h = -0,04\alpha$ q_h $\alpha = -0,15q_h$	
	F	α	1304		
	A	q_h	2914		
	F	q_h	3022		

Таблица 44

галогидропроизводных метана

Cl		F
Форма колебания	ν	Форма колебания
$q_x = -0,005\mu$ $q_x = -1,40q_x$	437 630 904 1265	$q_x = -0,0025\mu$ $q_x = -1,5q_x$
$\delta = -0,17\mu$ $q_x = 0,04\mu$ $q_h = -0,17\delta$ $q_x = -0,35\delta$ $q_h = -0,20q_x$ $\delta = 1,1q_x$ $\delta = -1,07q_x$ $\mu = -0,7q_x$ $\mu = 0,02\delta$ $q_x = -0,007\delta$ $q_x = -0,025q_h$ $\delta = -0,04q_h$	508 697 937 1116 1376 3062	$\delta = -0,50\mu$ $q_x = 0,04\mu$ $q_h = -0,45\delta$ $q_x = -0,13\delta$ $q_h = -0,60q_x$ $\delta = 1,0q_x$ $\delta = -1,6q_x$ $\mu = -0,9q_x$ $\mu = 0,001\delta$ $q_x = 0,07\delta$ $q_x = -0,02q_h$ $\delta = -0,04q_h$
$q_h = 0,03\mu$ $q_x = 0,10\mu$ $\alpha = -0,07\mu$ $\alpha = 1,0q_x$ $q_h = -0,05q_x$ $\mu = -1,3q_x$ $\delta = -0,9q_x$ $q_h = -0,12\delta$ δ $q_x = -0,03\delta$ $\mu = -0,025\alpha$ $q_h = -0,004\alpha$ $q_x = 0,02\alpha$ $q_x = -0,05q_h$ $\mu = 0,09q_h$ $\alpha = -0,14q_h$ $\delta = -0,07q_h$	532 1078 — 1261 1294 1508 1508 2964 3029	$q_h = 0,05\mu$ $q_x = 0,05\mu$ $\alpha = -0,09\mu$ $\alpha = 1,3q_x$ $q_x = -0,05q_x$ $\mu = -1,2q_x$ $\delta = -1,0q_x$ $q_h = 0,25\delta$ δ $q_x = 0,001\delta$ $\mu = -0,035$ $q_x = 0,001\delta$ $q_x = 0$ $q_x = -0,05q_h$ $\mu = 0,10q_h$ $\alpha = -0,30q_h$ $\delta = -0,03q_h$
$q_h = -0,01q$ $\alpha = -0,4q_x$ $q_h = -0,06\delta$ $\alpha = 0,20\delta$ $q_h = 0,02\delta$ $q_x = -0,09\delta$ $q_h = -0,02\delta$ $\delta = -0,20\alpha$ $q_x = -0,08q_h$ $\alpha = 0,06q_h$ $\delta = -0,07q_h$ $\alpha = -0,09q_h$	1049 1200 1476 1476 2965 2987	$q_h = 0,01q_x$ $\alpha = -0,70q_x$ $q_h = -0,10\delta$ $\alpha = 0,33\delta$ $q_h = -0,04\delta$ $q_x = 0,11\delta$ $q_h = -0,01\alpha$ $\delta = -0,20\alpha$ $q_x = -0,09q_h$ $\alpha = 0,03q_h$ $\delta = -0,03q_h$ $\alpha = -0,10q_h$

Во всех формулах таблицы под значками α , δ , μ следует понимать не углы, а дуги окружности с радиусом длины связи C—H.

теристичным, но силы, действующие на угол, уже не равны нулю, как это было в предшествующем случае:

$$\ddot{\mu} = 1,79 q_{\alpha} + 0,40 \cdot 1,5 q_{\omega} = 2,39 q_{\omega}.$$

Основная доля сил, действующих на валентный угол, определяется влиянием изменения длин связи. Стоит лишь слегка изменить величину длины связи, и это быстро приводит к раскачке углов. В то же время значение частоты колебания практически сохраняется. На расчёт частот такие взаимодействия не оказывают никакого влияния, и ими можно легко пренебречь. Подобное сильное влияние взаимодействий на форму колебаний при отсутствии влияния на частоту имеет место, если

коэффициенты взаимодействия D_{ij} и D_{jk} в выражении $\frac{D_{ij}D_{jk}}{D_{ii}-D_{jj}}$

будут иметь разную величину — один очень мал, а другой очень велик. В случае CF_4 мы и имели такую комбинацию коэффициентов ($D_{12} = -1,79$; $D_{21} = -0,003$). Такие соотношения обусловлены случайными факторами — определённой комбинацией значений постоянных и масс колеблющихся атомов. Она встречается чаще всего именно для взаимодействия связей и углов.

Таким образом, если для расчёта частот иногда и допустимы грубые приближённые методы, то для определения формы колебаний необходимо строгое решение всей задачи с начала до конца. Такое решение необходимо во всех тех случаях, когда мы исследуем интенсивность спектральных линий, сильно зависящих от формы данного нормального колебания. Произвести подобные расчёты не представляет особого труда, если дана таблица типа 42 (см. гл. 8). Результаты, полученные для нормальных колебаний галоидометанов, приведены в таблице 44. Во втором и третьем столбцах приведены тип симметрии колебания и главная координата, участвующая в образовании нормального колебания. В четвёртом столбце таблицы приведены значения всех координат, участвующих в нормальном колебании, выраженные через основную координату, остающуюся неопределённой. Эти значения вместе с условиями симметрии полностью определяют форму колебаний молекулы.

Вернёмся теперь к обсуждению таблицы 41. Как и следовало ожидать, все постоянные потенциальной энергии обнаруживают закономерное увеличение при переходе $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{CH}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{CX}_4$ и при переходе от молекул брома к молекулам хлора и фтора. Наряду с хорошим совпадением вычисленных и экспериментальных частот это служит подтверждением правильности всей системы постоянных. Так же как и значения постоянных для метана и этана, она отражает реальные динамические взаимодействия исследуемых молекул.

Если же данная система постоянных потенциальной энергии является хорошим приближением к точным значениям, то мы имеем физически реальную картину потенциального поля, обуславливающего колеба-

ния ядер. Исследование свойств и величины постоянных дают, таким образом, сведения о свойствах этого поля и, следовательно, о многих свойствах молекулы. Прежде всего следует обратить внимание, что постоянные, характеризующие взаимодействия различных связей и углов, чрезвычайно велики. Особенно велики постоянные взаимодействия связи и угла, прилежащего данной связи (A_μ , A_δ , a_δ). Они близки к квазиупругим постоянным изменения самих углов K_μ и K_δ . Этот факт был обнаружен уже при изучении метана. В галоидометанах подобные взаимодействия много больше. Отсюда следует, что методы вычисления квазиупругих постоянных, основанные на пренебрежении постоянными взаимодействиями, абсолютно не состоятельны. Потенциальное поле молекулы не позволяет выделить в нём отдельных аддитивно складывающихся полей, характерных для валентных связей и валентных углов, и должно быть рассматриваемо в целом. Модель чисто валентных сил, столь часто принимаемая за нулевое приближение, не пригодна для реальной молекулы.

Смешанные галоидопроизводные метана

Постоянные потенциальной энергии, полученные из простых галоидозамещённых метана, можно использовать и для численного расчёта частот молекул, содержащих различные галоиды одновременно. Совпадение вычисленных и экспериментальных значений частот подтверждает объективное значение полученных постоянных, позволяет полностью интерпретировать комбинационные спектры, исследованные Глоклером и его сотрудниками¹⁾, и предсказать значения частот ещё не изученных молекул. В таблице 45 приведены значения всех постоянных, использованные при расчёте. При составлении таблицы не привлекались, за некоторыми небольшими исключениями, какие-либо дополнительные экспериментальные факты. При этом было сделано предположение, что значения постоянных молекул типа CXY_3 , CX_2Y_2 практически совпадают со значениями постоянных, найденных для CX_4 . Исключение сделано лишь для упругой постоянной связи $C-F$ (K_F), которая, несомненно, зависит от числа атомов фтора в молекуле. Такое же соответствие значений постоянных принято и для молекул типов CNH_2Y и CNH_3 , CN_2XY и CN_2X_2 . Молекулы смешанных галоидозамещённых метана содержат, однако, углы между связями $C-X$ и $C-Y$, отсутствовавшие в предшествующем случае. Упругие постоянные для изменений этих углов и постоянные их взаимодействия с другими связями и углами были получены простым усреднением: постоянная $K_\lambda^{FCl} = 2,00$ для угла $F-C-Cl$ предполагается равной полусумме постоянных $K_\mu^F = 2,40$ и $K_\mu^{Cl} = 1,60$, найденных для углов $F-C-F$ и

¹⁾ G. Glockler и сотрудники, Phys. Rev. **55**, 669 (1939); **54**, 970 (1938); J. Chem. Phys. **7**, 553 (1939); **8**, 125 (1940); **8**, 669 (1940); **8**, 897 (1940); **9**, 224 (1941).

Постоянные потенциальной энергии для

Тип молекулы	K_F	K_{Cl}	K_{Br}	K_h	K_μ^F	K_μ^{Cl}
CXY_3, CX_2Y_2	10,9	6,1	4,9	8,53	2,40	1,60
$CHX_2Y, CHX\dot{X}YZ$	10,7	6,0	4,8	8,53	2,30	1,60
CH_2XY	9,8	5,9	4,7	8,53	—	—

Тип молекулы	h_{FF}	h_{ClCl}	h_{BrBr}	h_{FCl}	h_{FBr}	h_{ClBr}
CXY_3, CX_2Y_2	0,60	0,45	0,25	0,55	0,40	0,35
$CHX_2Y, CHX\dot{X}YZ$	0,60	0,45	0,25	0,55	0,40	0,35
CH_2XY	0,60	0,45	0,25	0,55	0,40	0,35

Тип молекулы	$A_{\lambda Br}^F$	$A_{\lambda F}^{Cl}$	$A_{\lambda Br}^{Cl}$	$A_{\lambda F}^{Br}$	$A_{\lambda Cl}^{Br}$	A_δ^F
CXY_3, CX_2Y_2	1,70	1,25	1,15	1,00	1,00	—
$CHX_2Y, CHX\dot{X}YZ$	1,65	1,00	1,00	0,85	0,85	1,30
CH_2XY	1,30	0,95	0,95	0,80	0,80	1,30

Тип молекулы	$l_{\mu\mu}^{Br}$	$l_{\lambda\lambda Cl}^F$	$l_{\mu\lambda Cl}^F$	$l_{\lambda\lambda F}^{Cl}$	$l_{\mu\lambda F}^{Cl}$	$l_{\lambda\lambda Br}^F$
CXY_3, CX_2Y_2	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,16
$CHX_2Y, CHX\dot{X}YZ$	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,16
CH_2XY	—	—	—	—	—	—

Тип молекулы	$l_{\delta Br \delta Br}^h$	$l_{\delta F \delta Cl}^h$	$l_{\delta F \delta Br}^h$	$l_{\delta Cl \delta Br}^h$	$l_{\delta F \mu}^F$	$l_{\delta Cl \mu}^{Cl}$
CXY_3, CX_2Y_2	—	—	—	—	—	—
$CHX_2Y, CHX\dot{X}YZ$	0,13	0,30	0,30	0,15	0,35	0,10
CH_2XY	0,10	0,25	0,25	0,10	—	—

Тип молекулы	$l_{\alpha \delta Br}^h$	$l_{\delta F \delta F}^F$	$l_{\delta Cl \delta Cl}^{Cl}$	$l_{\delta Br \delta Br}^{Br}$
CXY_3, CX_2Y_2	—	—	—	—
$CHX_2Y, CHX\dot{X}YZ$	—	—	—	—
CH_2XY	0,07	0,25	0,08	0,07

Таблица 45

СМЕШАННЫХ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

K_{μ}^{Br}	K_{λ}^{FCl}	K_{λ}^{FBr}	$K_{\lambda}^{\text{ClBr}}$	$K_{\delta\text{F}}$	$K_{\delta\text{Cl}}$	$K_{\delta\text{Br}}$	K_{α}
1,35	2,00	1,85	1,45	—	—	—	—
1,35	1,95	1,80	1,45	1,75	1,10	1,00	—
—	1,75	1,60	1,40	1,55	1,10	1,00	0,75

$h_{h\text{F}}$	$h_{h\text{Cl}}$	$h_{h\text{Br}}$	h_{hh}	A_{μ}^{F}	A_{μ}^{Cl}	A_{μ}^{Br}	$A_{\lambda\text{Cl}}^{\text{F}}$
—	—	—	—	1,80	1,15	1,00	1,70
0,40	0,15	0,10	—	1,70	1,00	0,85	1,65
0,30	0,15	0,10	0,05	1,30	0,95	0,80	1,30

A_{δ}^{Cl}	A_{δ}^{Br}	$a_{\delta\text{F}}$	$a_{\delta\text{Cl}}$	$a_{\delta\text{Br}}$	a_{α}	$l_{\mu\mu}^{\text{F}}$	$l_{\mu\mu}^{\text{Cl}}$
—	—	—	—	—	—	0,24	0,14
1,00	0,85	1,40	0,60	0,50	—	0,24	0,14
0,95	0,80	1,10	0,60	0,50	0,35	—	—

$l_{\lambda\lambda\text{Br}}^{\text{F}}$	$l_{\lambda\lambda\text{F}}^{\text{Br}}$	$l_{\mu\lambda\text{F}}^{\text{Br}}$	$l_{\lambda\lambda\text{Br}}^{\text{Cl}}$	$l_{\mu\lambda\text{Br}}^{\text{Cl}}$	$l_{\lambda\lambda\text{Cl}}^{\text{Br}}$	$l_{\mu\lambda\text{Cl}}^{\text{Br}}$	$l_{\delta\text{F}\delta\text{F}}^h$	$l_{\delta\text{Cl}\delta\text{Cl}}^h$
0,16	0,16	0,16	0,12	0,12	0,12	0,12	—	—
0,16	0,16	0,16	0,12	0,12	0,12	0,12	0,65	0,15
—	—	—	—	—	—	—	0,50	0,15

$l_{\delta\text{Br}\mu}^{\text{Br}}$	$l_{\delta\text{F}\lambda\text{Cl}}^{\text{F}}$	$l_{\delta\text{F}\lambda\text{Br}}^{\text{F}}$	$l_{\delta\text{Cl}\lambda\text{F}}^{\text{Cl}}$	$l_{\delta\text{Cl}\lambda\text{Br}}^{\text{Cl}}$	$l_{\delta\text{Br}\lambda\text{F}}^{\text{Br}}$	$l_{\delta\text{Br}\lambda\text{Cl}}^{\text{Br}}$	$l_{\alpha\delta\text{F}}^h$	$l_{\alpha\delta\text{Cl}}^h$
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,09	0,30	0,30	0,10	0,10	0,09	0,09	—	—
—	0,20	0,20	0,08	0,08	0,07	0,07	0,13	0,07

Таблица 46

Сравнение наблюдаемых и вычисленных значений частот колебаний
(ν^2 в 10^6 см^{-2})

$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{набл}}^2$	$\nu_{\text{выч}}^2$	Тип колебания	$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{набл}}^2$	$\nu_{\text{выч}}^2$	Тип колебания
CCl_2Br_2				CF_2Br_2			
141	0,02	0,03	$A_1 \mu_{\text{Br}}$	165	0,03	0,05	$A_1 \mu_{\text{Br}}, \mu_{\text{F}}$
164	0,03	0,03	$A_2 \lambda$	282	0,08	0,09	$A_2 \lambda$
230	0,05	0,03	$A_1 \mu_{\text{Cl}}$	330	0,11	0,10	$B_1 \lambda, q_{\text{Br}}$
250	0,06	0,05	$B_1 \lambda$	340	0,12	0,13	
318	0,10	0,07	$B_2 \lambda, q_{\text{Cl}}$	367	0,13	0,13	$B_2 \lambda, q_{\text{F}}$
370	0,14	0,14	$A_1 q_{\text{Br}}, q_{\text{Cl}}$	623	0,39	0,33	
679	0,45	0,44	$B_1 q_{\text{Br}}$	816	0,66	0,60	$B_1 q_{\text{Br}}, \lambda$
720	0,52	0,53	$A_1 q_{\text{Cl}}, q_{\text{Br}}$	1077	1,16	1,14	$A_1 q_{\text{F}}$
750	0,56	0,59	$B_2 q_{\text{Cl}}$	1142	1,30	1,36	$B_2 q_{\text{F}}$
CBrCl_3				CClBr_3			
187	0,03	0,04	$E \lambda$	139	0,02	0,01	$E \mu$
243	0,08	0,06	$A \lambda q_{\text{Br}}, q_{\text{Cl}}$	210	0,04	0,04	$E \lambda$
289	0,08	0,09	$E \mu$	266	0,07	0,07	$A \lambda, q_{\text{Br}}, q_{\text{Cl}}$
418	0,18	0,32	$A q_{\text{Cl}}, q_{\text{Br}}$	326	0,11	0,09	
710	0,50	0,48	$A q_{\text{Cl}}, q_{\text{Br}}$	674	0,45	0,44	$E q_{\text{Br}}$
765	0,58	0,57	$E q_{\text{Cl}}$	734	0,54	0,56	$A q_{\text{Cl}}$
CHF_2Cl				CHCl_2F			
369	0,14	0,14	$B \lambda$	277	0,08	0,08	$B \lambda, q_{\text{Cl}}$
415	0,17	0,20	$A \lambda, \mu$	366	0,13	0,16	$A \mu$
595	0,36	0,32	$A \lambda, \mu$	457	0,21	0,20	$A \lambda$
794	0,63	0,62	$A q_{\text{Cl}}, \lambda$	726	0,53	0,46	$A q_{\text{Cl}}$
1088	1,18	1,10	$A q_{\text{F}}$	794	0,63	0,65	$B q_{\text{Cl}}, \lambda$
—	—	1,27		$B q_{\text{F}}$	1066	1,13	
1310	1,72	1,78	$A \delta_{\text{F}}$	1257	1,57	1,49	$B \delta_{\text{Cl}}$
1350	1,82	1,86	$B \delta_{\text{F}}$	1310	1,72	1,79	$A \delta_{\text{Cl}}$
3036	9,21	9,02	$A q_{\text{h}}$	3020	9,12	9,13	$A q_{\text{h}}$

Продолжение табл. 46

$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{набл}}^2$	$\nu_{\text{вмч}}^2$	Тип колебания	$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{набл}}^2$	$\nu_{\text{вмч}}^2$	Тип колебания
CF_2Cl_2				CFCl_3			
260	0,07	0,09	$A_1 \mu_{\text{Cl}}$	244	0,06	0,06	$E \mu$
320	0,10	0,11	$A_2 \lambda$	350	0,12	0,15	$A \lambda$
433	0,19	0,19	$B_2 \lambda$	398	0,15	0,17	$E \lambda$
—	—	0,19	$B_1 \lambda, q_{\text{Cl}}$	535	0,29	0,26	$A q_{\text{Cl}}$
455	0,21	0,21	$A_1 \mu_{\text{F}}, q_{\text{Cl}}$	833	0,69	0,65	$E q_{\text{Cl}}$
664	0,44	0,42	$A_1 q_{\text{Cl}}, q_{\text{F}}, \mu_{\text{F}}$	1067	1,11	1,16	$A q_{\text{F}}$
877	0,77	0,70	$B_1 q_{\text{Cl}}, \lambda$				
1083	1,17	1,13	$A_1 q_{\text{F}}$				
1147	1,24	1,36	$B_2 q_{\text{F}}$				
CHCl_2Br				CHBr_2Cl			
215	0,045	0,06	$A \mu$ $B \lambda$ $A \lambda$	168	0,03	0,03	$B \lambda, q_{\text{Br}}$
230	0,05	0,09		201	0,04	0,07	$A \lambda, \mu$
330	0,11	0,11		279	0,08	0,10	$A \mu, \lambda$
602	0,36	0,31	$A q_{\text{Br}}$	569	0,32	0,27	$A q_{\text{Br}}$
719	0,52	0,53	$A q_{\text{Cl}}$	659	0,43	0,45	$B q_{\text{Br}}$
760	0,58	0,60	$B q_{\text{Cl}}$	750	0,56	0,54	$A q_{\text{Cl}}$
1171	1,37	1,39	$A \delta_{\text{Cl}}$	1146	1,31	1,34	$B \delta_{\text{Br}}$
1314	1,47	1,47	$B \delta_{\text{Br}}$	1194	1,42	1,40	$A \delta_{\text{Br}}$
2020	9,12	9,13	$A q_{\text{h}}$	3023	9,13	9,14	$A q_{\text{h}}$
CHBr_2F				CHBrClF			
171	0,03	0,05	$A \lambda, \mu$ $B \lambda, q_{\text{Br}}$ $A \mu, \lambda$	225	0,05	0,06	λ_{BrCl} λ_{BrCl} λ_{BrCl}
296	0,09	0,07		313	0,10	0,09	
359	0,13	0,15		425	0,18	0,24	
620	0,38	0,38	$A q_{\text{Br}}, \lambda, \mu$	659	0,43	0,39	q_{Br}
705	0,50	0,49	$B q_{\text{Br}}$	773	0,60	0,66	q_{Cl}
1064	1,13	1,22	$A q_{\text{F}}$	1062	1,13	1,17	q_{F}
1169	1,37	1,34	$B \delta_{\text{Br}}$	1204	1,45	1,48	$\delta_{\text{Br}}, \delta_{\text{Cl}}$
1293	1,67	1,69	$A \delta_{\text{Br}}$	1302	1,69	1,69	δ_{F}
3017	9,10	9,16	$A q_{\text{h}}$	3018	9,10	9,14	q_{h}

Продолжение табл. 46

$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{набл}}^2$	$\nu_{\text{выч}}^2$	Тип колебания	$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{набл}}^2$	$\nu_{\text{выч}}^2$	Тип колебания
CH_2ClBr				CH_2ClF			
226	0,05	0,09	$A \lambda$	385	0,15	0,18	$A \lambda$
603	0,36	0,31	$A q_{\text{Br}}$	743	0,65	0,52	$A q_{\text{Cl}}$
736	0,03	0,54	$A q_{\text{Cl}}$	1014	1,01	0,99	$B \delta_{\text{F}}, \delta_{\text{Cl}}$
—	—	0,78	$B \delta_{\text{Br}}, \delta_{\text{Cl}}$	—	—	1,12	$A q_{\text{F}}$
1130	1,28	1,29	$B \delta_{\text{Br}}, \delta_{\text{Cl}}$	—	—	1,41	$B \delta_{\text{F}}, \delta_{\text{Cl}}$
1224	1,50	1,60	} $A \delta, \alpha$	1352	1,83	1,86	} $A \delta, \alpha$
1403	1,97	1,94		1468	2,15	2,17	
2986	8,92	9,00	$A q_h$	2993	8,96	9,04	$A q_h$
3054	9,33	9,37	$B q_h$	3048	9,29	9,34	$B q_h$

Cl—C—Cl. Аналогично и в большинстве других случаев. Несколько сложнее получить постоянные типа A_{Cl}^{F} (взаимодействие связи C—F со смежным углом F—C—Cl). Они приняты близкими к постоянным A_{F}^{F} .

Естественно ожидать, что значения постоянных, полученные этим, несомненно приближённым, способом довольно значительно отличаются от истинных значений постоянных и могут дать лишь приближённые значения частот. Степень приближения выясняется лишь конкретными расчётами. Последние показывают достаточно хорошее совпадение с опытом и вполне оправдывают сделанные предположения.

В таблице 46 приведены решения вековых уравнений всех молекул, спектры которых известны. Методы составления и решения уравнений обычные, и подробности вычислений опущены. Сравнение вычисленных и наблюдаемых значений квадратов частот показывает, что средняя ошибка $\Delta \nu^2 (0,025 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2})$ значительно превышает отклонения, полученные для простых галоидометанов. В отдельных случаях разность $\nu_{\text{выч}}^2 - \nu_{\text{набл}}^2$ достигает $0,09 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. В трёх случаях (колебание q_{F} в молекулах CHCl_2F , CHBr_2F , CHClBrF) это отклонение, несомненно, связано с уменьшением постоянной K_{F} для молекул этого типа (только один атом фтора). В остальных случаях погрешность обусловлена недостаточной точностью всей совокупности постоянных.

Тем не менее полученные результаты достаточно хороши, чтобы полностью приписать все частоты определённому типу колебаний и интерпретировать все спектры галоидометанов, т. е. решить задачу предсказания спектров столь сложных молекул с помощью исследования спектров других, им родственных. Таким образом, вновь под-

тверждается фундаментальное предположение, сделанное в главе 9, что динамические характеристики валентных связей и углов сохраняются или лишь незначительно изменяются при переходе от одной молекулы к другой.

В столбце 4 таблицы 46 приведены обозначения основных связей и углов, изменяющихся в данном нормальном колебании, и симметрия колебания. В молекулах данного типа величина $\frac{D_{ij}D_{ji}}{D_{ii}-D_{jj}}$, характеризующая «взаимодействие» координат, всегда значительно больше, чем в случае простых галоидометанов, вследствие чего подавляющее большинство частот совершенно не характеристично, т. е. в каждом нормальном колебании в значительной доле участвуют все связи и углы. Поэтому возможно лишь грубое сопоставление частот и координат. В таблице 46 приведены только основные координаты в порядке их роли в данном нормальном колебании.

Чтобы выяснить, насколько те или иные частоты являются характеристическими, в таблице 47 сопоставлены частоты колебаний, которые можно хотя бы грубо приписать колебаниям связей С—F, С—Cl, С—Br и углов Н—С—Х для всех галоидозамещённых метана. Углом Х—С—Х и Х—С—У абсолютно невозможно приписать какую-либо определённую частоту. Их частоты очень сильно меняются от молекулы к молекуле, так что характеристичность полностью отсутствует и они в таблице не приводятся.

Рассмотрение таблицы 47 приводит к выводу, что у всех молекул исследуемого типа характеристическими частотами обладают лишь связи С—F. При наличии одной связи частота колебания $\nu \sim 1060$, при наличии двух связей $\nu \sim 1080$ и $\nu \sim 1145$. Наличие всех других связей и углов не отражается на частотах колебаний С—F. Связи С—Cl имеют частоты, также иногда повторяющиеся в разных молекулах, особенно при отсутствии фтора в молекуле. Присутствие фтора немедленно смещает частоты связи С—Cl ввиду «взаимодействия» с частотами деформационных колебаний F—С—F и F—С—Cl, находящихся в той же области спектра. Ещё значительнее смещение частот связи С—Br, на которые влияют колебания углов Br—С—F, Br—С—Cl . . . Этот экспериментальный факт был отмечен Глоклером. Однако лишь рассмотрение вековых уравнений молекул, содержащих связи С—Br, непосредственно объясняет отсутствие характеристичности.

Частоты связи С—Н сохраняются для всех молекул. Небольшие отклонения связаны с эффектом ангармоничности. Частоты колебаний углов Н—С—Х (δ) также не обладают постоянством в различных молекулах. Лишь там, где имеется одинаковое построение углов Н—С—Х, частоты их колебаний повторяются (δ_{Br} в молекулах СНBr₃ и СНBr₂Cl, δ_{FCl} в молекулах СНF₂Cl и СНCl₂F . . .).

В таблице 48 (стр. 395) различные области спектра сопоставлены определённым типам колебаний. Эти области спектра перекрывают друг друга, однако в ряде случаев данные таблицы могут помочь в интерпретации более сложных спектров родственных молекул.

Изотопический эффект в CCl_4 и CH_3Cl

Как известно, хлор имеет два изотопа с атомным весом 35 и 37. Количество первого изотопа составляет 77⁰/₀, второго — 23⁰/₀. Соответственно этому молекулы, содержащие атомы хлора, обладают разными молекулярными весами. В частности, CCl_4 состоит из пяти изотопических молекул: CCl_4^{35} (31,6⁰/₀), $\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$ (42,2⁰/₀), $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$ (21,1⁰/₀), $\text{CCl}^{35}\text{Cl}_3^{37}$ (4,7⁰/₀) и CCl_4^{37} (0,4⁰/₀). Так как частоты колебаний зависят от масс, то каждая изотопическая молекула обладает своим набором частот. Наибольшее различие следует ожидать в спектрах CCl_4^{35} и CCl_4^{37} . Легко произвести численный расчёт и определить смещение частот CCl_4^{37} по отношению к частотам CCl_4^{35} . В данном случае характер вековых уравнений не изменяется и все выкладки очень просты. Труднее сравнивать решения вековых уравнений любой другой пары молекул, так как они обладают различной симметрией и иным характером вырождения.

Вековые уравнения тетраэдрических молекул CCl_4^{35} и CCl_4^{37} имеют вид:

A. Симметричные колебания

$$q_{\text{Cl}} | \epsilon_{\text{Cl}} (K_{\text{Cl}} + 3h_{\mu}) - \nu^2 | = 0. \quad (11.2)$$

E. Дважды вырожденные колебания

$$\mu | 3 \epsilon_{\text{Cl}} \sigma_{\text{Cl}}^2 (K_{\mu} - 2I) - \nu^2 | = 0. \quad (11.3)$$

F. Трижды вырожденные колебания

$$q \left| \left(\epsilon_{\text{Cl}} + \frac{4}{3} \epsilon \right) (K_{\text{Cl}} - h_{\mu}) - \frac{4\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_{\text{Cl}} A_{\mu} - \nu^2 \right. \\ \left. \mu \left| - \frac{4\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_{\text{Cl}} (K_{\text{Cl}} - h_{\mu}) - 4 \left(\epsilon_{\text{Cl}} + \frac{8}{3} \epsilon \right) \sigma_{\text{Cl}} A_{\mu} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{2\sqrt{8}}{3} \epsilon \sigma_{\text{Cl}} K_{\mu} + \left(\epsilon_{\text{Cl}} + \frac{4}{3} \epsilon \right) A_{\mu} \right. \right. \\ \left. \left. 2 \left(\epsilon_{\text{Cl}} + \frac{8}{3} \epsilon \right) K_{\mu} \sigma_{\text{Cl}}^2 - \frac{4\sqrt{8}}{3} \epsilon A_{\mu} \sigma_{\text{Cl}} - \nu^2 \right| = 0. \quad (11.4)$$

Все обозначения прежние. Для исследуемых изотопических молекул постоянные потенциальной энергии и расстояния между атомами углерода и хлора $\left[\sigma_{\text{Cl}} = \frac{s(\text{C}-\text{H})}{s(\text{C}-\text{Cl})} \right]$ совершенно одинаковы. Различие вековых уравнений состоит лишь в некотором изменении величины $\epsilon_{\text{Cl}} = \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{Cl}}}$. Для молекул CCl_4^{35} она равна 0,0311, для молекул CCl_4^{37} — 0,0294. Если в уравнения (11.2), (11.3), (11.4) подставить величину $\epsilon_{\text{Cl}} = 0,0307$ для атомного веса хлора 35,46 и значения остальных постоянных, то мы получим вековые уравнения в численном виде, приведённые в таблице 42. Если вместо $\epsilon_{\text{Cl}} = 0,0307$ подставить значения $\epsilon_{\text{Cl}} = 0,0311$ и, соответственно, $\epsilon_{\text{Cl}} = 0,0294$, то численные значения элементов вековых уравнений немного изменятся.

Эти изменения очень малы и по порядку величины равны погрешности, допускаемой при определении элементов векового уравнения. Поэтому не имеет никакого смысла вычислять частоты колебаний каждой отдельной

изотопической молекулы. Целесообразно определять непосредственно лишь разность частот двух молекул. Предположим, что вековые уравнения моле-

Таблица 48

Области частот для различных координат (в см^{-1})

Координаты	Область частот	Примечание
$\mu_{\text{Br}}, \lambda_{\text{ClBr}}, \mu_{\text{Cl}}$	130—330	
$\mu_{\text{Br}}, \lambda_{\text{BrF}}$	165—425	
$\mu_{\text{Cl}}, \lambda_{\text{ClF}}$	260—460	
μ_{F}	450—650	
q_{Br}	320—700	
q_{Cl}	660—770	в молекулах не содержится фтора
q_{Cl}	740—870	в молекулах содержится фтор
q_{F}	1050—1070	в молекуле один атом фтора
$q_{\text{F}} \left\{ \right.$	1070—1090	в молекуле два атома фтора
	1120—1150	
δ_{Br}	1130—1160	
$\delta_{\text{Br}}, \delta_{\text{Cl}}$	1170—1200	
δ_{Cl}	1210—1260	
$\delta_{\text{Br}}, \delta_{\text{F}}, \delta_{\text{Cl}}, \delta_{\text{F}}$	1290—1310	
δ_{F}	1350—1380	
α	1350—1450	

кулы CCl_4^{35} совпадают с вековыми уравнениями $\text{CCl}_4^{35,46}$, т. е. имеют вид (в 10^6 см^{-2}):

$$A. \quad |0,23 - \nu^2| = 0.$$

$$E. \quad |0,047 - \nu^2| = 0.$$

$$F. \quad \begin{vmatrix} 0,63 - \nu^2 & 0,003 \\ -0,73 & 0,095 - \nu^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Тогда уравнения для молекулы CCl_4^{37} будут иметь вид:

$$A. \quad |0,23 - 0,013 - \nu^2| = 0.$$

$$E. \quad |0,047 - 0,0026 - \nu^2| = 0.$$

$$F. \quad \begin{vmatrix} 0,63 - 0,010 - \nu^2 & 0,003 - 0,0019 \\ -0,73 - 0,003 & 0,095 - 0,0015 - \nu^2 \end{vmatrix} = 0.$$

Для симметричных и дважды вырожденных колебаний разность частот изотопических молекул легко определить из уравнения $\Delta(\nu^2) = 2\nu\Delta\nu$; $\Delta\nu = \frac{\Delta\nu^2}{2\nu}$.

Это даёт

$$A. \Delta\nu = \frac{0,013 \cdot 10^6}{2 \cdot (\sim 480)} = 13,5 \text{ см}^{-1}.$$

$$E. \Delta\nu = \frac{0,0026 \cdot 10^6}{2 (\sim 215)} = 6,0 \text{ см}^{-1}.$$

Полученный результат не зависит от точности определения элементов (0,23 и 0,047) векового уравнения.

Расчёт смещения для трижды вырожденных колебаний (определятель второго порядка) более труден. Трудность состоит в отделении поправок к элементам векового уравнения, связанных с изотопическим эффектом, от погрешности самих элементов. К счастью, в случае молекулы CCl_4 вековое уравнение очень просто (резонанс частот отсутствует) и его можно решить приближённо:

$$\nu_{q_{35}}^2 = 0,63 + \frac{0,003(-0,73)}{0,63 - 0,095};$$

$$\nu_{\mu_{35}}^2 = 0,095 - \frac{0,003(-0,73)}{0,63 - 0,095};$$

$$\begin{aligned} \nu_{q_{37}}^2 &= 0,63 - 0,010 + \frac{(0,003 - 0,0019)(-0,73 - 0,003)}{(0,63 - 0,095) - (0,01 + 0,0015)} \cong \\ &\cong \nu_{q_{35}}^2 - 0,010 - 0,003 = \nu_{q_{35}}^2 - 0,013; \\ \Delta(\nu^2) &= -0,013 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_{\mu_{37}}^2 &= 0,095 - 0,0015 - \frac{(0,003 - 0,0019)(-0,73 - 0,003)}{(0,63 - 0,095) - (0,01 + 0,0015)} \cong \\ &\cong \nu_{\mu_{35}}^2 - 0,0015 + 0,003 = \nu_{\mu_{35}}^2 + 0,0015; \\ \Delta(\nu^2) &= 0,0015 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}. \end{aligned}$$

Зная $\Delta(\nu^2)$, легко определить $\Delta\nu$:

$$F \text{ } q_{\text{Cl}} \quad \Delta\nu = \frac{0,013 \cdot 10^6}{2 (\sim 790)} \cong 8,2 \text{ см}^{-1};$$

$$F \text{ } \mu_{\text{Cl}} \quad \Delta\nu = \frac{0,0015 \cdot 10^6}{2 (\sim 310)} \cong 2,4 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, изотопическое смещение частоты может быть весьма значительным и должно учитываться при интерпретации спектров. Для молекул, обладающих изотопами с разностью масс на одну-две единицы, вполне возможно расщепление на несколько см^{-1} . В частности, если бы исследуемое вещество состояло только из молекул CCl_4^{35} и CCl_4^{37} , то все линии были бы расщеплены на две. Больше всего расщепляется полностью симметричная частота ($\sim 13 \text{ см}^{-1}$). На самом деле реальная смесь содержит пять типов изотопических молекул. Соответственно этому полностью симметричная частота должна иметь пять компонент, причём крайние находятся на расстоянии 13 см^{-1} . Интенсивность отдельных компонент определяется процентным содержанием разных изотопических молекул. Наиболее резкими будут линии CCl_4^{35} , $\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$ и $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$. Процентное содержание двух остальных изотопов

А. Симметричные колебания

q_{Cl}	$(\epsilon + \epsilon_{\text{Cl}}) K_{\text{Cl}} - \epsilon h_3 - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon A_3$ 0,010	q_h	$3(\epsilon + \epsilon_{\text{Cl}}) h_3 - \epsilon(K_h + 2h_a) - \frac{\sqrt{8}}{3} a_3 + \frac{2\sqrt{8}}{3} \epsilon a_a$ 0,0008	$\delta = -\alpha$	$3(\epsilon + \epsilon_{\text{Cl}}) A_3 - \epsilon a_3 + 2\epsilon a_a - \frac{\sqrt{8}}{3} \epsilon (K_h + K_a)$ 0,004
q_h	0,05	8,86		-0,13	
$\delta = -\alpha$	0,51	0,48		1,89	

В. Вырожденные колебания

q_h	q_h	δ	α
9,38	0,43	0,25	
δ	$-\left(\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon + \sqrt{2} \epsilon_{\text{Cl}}\right) (K_h - h_a) + \left(1 + \frac{\epsilon}{6} + \frac{3}{2} \epsilon_{\text{Cl}} \sigma_{\text{Cl}}^2\right) a_3 + \epsilon \sigma_{\text{Cl}} + \frac{3}{2} \epsilon \sigma_{\text{Cl}}^2 a_3 + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \epsilon - 2\epsilon \sigma_{\text{Cl}}\right) a_a$ 0,0005	$\left(-\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon + \sqrt{2} \epsilon_{\text{Cl}}\right) a_3 + \left(1 + \frac{\epsilon}{6} + \frac{3}{2} \epsilon_{\text{Cl}} \sigma_{\text{Cl}}^2 + \epsilon \sigma_{\text{Cl}} + \frac{3}{2} \epsilon \sigma_{\text{Cl}}^2\right) (h_3 - h_a^{\text{Cl}}) + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \epsilon - 2\epsilon \sigma_{\text{Cl}}\right) I_{a\delta}$ 0,0010	$\left(-\frac{\sqrt{2}}{3} \epsilon + \sqrt{2} \epsilon_{\text{Cl}}\right) a_a + \left(1 + \frac{\epsilon}{6} + \frac{3}{2} \epsilon_{\text{Cl}} \sigma_{\text{Cl}}^2 + \epsilon \sigma_{\text{Cl}} + \frac{3}{2} \epsilon \sigma_{\text{Cl}}^2\right) I_{\mu\delta} + \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} \epsilon - 2\epsilon \sigma_{\text{Cl}}\right) I_{a\delta}$ 0,00006
α	-0,65	-0,26	2,07

мало и они вряд ли могут наблюдаться. Таким образом, следует ожидать, что в спектре CCl_4 полносимметричная частота будет состоять из трёх компонент. Расстояние между ними равно примерно $\frac{13,5}{3} \cong 3 \text{ см}^{-1}$. Этот вывод прекрасно согласуется с опытом. В комбинационном спектре CCl_4 наблюдается три компоненты полносимметричной частоты: 455,1 ($\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$), 458,4 ($\text{CCl}_3^{35}\text{Cl}^{37}$) и 461,5 (CCl_4^{35})¹).

Рассмотрим общий характер ожидаемого расщепления всех остальных частот. Для полносимметричной частоты число компонент равно пяти. Для вырожденных колебаний оно сильно возрастает, так как в молекулах, содержащих атомы Cl^{35} и атомы Cl^{37} , нарушается тетраэдрическая симметрия и вырождение снимается. С другой стороны, расстояние между крайними компонентами сильно уменьшается. Вследствие этого они сливаются в одну широкую полосу. При высокой разрешающей силе спектрального прибора можно иногда обнаружить некоторую структуру. Ландсет¹) получил две компоненты у дважды вырожденной частоты 217 ($\Delta\nu = 2,2 \text{ см}^{-1}$) и у трижды вырожденной частоты 313 ($\Delta\nu = 3 \text{ см}^{-1}$).

Чтобы получить некоторые дополнительные общие выводы о характере изотопического смещения частот колебаний, рассмотрим вековое уравнение молекулы CH_3Cl . В отличие от CCl_4 в этом соединении имеется только две изотопические молекулы $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$ и $\text{CH}_3\text{Cl}^{37}$ ²). Кроме того, они отличаются друг от друга значительно меньше, чем, например, молекулы CCl_4^{35} и CCl_4^{37} . Во втором случае различны все четыре атома хлора, в первом — только один. Чтобы сделать все рассуждения более наглядными, выпишем в общем виде только те элементы вековых уравнений, которые изменяются при переходе от одной молекулы к другой. Во всех остальных клетках дадим их численные значения (см. табл. 42).

Числа, приведённые в правом нижнем углу каждой клетки, характеризуют изменение полного коэффициента взаимодействия при переходе от молекулы $\text{CH}_3\text{Cl}^{35}$ к молекуле $\text{CH}_3\text{Cl}^{37}$. Так как резонансные взаимодействия отсутствуют, то разность частот изотопов легко подсчитать во втором приближении (значения ν^2 и ν взяты из таблиц 43 и 44).

Симметричные колебания

$$\begin{aligned} \nu_{\text{Cl}^{37}}^2 &= \nu_{\text{Cl}^{35}}^2 - 0,010 - \frac{0,05 (-0,0008)}{8,86 - 0,48} - \frac{(-0,004) 0,51}{1,89 - 0,48} = \\ &= \nu_{\text{Cl}^{35}}^2 - 0,010 + 0,000005 + 0,0015 = \nu_{\text{Cl}^{35}}^2 - 0,0085; \end{aligned}$$

$$\Delta(\nu^2) = 0,0085 \cdot 10^6; \quad \Delta\nu = 5,8 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_{\text{h}^{37}}^2 = \nu_{\text{h}^{35}}^2 - 0,000005; \quad \Delta(\nu^2) = 0,000005 \cdot 10^6; \quad \Delta\nu = 0,001 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_{\text{b}^{37}}^2 = \nu_{\text{b}^{35}}^2 - 0,0015; \quad \Delta(\nu^2) = 0,0015 \cdot 10^6; \quad \Delta\nu = 0,5 \text{ см}^{-1}.$$

¹) A. Langseth. Zs. f. Phys. 72, 350 (1931).

²) Мы, конечно, отвлекаемся от изотопического эффекта, связанного с заменой атома водорода на атом дейтерия. Как уже неоднократно подчёркивалось, он очень велик.

Вырожденные колебания

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha 37}^2 &= \nu_{\alpha 35}^2 - 0,0010 \frac{0,43 (-0,0005)}{9,38 - 1,08} - \frac{(-0,26) (-0,00006)}{2,07 - 1,08} = \\ &= \nu_{\alpha 35}^2 - 0,0010 + 0,000025 - 0,000015; \end{aligned}$$

$$\Delta(\nu^2) = 0,0010 \cdot 10^6; \Delta \nu = 0,5 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_{\delta 37}^2 = \nu_{\delta 35}^2 - 0,000025; \Delta(\nu^2) = 0,000025 \cdot 10^6; \Delta \nu = 0,004 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_{\alpha 37}^2 = \nu_{\alpha 35}^2 + 0,000015; \Delta \nu^2 = 0,000015 \cdot 10^6; \Delta \nu = 0,008 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, заметным изотопическим смещением обладает только одна полносимметричная частота ν_{Cl} . Этот вывод можно было предвидеть и без каких-либо вычислений. Предположим, что в каком-либо нормальном колебании атом хлора находится в покое или перемещается очень мало. Замена атома Cl^{35} на атом Cl^{37} не изменит или почти не изменит характера нормального колебания и, следовательно, значения частоты. В молекуле CH_3Cl имеется только одно нормальное колебание с более или менее значительным перемещением атома хлора. Таковым является полносимметричное колебание ν_{Cl} , в котором изменяется длина связи $\text{C}-\text{Cl}$, т. е. происходит движение атома Cl относительно группы CH_3 . Если бы оно было полностью характеристичным, т. е. при колебании не происходило бы никаких изменений углов α и δ и связей q_h (что могло бы иметь место при отсутствии взаимодействия координаты q_{Cl} с координатами q_h и $\delta = -\alpha$, т. е. при равенстве нулю недиагональных элементов векового уравнения), то остальные полносимметричные частоты не имели бы никакого изотопического расщепления. На самом деле, характеристичность колебаний ν_{Cl} не строгая. При колебании ν_{Cl} происходит небольшое изменение углов $\delta = -\alpha$ и связи q_h , и обратно, при колебаниях q_h и δ происходит небольшое изменение связи $\text{C}-\text{Cl}$. Соответствующие данные были приведены в таблице 44 для формы колебаний.

Как мы видели, более строгий расчёт полностью подтверждает эти чисто качественные рассуждения. Расщепления частот ν_{Cl} , δ , q_h равны $5,8 \text{ см}^{-1}$, $0,5 \text{ см}^{-1}$, $0,001 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Аналогичные рассуждения легко провести и для вырожденных частот. Среди нормальных колебаний этого типа имеется только одно, в котором атом хлора перемещается сколько-нибудь значительно. Таким колебанием является внешнее деформационное колебание δ , связанное с изменением величины углов $\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$. Однако изменение угла происходит в основном за счёт перемещения более лёгких атомов водорода и смещение атома хлора невелико. Поэтому невелико и изотопическое смещение. Расчёт показывает, что оно равно $0,5 \text{ см}^{-1}$. Для остальных вырожденных колебаний перемещение атома Cl значительно меньше и изотопическое смещение практически не наблюдаемо.

Приведённые выше рассуждения хорошо подтверждаются экспериментальными данными. Изотопическое расщепление получено только для двух интенсивных комбинационных частот. Как и следовало ожидать, заметным расщеплением порядка 6 см^{-1} обладает только полносимметричная частота ν_{Cl} (732 см^{-1})¹⁾. Нильсенам²⁾ удалось наблюдать чрезвычайно малое расщепление полносимметричной частоты $\delta = -\alpha$. Оно равно $\sim 0,8 \text{ см}^{-1}$.

¹⁾ E. F. Barker, E. K. Plyler, J. Chem. Phys. **3**, 367 (1935).

²⁾ A. H. Nielsen, H. H. Nielsen, Phys. Rev. **56**, 274 (1939).

Метилловый спирт ¹⁾

Колебательный спектр молекулы метилового спирта и его дейтеропродуктов исследован многими авторами ²⁾ как в инфракрасном поглощении, так и в комбинационном рассеянии. Интерпретация частот весьма затруднена и лишь Нетеру ³⁾ удалось достигнуть некоторых результатов. Однако и его данные требуют критической проверки и в некоторых случаях подвергаются значительному изменению. Решающим методом является, как и прежде, расчёт частот всех четырёх изотопических молекул (CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , CD_3OD), спектры которых получены экспериментально, с помощью одной и той же совокупности постоянных потенциальной энергии. Правильная совокупность постоянных должна объяснить всё сходство и различия в спектрах разных молекул, отличающихся только значением масс. Этот расчёт облегчается тем, что постоянные потенциальной энергии группы CH_3 , входящей в молекулу метилового спирта, несомненно те же самые, что и в молекуле этана, и число неизвестных постоянных, подлежащих определению, невелико. С другой стороны, имеется много частот различных дейтеропродуктов, что позволяет определить постоянные с высокой точностью.

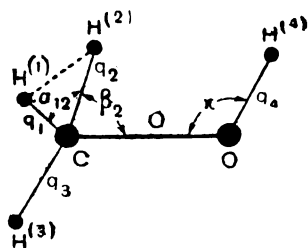


Рис. 137. Координаты молекулы CH_3OH .

На рис. 137 приведены обозначения естественных координат: изменений равновесных длин связей и валентных углов. Форма молекулы известна из стереохимии. Длины связей $s(\text{C}-\text{O})=1,43 \text{ \AA}$; $s(\text{C}-\text{H})=1,09$; $s(\text{O}-\text{H})=0,97 \text{ \AA}$. Величина угла $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ точно не известна, но данные рентгеновского анализа показывают, что он близок к тетраэдрическому. Во всех дальнейших расчётах выбрано именно это значение угла, как наиболее достоверное и наиболее удобное для вычислений. Как показали ориентировочные расчёты, такое предположение не может внести больших погрешностей в конечные результаты так как вариация угла $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ до 2% ($107-111^\circ$) не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям величины кинематических коэффициентов и, следовательно, векового уравнения. При расчётах частот мы пренебрегали координатой, характеризующей свободное или заторможенное вращение. В работе Степанова приведены некоторые вычисления, показывающие допустимость подобного предположения.

Потенциальная энергия имеет вид:

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} K_q \sum q_i^2 + \frac{1}{2} K_Q Q^2 + \frac{1}{2} K_q' q_i^2 + \frac{1}{2} K_\alpha \sum \alpha_{ik}^2 + \frac{1}{2} K_\beta \sum \beta_i^2 + \\
 & + \frac{1}{2} K_x x^2 + h_\alpha \sum q_i q_j + h_Q Q \sum q_i Q + a_\alpha \sum q_i \alpha_{ik} + a_\beta \sum q_i \beta_i + A_\beta \sum Q \beta_i + \\
 & + A_x \cdot Q x + a_x q_i x + l_\alpha \sum \alpha_{ik} \alpha_{ij} + l_\beta \sum \alpha_{ik} \beta_i + m x \beta_1 + n x (\beta_2 + \beta_3). \quad (11.5)
 \end{aligned}$$

Большинство постоянных известно из расчёта этана, остальные определены непосредственно из спектров метилового спирта и его дейтеропродуктов. Метод вычисления такой же, как при расчёте постоянных галоидо-

1) Б. И. Степанов, ЖФХ **19**, 497 (1945).

2) См. подробный список литературы в книге Герцберга, Вращательные и колебательные спектры многоатомных молекул. И. Л. 1948.

3) Н. D. Hoether, J. Chem. Phys. **10**, 693 (1942).

метанов. В результате расчётов получены следующие значения постоянных (в 10^6 см^{-2}):

$K_\alpha = 0,71$	$K_q = 7,9$
$a_\alpha = 0,35$	$K_Q = 8,0$
$h_{hQ} = 0$	$K_\beta = 1,06$
$h_\alpha = 0,05$	$K_{q'} = 12,65$
$l_\alpha = -0,035$	$K_x = 1,15$
$l_{\alpha\beta} = -0,035$	$a_\beta = 0,35$
$m = 0,12$	$A_\beta = 0,53$
$n = -0,02$	$A_x = 0,40$
	$a_x = 0,50$

Точность постоянных K_q , K_Q , $K_{q'}$ — несколько десятых, точность всех остальных постоянных примерно $(0,05-0,08) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Все постоянные близки к соответствующим постоянным в спектре этана, кроме $K_{q'}$, K_Q , K_x , которые значительно возрастают. Это связано с заменой атома углерода на атом кислорода.

Вековые уравнения 12-го порядка, полученные обычными методами, распадаются при использовании симметрии относительно плоскости ОСН⁽⁴⁾ на уравнения девятого порядка для симметричных и уравнения третьего порядка для антисимметричных колебаний (табл. 49).

Решения этих уравнений можно получить методом последовательной диагонализации. Однако предварительно целесообразно использовать приближённую симметрию группы СН₃. Если отвлечься от наличия связи О—Н, то молекула СН₃ОН имеет ось симметрии третьего порядка, проходящую через связь С—О. Использование этой симметрии приводит к сильному упрощению векового уравнения. В реальной молекуле СН₃ОН оси третьего порядка не существует, но тем не менее искажающее влияние связи О—Н сравнительно мало и введение координат симметрии, соответствующих оси третьего порядка, сильно упростит вид уравнений. Формулы перехода от первоначальной системы естественных координат к координатам $q_{A'}^A$, $q_{A'}^E$, $q_{A''}^E$ приближённой симметрии будут:

$$\left. \begin{aligned} q_{A'}^A &= \frac{1}{\sqrt{3}}(q_1 + q_2 + q_3), \\ q_{A'}^E &= \sqrt{\frac{2}{3}} q_3 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} q_2 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}} q_1, \\ q_{A''}^E &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_2 - q_1) \end{aligned} \right\} \quad (11.6)$$

и аналогично для углов β и α .

Координата $q_{A'}^A$ обозначает колебание, которое строго симметрично относительно плоскости и приближённо симметрично относительно оси третьего порядка. Координаты $q_{A'}^E$ и $q_{A''}^E$ обозначают колебания, которые были бы вырождены при наличии точной симметрии относительно оси третьего порядка; так как симметрия не строгая, то вырождение нарушается. Частоты колебаний $q_{A'}^E$ и $q_{A''}^E$ могут в зависимости от взаимодействия координаты $q_{A'}^E$ с координатами $q_{ОН}^E$, Q и χ несколько отличаться друг от друга. При этом $q_{A'}^E$ симметрично, а $q_{A''}^E$ антисимметрично относительно плоскости ОСН⁽³⁾.

Дальнейшее упрощение достигается исключением координаты $\beta_{A'}^A = -\alpha_{A'}^A$, вследствие условия

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0.$$

Продолжение

A' симметричные колебания										A'' антисимметричные колебания												
CD ₃ OD										CD ₃ OD												
$q_1=q_2$	q_3	$\beta_1=\beta_2$	β_3	α_{12}	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	Q	q_{OH}	%		$q_1=q_2$	q_3	$\beta_1=\beta_2$	β_3	α_{12}	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	Q	q_{OH}	%				
$q_1=q_2$	4,55	-0,18	0,18	0,05	0,04	0,18	-0,18	0,02	0,03	$q_1=q_2$	4,91	0,13	0,13	$q_1=q_2$	4,91	0,13	0,13	0,03	0,03	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	-0,09	
q_3	-0,37	0,47	0,10	0,13	0,04	0,28	-0,22	-0,03	-0,08	$\beta_1=\beta_2$	-0,76	0,73	0,73	$\beta_1=\beta_2$	-0,76	0,73	0,73	-0,03	-0,03	β_2	0,12	
$\beta_1=\beta_2$	0,01	0,40	0,73	-0,03	-0,20	-0,28	-0,30	0,27	-0,11	β_3	0,84	0,19	0,19	β_3	0,84	0,19	0,19	-0,11	-0,11	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	1,12	
β_3	0,81	-0,39	-0,06	0,77	0,08	-0,40	-0,23	-0,55	0,17	α_{12}	0,017	0	0,017	α_{12}	0,017	0	0,017	0,17	0,17	$q_1=q_2$	-0,09	
α_{12}	-0,82	0,41	-0,58	-0,12	0,89	-0,40	0,23	-0,05	-0,09	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	0,04	0,04	0,04	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	0,04	0,04	0,04	-0,05	-0,05	β_2	0,12	
$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	-0,003	-0,41	-0,40	-0,29	-0,21	0,68	0,30	0,02	0,06	q_{OH}	0,82	0,12	0,12	q_{OH}	0,82	0,12	0,12	0,06	0,06	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	1,12	
Q	-0,42	-0,21	-0,03	-0,03	0,04	0,08	1,11	-0,32	-0,03	z	0,97	0,22	0,22	z	0,97	0,22	0,22	-0,03	-0,03	$q_1=q_2$	-0,09	
q_{OH}	0,017	-0,017	0,03	-0,07	0	0,017	-0,20	7,40	0,22	$q_1=q_2$	0,84	0,19	0,19	$q_1=q_2$	0,84	0,19	0,19	0,22	0,22	β_2	0,12	
z	0,43	-0,43	-0,22	0,19	-0,04	0,04	-0,17	0,82	0,97	β_2	0,76	0,73	0,73	β_2	0,76	0,73	0,73	0,97	0,97	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	1,12	
CD ₃ OH										CD ₃ OH												
$q_1=q_2$	q_3	$\beta_1=\beta_2$	β_3	α_{12}	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	Q	q_{OH}	%		$q_1=q_2$	q_3	$\beta_1=\beta_2$	β_3	α_{12}	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	Q	q_{OH}	%				
$q_1=q_2$	4,55	-0,18	0,18	0,05	0,04	0,18	-0,18	0,02	0,03	$q_1=q_2$	4,91	0,13	0,13	$q_1=q_2$	4,91	0,13	0,13	0,03	0,03	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	-0,09	
q_3	-0,37	0,47	0,10	0,13	0,04	0,28	-0,22	-0,03	-0,08	$\beta_1=\beta_2$	-0,76	0,73	0,73	$\beta_1=\beta_2$	-0,76	0,73	0,73	-0,03	-0,03	β_2	0,12	
$\beta_1=\beta_2$	0,01	0,40	0,73	-0,03	-0,20	-0,28	-0,30	0,27	-0,11	β_3	0,84	0,19	0,19	β_3	0,84	0,19	0,19	-0,11	-0,11	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	1,12	
β_3	0,81	-0,39	-0,06	0,77	0,08	-0,40	-0,23	-0,55	0,17	α_{12}	0,017	0	0,017	α_{12}	0,017	0	0,017	0,17	0,17	$q_1=q_2$	-0,09	
α_{12}	-0,82	0,41	-0,58	-0,12	0,89	-0,40	0,23	-0,05	-0,09	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	0,04	0,04	0,04	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	0,04	0,04	0,04	-0,05	-0,05	β_2	0,12	
$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	-0,003	-0,41	-0,40	-0,29	-0,21	0,68	0,30	0,02	0,06	q_{OH}	0,82	0,12	0,12	q_{OH}	0,82	0,12	0,12	0,06	0,06	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	1,12	
Q	-0,42	-0,21	-0,03	-0,03	0,04	0,08	1,11	-0,32	-0,03	z	0,97	0,22	0,22	z	0,97	0,22	0,22	-0,03	-0,03	$q_1=q_2$	-0,09	
q_{OH}	0,017	-0,017	0,03	-0,07	0	0,017	-0,20	7,40	0,22	$q_1=q_2$	0,84	0,19	0,19	$q_1=q_2$	0,84	0,19	0,19	0,22	0,22	β_2	0,12	
z	0,43	-0,43	-0,22	0,19	-0,04	0,04	-0,17	0,82	0,97	β_2	0,76	0,73	0,73	β_2	0,76	0,73	0,73	0,97	0,97	$\alpha_{13}=\alpha_{23}$	1,12	

В таблице 50 приведены результаты решения вековых уравнений таблицы 49, сравнение вычисленных и наблюдаемых значений частот и интерпретация всего спектра. Внизу таблицы приведены частоты, несомненно не принадлежащие исследуемым молекулам.

Таблица 50

Интерпретация колебательных спектров молекул метилового спирта и его дейтеропроизводных

Симметрия	Координаты	CH ₃ OH			CH ₃ OD			CD ₃ OD		CD ₃ OH	
		ν _{выч}	ν _{набл}		ν _{выч}	ν _{набл}		ν _{выч}	ν _{набл} инфра- красные	ν _{выч}	ν _{набл} инфра- красные
			комбина- ционные	инфра- красные		комбина- ционные	инфра- красные				
A'	q _{OH}	3675	3672	3683	2722		2720	2722	2725	3675	3580
A'	q _{A'} ^A	2868	2839	2845	2868	2836	2850	2093	2081	2093	2094
A'	q _{A'} ^E	2943	2914 2948	2978	2943	2918 2947	2965	2209	2227	2209	2232
A''	q _{A''} ^E	2941	2982		2941	2986	—	2211		2211	
A'	α _{A'} ^E	1489		1477	1484		1480	1121	1121	1075	1080
A''	α _{A''} ^E	1472	1464	1455	1472	1464	1459	1073	1075	1073	1055
A'	α _{A'} ^A = -β _{A'} ^A	1432		1430	1432		1427	1175		1175	—
A'	χ	1323	1370	1340	887		869	1030	1045	1313	1289
A''	β _{A''} ^E	1095	1104		1095			899		899	
A'	Q	1047	1029	1034	1047	1034	1040	975	987	975	990
A'	β _{A'} ^E	1037		1034	1140	1153		798	775	844	860
Посторонние частоты			1153	1209 1240-60		1226	1207 1232				1123

Совпадение вычисленных и наблюдаемых значений очень хорошее. Средняя погрешность составляет всего 20—30 см⁻¹. Интересно отметить резкое изменение частоты колебания угла С—О—Н (χ) во всех четырёх молекулах (1340, 869, 1045, 1289). Оно объясняется резонансным взаимодействием координат χ и β_{A'}^E. Вследствие этого и частоты β_{A'}^E, также не обладают никакими закономерностями (1034, 1153, 775, 860). Это объясняет ошибки в интерпретации, допущенные Нетером. Расчёт учитывает все эти взаимодействия, и вычисленные частоты полностью передают все аномалии в спектрах.

Легко объяснить также появление лишних линий в области частот 2900 см⁻¹ по сравнению с числом связей С—Н. Они возникают вследствие взаимодействия с обертонами частот α¹). Поэтому в этой области не следует

1) О резонансном взаимодействии см. главу 16.

ожидать хорошего совпадения вычисленных и наблюденных значений частот. Постоянная K_q , найденная без учёта этого резонанса, также не может быть верной и лишь приблизительно передаёт характер сил, действующих при отклонении атомов связи C—H от положения равновесия.

Меркаптан ¹⁾

Молекула меркаптана CH₃SH имеет структуру, совершенно подобную молекуле метилового спирта (рис. 137). Различие заключается в расстояниях между атомами [$s(O—H) = 0,97 \text{ \AA}$; $s(S—H) = 1,35 \text{ \AA}$; $s(C—O) = 1,43 \text{ \AA}$; $s(C—S) = 1,82 \text{ \AA}$] и замене атома кислорода более тяжёлым атомом серы. Увеличение равновесных расстояний для связей S—H и S—O вызвано значительным увеличением электронной оболочки. Это увеличение электронного облака должно привести и к значительному изменению постоянных потенциальной энергии.

Вычисление постоянных в случае меркаптана значительно сложнее, чем в случае метилового спирта, так как экспериментально исследована только молекула CH₃SH и не изучены её дейтеропроизводные. В спектре наблюдается десять частот (см. табл. 51),

а число искомых постоянных равно семи. Однако в данном случае имеются и преимущества. Так как квазиупругие постоянные для связей, содержащих атом, значительно меньше, а масса колеблющегося ядра значительно больше, то взаимодействие связей S—H, S—C и угла C—S—H с другими координатами (группы CH₃) и между собой сильно уменьшается. Колебания становятся характеристичными. Это делает более надёжным определение квазиупругих постоянных, но мешает вычислению постоянных взаимодействия. Вариация последних мало отражается на значениях частот и точность полученных значений невелика. Все эти общие рассуждения получают подтверждение и при конкретном расчёте.

Метод определения постоянных совершенно аналогичен предыдущим случаям. Расчёт частот проводился с использованием приближённой симметрии группы CH₃. Наилучшее совпадение вычисленных и наблюденных частот получено при следующих значениях постоянных (в 10⁶ см⁻²): $K_q = 8,1$:

Таблица 51

Спектр молекулы CH₃SH

$\nu_{\text{набл}}$		$\nu_{\text{выч}}$	Интерпретация
инфракрасные	комбинационные		
3000	2999	2984	$q_{A'}^E$
		2980	$q_{A''}^E$
2870	2870	2898	$q_{A'}^A$
2597	2572	2595	$A' q_{SH}$
1475		1461	$\alpha_{A'}^E$
1430	1438	1430	$\alpha_{A''}^E$
1335	1319	1329	$\beta_{A'}^A = -\alpha_{A'}^A$
1050	1055	1023	$\beta_{A''}^E$
957	—	969	$\beta_{A'}^E$
803	805	802	$A' \kappa(C—S—H)$
704	702	703	$A' Q(C—S)$

¹⁾ С. И. Рыскина, ЖФХ, 22, 420, 1948.

$K_\alpha = 0,71$; $h_{hh} = 0,05$; $a_\alpha = 0,35$; $a_\beta = 0,35$; $l_\alpha = -0,035$; $l_{\alpha\beta} = -0,035$; $K_{q_{SH}} = 6,5$; $K_{Q_{SC}} = 5,0$; $K_\beta = 0,91$; $K_x = 1,05$; $A_\beta = 0,40$; $A_x = 0,50$; $a_x = 0,50$. Обозначение координат и постоянных то же самое, что и в молекуле CH_3OH . Первые семь постоянных, характеризующие группу CH_3 , взяты из молекулы этана, остальные семь постоянных вычислены непосредственно. В таблице 51 приведено сравнение результатов расчёта и эксперимента^{1, 2)}. Интерпретация частот, сделанная Томпсоном и Скеррет¹⁾, подтвердилась.

Аммиак

Молекула аммиака не является производной углеводородов. Однако мы помещаем её в этом разделе, так как в дальнейшем будет необходимо знать параметры, характеризующие аминогруппу NH_2 , которая входит в состав значительного количества органических соединений. В частности, это необходимо для расчёта частот молекулы CH_3NH_2 . Вычислить постоянные в группе NH_2 из самой молекулы CH_3NH_2 вряд ли возможно и вполне естественно использовать молекулу аммиака. Молекула NH_3 очень проста, имеет всего шесть степеней свободы, высокую симметрию (C_{3v}), и поэтому расчёт частот такой молекулы сравнительно несложен. Эту задачу можно решить и в декартовых координатах, что неоднократно и было проделано. Наиболее точные значения постоянных были получены Мижоттом и Баркером³⁾. В естественных координатах такой расчёт особенно прост. Для наших будущих целей требуется знать постоянные потенциальной энергии именно в этой системе координат. Можно определить их, сравнивая координатную систему Мижотта и Баркера с естественными координатами. Однако значительно проще определить постоянные совершенно независимо. Это требуется ещё и потому, что нам необходимо получить систему постоянных, вычисленную при всех тех условиях, которые были приняты раньше и, в частности, используя значение спектроскопической массы атома водорода, что не было сделано в цитированной работе.

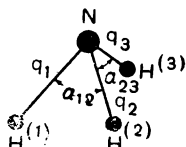


Рис. 138. Схема молекулы NH_3 .

Как известно, молекула NH_3 (так же как ND_3) имеет пирамидальную структуру (рис. 138). Длина связи составляет $1,01 \text{ \AA}$, угол примерно 108° . Тем не менее мы будем считать, что угол чисто тетраэдрический. Это сильно упрощает все расчёты и не вносит сколь угодно заметных ошибок, так как кинематические коэффициенты меняются при этом совершенно незначительно. Некоторая небольшая ошибка в кинематических коэффициентах приведёт к тому, что зна-

¹⁾ H. W. Thompson, N. P. Skerett, Tr. Far. Soc. **36**, 812 (1940).

²⁾ D. Williams, Phys. Rev. **54**, 504 (1938); S. Venkatesaren, Phys. Mag. **15**, 263 (1933).

³⁾ M. V. Miggotte a. E. F. Barker, Phys. Rev. **50**, 418 (1936).

чения постоянных потенциальной энергии также будут немного отклоняться от истинных значений. Расчёт показывает, что эта ошибка лежит в пределах точности постоянных. Если бы этого и не было, то мы вполне могли бы удовлетвориться полученным значением постоянных при всех расчётах частот более сложных молекул, так как ошибки в кинематических и динамических коэффициентах всегда будут компенсировать друг друга.

Молекула аммиака представляет собой особо простой пример, хорошо иллюстрирующий сущность методики расчёта постоянных

Таблица 52

Кинематические и динамические коэффициенты молекул NH_3 и ND_3

а) Кинематические коэффициенты

	q_1	q_2	q_3	α_{12}	α_{23}	α_{13}
q_1	1,078 0,589	-0,024	-0,024	-0,080	0,072	-0,080
q_2	-0,024	1,078 0,589	-0,024	-0,080	-0,080	0,072
q_3	-0,024	-0,024	1,078 0,589	0,072	-0,080	-0,080
α_{12}	-0,080	-0,080	0,072	2,570 1,431	-0,512 -0,255	-0,512 -0,255
α_{23}	0,072	-0,080	-0,080	-0,512 -0,255	2,570 1,431	-0,512 -0,255
α_{13}	-0,080	0,072	-0,080	-0,512 -0,255	-0,512 -0,255	2,570 1,431

б) Динамические коэффициенты

	q_1	q_2	q_3	α_{12}	α_{23}	α_{13}
q_1	L	l	l	t	0	t
q_2	l	L	l	t	t	0
q_3	l	l	L	0	t	t
α_{12}	t	t	0	M	m	m
α_{23}	0	t	t	m	M	m
α_{13}	t	0	t	m	m	M

и поэтому все вычисления приводятся несколько более подробно. В таблице 52 даны численные значения кинематических коэффициентов и матрицы динамических коэффициентов в буквенной форме. Постоянные второй матрицы являются искомыми. Они тождественны для молекул NH_3 и ND_3 . В матрице кинематических коэффициентов приведены два значения. Верхнее относится к молекуле NH_3 , нижнее — к молекуле ND_3 . Там, где приведено только одно число, кинематических коэффициентов обеих молекул одинаковы. Вычисление кинематических коэффициентов проводилось, как и всегда, с помощью формул главы 7. Хотя в молекуле NH_3 нет связей CH , характеризующих органические молекулы, все коэффициенты вычислены при условии, что координаты α обозначают изменение дуг, с радиусом длины связи C—H ($1,09 \text{ \AA}$). Это сделано, чтобы получить систему постоянных в тех же единицах, как и во всех органических молекулах. Введение одинакового масштаба обуславливает допустимость их совместного применения.

Вековые уравнения молекул NH_3 и ND_3 легко получить перемножением двух матриц таблицы 52. Для упрощения уравнения шестого порядка следует учесть симметрию молекулы. При симметрии C_{3v} молекула имеет симметричные и вырожденные колебания. Для первых удовлетворяется условие $q_1 = q_2 = q_3 = q; \alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = \alpha$, для вторых — $q_1 = 0; q_2 = -q_3 = q; \alpha_{23} = 0; \alpha_{13} = -\alpha_{12} = \alpha$. Из двух вырожденных колебаний мы используем только одно, так как второе отличается только формой колебаний, но обладает тем же самым значением частоты. В результате получаем вековые уравнения, приведённые в таблице 53. Все четыре уравнения второго порядка содержат пять неизвестных постоянных. Решением этих уравнений является восемь значений ν^2 , которые надлежит взять из эксперимента. К сожалению, в спектре молекулы NH_3 наблюдается лишь три частоты (NH_3 : симметричные 3336 и 950, вырожденная 1630; ND_3 : симметричные 2420 и 748, вырожденные 1191 и 2556). Четвёртая вырожденная частота, характеризующая изменение связи N—H , не наблюдается ни в комбинационном, ни в инфракрасном спектрах. Таким образом, для определения пяти постоянных имеется всего семь частот. Этого вполне достаточно, хотя точность постоянных и не будет очень высока. Точность определения постоянных в случае молекулы метана была выше. Проверкой постоянных, определённых из аммиака, может служить вычисление двух частот, известных в спектрах ND_2H и NH_2D .

Определение постоянных из вековых уравнений таблицы 53 можно провести различными методами. Лучше всего использовать метод последовательных приближений. Предполагая, что постоянные имеют некоторое определённое значение, необходимо вычислить значения частот и сравнить с экспериментом. Естественно, получится очень большая ошибка. Затем ставится вопрос — как надо изменить ту или иную постоянную, чтобы расхождение было наименьшим.

Таблица 53

Вековые уравнения молекул NH₃ и ND₃

NH ₃ (симметричные колебания)		
q	$1,029L + 2,059l - 0,174t - \nu^2$	$1,083t - 0,088M - 0,176m$
α	$-0,088L - 0,175l + 3,094t$	$-0,175t + 1,547M + 3,094m - \nu^2$
NH ₃ (вырожденные колебания)		
q	$1,102(L-l) - 0,152t - \nu^2$	$1,102t - 0,152(M-m)$
α	$-0,152(L-l) + 3,082t$	$-0,152t + 3,082(M-m) - \nu^2$
ND ₃ (симметричные колебания)		
q	$0,541L + 1,082l - 0,175t - \nu^2$	$1,082t - 0,088M - 0,075m$
α	$-0,088L - 0,172l + 1,851t$	$-0,175t + 0,921M + 1,851m - \nu^2$
ND ₃ (вырожденные колебания)		
q	$0,614(L-l) - 0,152t - \nu^2$	$0,614t - 0,152(M-m)$
α	$-0,152(L-l) + 1,676t$	$-0,152t + 1,677(M-m) - \nu^2$

Таблица 54

Вековые уравнения молекул NH₃ и ND₃ и сравнение результатов их решения с экспериментальными данными (в 10⁶ см⁻²)

Симметричные		Вырожденные							
NH ₃	q	$11,069 - \nu^2$	$0,376$	q	$11,696 - \nu^2$	$0,311$	q	$11,696 - \nu^2$	$0,311$
	α	$0,285$	$0,932 - \nu^2$	α	$-0,384$	$2,584 - \nu^2$	α	$-0,384$	$2,584 - \nu^2$
ND ₃	q	$5,787 - \nu^2$	$0,376$	q	$6,487 - \nu^2$	$0,115$	q	$6,487 - \nu^2$	$0,115$
	α	$-0,208$	$0,526 - \nu^2$	α	$-0,945$	$1,378 - \nu^2$	α	$-0,945$	$1,378 - \nu^2$
		NH ₃		ND ₃					
Симметрия	Координаты	$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$				
Симметр.	q	3336	3329	2420	2403				
»	α	950	960	748	735				
Вырожд.	q	—	3478	2556	2546				
»	α	1630	1613	1191	1183				

В результате ряда последовательных операций получены следующие значения постоянных: $L = 10,72$; $l = 0,05$; $t \cong 0,4$; $M = 0,79$; $m = -0,07$. Вариации этих значений уже не приводят к улучшению совпадения вычисленных и экспериментальных значений, а скорее ухудшают их. В таблице 54 приведены окончательные результаты: вековые уравнения в численном виде и результат их решения. Погрешность вычисления весьма мала и максимальное отклонение составляет 17 см^{-1} .

Интересно отметить, что значения постоянных, характеризующих силовые взаимодействия связей и углов Н—Н—Н, очень близки к соответствующим постоянным связей С—Н и Н—С—Н. Постоянная $l = h$, постоянная $t = 0,4$ близка с постоянной $a = 0,35$; постоянная $M = 0,79$ близка с постоянной $K_a = 0,71$. Постоянные взаимодействия $m = -0,07$ и $l = -0,035$ в обоих случаях отрицательны и одинаковы по порядку величины. Сильное различие наблюдается только у квазиупругих постоянных, характеризующих изменение длин связей С—Н и Н—Н ($K_a = 8,34$; $L = 10,72$). Такое подобие постоянных говорит о значительном сходстве связей, о наличии общих свойств в строении электронного облака.

В заключение параграфа приведём значения частот, вычисленных для молекулы NHD_2 (симметричные: $\nu = 808, 1229, 2449, 3400$; антисимметричные: $\nu = 1453, 2544$) и для молекулы NH_2D (симметричные: $\nu = 890, 1592, 2496, 3357$; антисимметричные: $\nu = 1257, 3417$). Из них наблюдается только по одной частоте ($\text{NHD}_2: \nu = 813$; $\text{NH}_2\text{D}: \nu = 886$), причём значения частот очень хорошо совпадают с расчётом. Эти числа можно рассматривать как теоретическое предсказание неизвестного спектра, определённого с очень высокой степенью достоверности ($\Delta\nu \cong 20 \text{ см}^{-1}$).

Туннельный эффект в молекуле аммиака

Существенной особенностью колебательного спектра молекулы аммиака является расщепление полносимметричных частот. Частота q расщепляется сравнительно немного. Вместо одной частоты в инфракрасном спектре наблюдаются две частоты: $3335,9$ и $3337,5 \text{ см}^{-1}$. В комбинационном спектре они сливаются в одну. Расщепление частоты α во много раз больше. В инфракрасном спектре наблюдаются частоты $931,58$ и $968,08$, в спектре рассеяния¹⁾ — $934,0$ и $964,3 \text{ см}^{-1}$). В предыдущих расчётах мы использовали их среднее значение. Это расщепление обусловлено так называемым туннельным эффектом и связано существенным образом с ангармоничностью, т. е. с отступлением потенциальной функции от квадратичной формы. Если бы потенциальная функция, определяющая колебания ядер, имела вид строго квадратичной функции

$$V = \sum K_{ij} q_i q_j, \quad (11.7)$$

¹⁾ D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. 12, 175 (1940).

то подобное явление не могло бы существовать. В действительности потенциальная энергия определяется не только квадратичными членами, но и членами более высоких степеней. В главе 16 будет приведен весьма подробный анализ явлений, связанных с ангармоничностью.

Здесь же мы ограничимся качественными соображениями, позволяющими объяснить расщепление симметричных частот молекулы аммиака. Это рационально провести именно в настоящем разделе, так как за исключением молекул NH_3 и ND_3 туннельный эффект нигде не наблюдался ¹⁾.

Как уже было упомянуто, молекула аммиака имеет форму симметричной пирамиды (рис. 138). В зависимости от положения атома N

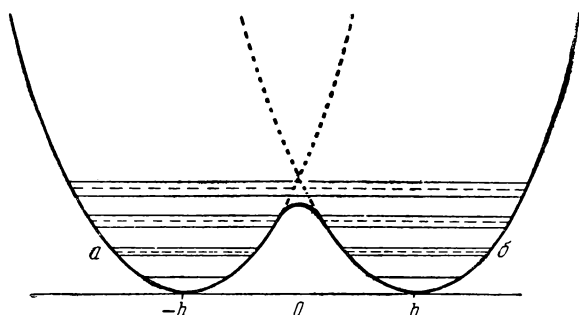


Рис. 139. Потенциальная энергия NH_3 как функция высоты пирамиды.

с одной или с другой стороны от плоскости, образуемой атомами H, возможны две совершенно эквивалентные формы. Предположим, что атом азота находится над плоскостью H_3 и совершает гармонические колебания только вдоль оси молекулы, т. е. обладает только одной степенью свободы. На рис. 139 приведена кривая *a* потенциальной энергии, определяющая колебания около положения равновесия. Если бы атом азота находился под плоскостью H_3 , то колебания происходили бы вокруг нового положения равновесия в потенциальном поле кривой *b*. Кривые *a* и *b* смещены друг относительно друга на расстояние $2h$, где h — высота пирамиды. Ничем другим они не отличаются. Каждой потенциальной функции соответствует своя система энергетических уровней и, следовательно, частот колебаний. Однако в силу полного тождества кривых значения энергии и частот одинаковы и их нельзя отличить друг от друга. Исследуя спектр, мы не можем установить, в каком положении находится атом азота. Каждому значению энергии соответствует два возможных состояния; оно является двукратно вырожденным.

¹⁾ Цумвальд и Жигер [J. Chem. Phys. 9, 458 (1941)] предположили, что подобный эффект имеет место и в молекуле H_2O_2 . Однако их вывод вряд ли правилен.

Потенциальные функции a и b являются лишь первым приближением к истинной потенциальной функции молекулы и пригодны для малых колебаний около положения равновесия, т. е. вблизи минимума потенциальных кривых. Для больших колебаний необходимо построить новую функцию. Если энергия колебаний достаточно велика, то их амплитуда может быть больше, чем высота пирамиды, т. е. атом азота может проникать через плоскость атомов водорода. Такому колебанию соответствует единая потенциальная функция, имеющая два минимума по обе стороны от плоскости H_3 , разделённые друг от друга некоторым барьером. Сплошная линия рис. 139 показывает примерный ход такой потенциальной кривой. Если энергия данного колебания значительно ниже высоты барьера, то в первом приближении потенциальная функция мало отличается от просто квадратичной функции. Именно поэтому её можно использовать при расчёте частот. Учёт более высоких членов в разложении потенциальной функции в ряд даёт соответствующие поправки. Квантовомеханическое исследование показывает (см. гл. 16), что при более точном решении необходимо учесть резонансное взаимодействие двух вырожденных состояний. Матричный элемент такого взаимодействия равен

$$H_{vv} = \int \psi_v^* |V - V_0| \psi_v d\tau, \quad (11.8)$$

где ψ_v — собственные функции уровня v , а $V - V_0$ — возмущающая функция, численно равная разности точной и приближённой потенциальных функций. Если значение H_{vv} достаточно велико, то вырождение уровней будет снято, т. е. вместо одного уровня мы будем иметь два, энергия которых равна

$$\begin{aligned} E_{v_1} &= E_v - H_{vv}, \\ E_{v_2} &= E_v + H_{vv}. \end{aligned} \quad (11.9)$$

Так как для высоких уровней отклонение приближённой потенциальной функции от истинной имеет более существенное значение, то очевидно, что H_{vv} увеличивается с возрастанием v (т. е. расщепление обертонов будет значительно выше). Этот вывод подтверждается экспериментально¹⁾.

На рис. 139 пунктирными горизонтальными линиями показаны уровни энергии в нулевом приближении, сплошными линиями — уровни, полученные при учёте взаимодействия. Величина расщепления уровней, численно равная $2H$, зависит для данного значения v от высоты потенциального барьера. Чем выше потенциальной барьер, тем меньше $V - V_0$ и тем меньше расщепление. Если барьер очень велик, то расщепление исчезающе мало и все уровни (а следовательно, и частоты) совпадают друг с другом. Если барьер достаточно мал (именно это

¹⁾ См. ссылку на стр. 410.

имеет место в молекуле NH_3), то расщепление уровней может быть значительным. Таким образом, ввиду отклонения вида потенциальной энергии от её вида для гармонического осциллятора положение энергетических уровней изменяется. Соответственно этому изменяются и собственные функции. Два положения атома азота с одной и с другой стороны плоскости H_3 не являются совершенно независимыми. В процессе колебания атом азота некоторое время находится над атомами водорода, некоторое время под ними. Среднее время, необходимое для прохождения через потенциальный барьер, обратно пропорционально матричному элементу H_{vv} , т. е. расщеплению уровней. Чем больше расщепление, тем больше вероятность найти частицу по разные стороны от потенциального барьера. С этой стороной исследуемого процесса непосредственно связано название — туннельный эффект. В классической механике подобного рода процессы совершенно исключены.

В начале раздела мы предположили, что в процессе колебания атом азота движется только вдоль оси молекулы. Разумеется, это предположение не верно. В симметричных нормальных колебаниях молекулы аммиака изменяется не только высота пирамиды, но и величина её основания, в вырожденных колебаниях, кроме того, нарушается симметрия пирамиды. Расщепления следует ожидать только для тех частот, которые соответствуют нормальным колебаниям с значительным изменением высоты пирамиды, т. е. с движением атома азота вдоль её оси. Если при колебании высота пирамиды не изменяется или изменяется очень мало, то не может произойти никакого расщепления частот.

Произведём простой расчёт, который позволит объяснить, почему разные частоты молекулы аммиака расщепляются по-разному, а также тот факт, что расщепление частот молекулы ND_3 значительно меньше расщепления частот молекулы NH_3 . Зная расстояние между атомом азота и любым из атомов водорода ($r = 1,01 \text{ \AA}$) и угол между связями N—H ($\theta = 108^\circ$), легко вычислить высоту пирамиды по формуле

$$h = r \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\theta}{2}} = 0,38 \text{ \AA}. \quad (11.10)$$

Сторона основания пирамиды выражается формулой

$$l = 2r \sin \frac{\theta}{2} = 1,64 \text{ \AA}. \quad (11.11)$$

Легко определить изменение высоты и основания пирамиды в процессе нормального симметричного колебания ($dr = q, d\theta = \alpha$):

$$dh = \left[\sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right]_0 q - r_0 \left[\frac{\frac{2}{3} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}}{\sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\theta}{2}}} \right]_0 \alpha = 0,37q - 0,87\alpha, \quad (11.12)$$

$$dl = 2 \cdot \sin \frac{\theta}{2} q + r_0 \cos \frac{\theta}{2} \alpha = 1,62q + 0,60\alpha. \quad (11.13)$$

Чтобы вычислить dh и dl , необходимо найти форму нормальных колебаний. Это легко сделать из уравнений, получаемых с помощью данных таблицы 54. В частности, для симметричных колебаний имеем (q и α — ненормированные координаты симметрии)

$$\left. \begin{aligned} (11,069 - \nu^2) q + 0,376\alpha &= 0, \\ 0,285q + (0,932 - \nu^2) \alpha &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (11.14)$$

Подставляя значения частот, можно для каждого колебания определить отношение $\frac{q}{\alpha}$ и затем ввести нормированную нормальную координату. Несложные вычисления (см., например, гл. 10) дают

$$\left. \begin{aligned} \nu_q &= 3336; & q &= 0,58Q_q; & r_{\text{CH}} \cdot \alpha &= 1,09 \cdot \alpha = 0,016Q_q; \\ \nu_\alpha &= 950; & q &= -0,026Q_\alpha; & r_{\text{CH}} \cdot \alpha &= 1,09 \cdot \alpha = 0,71Q_\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (11.15)$$

Подставляя эти значения в (11.12) и (11.13), легко получить выражения dh и dl через координаты Q_α и Q_q :

$$\left. \begin{aligned} \nu_q &= 3336; & dh &= 0,21Q_q, \\ & & dl &= 0,95Q_q; \\ \nu_\alpha &= 950; & dh &= -0,58Q_\alpha, \\ & & dl &= 0,36Q_\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (11.16)$$

Вычислим теперь абсолютные амплитуды изменения нормальных координат Q_q и Q_α (см. конец гл. 8):

$$Q_\alpha = \sqrt{2} Q_{\alpha 0} = \sqrt{2} \frac{4,0}{\sqrt{\nu_\alpha}} = 0,18 \text{ \AA},$$

$$Q_q = \sqrt{2} Q_{q 0} = \sqrt{2} \frac{4,0}{\sqrt{\nu_q}} = 0,10 \text{ \AA}.$$

Подставляя в (11.16), получим величину амплитуды изменения высоты и основания пирамиды в симметричных колебаниях ν_q и ν_α :

$$\left. \begin{aligned} \nu_q: & dh_q = 0,021 \text{ \AA}; & dl_q &= 0,095 \text{ \AA}; & 0,36 < h < 0,40; & 1,54 < l < 1,74; \\ \nu_\alpha: & |dh_\alpha| = 0,12 \text{ \AA}; & dl_\alpha &= 0,07 \text{ \AA}; & 0,26 < h < 0,50; & 1,57 < l < 1,71. \end{aligned} \right\} \quad (11.17)$$

Произведя аналогичные выкладки для молекулы ND_3 , легко получить

$$\left. \begin{aligned} \nu_q &= 2420 \text{ см}^{-1}; & Q_q &= 0,115 \text{ \AA}; & dh_q &= 0,17Q_q = 0,019 \text{ \AA}; \\ \nu_\alpha &= 748 \text{ см}^{-1}; & Q_\alpha &= 0,205 \text{ \AA}; & |dh_\alpha| &= 0,43Q_\alpha = 0,09 \text{ \AA}; \\ & & & & dl_q &= 0,67Q_q = 0,07 \text{ \AA}; \\ & & & & dl_\alpha &= 0,24Q_\alpha = 0,05 \text{ \AA}. \end{aligned} \right\} \quad (11.18)$$

Сравним теперь все полученные результаты. При сравнении мы не будем принимать во внимание изменение величины основания пирамиды l , хотя очевидно, что силы, которые преодолевает атом азота, двигаясь вдоль оси молекулы, зависят не только от величины dh , но и от величины dl . Однако изменение dl в разных случаях разное, и строгое решение задачи весьма

затруднительно. В таблице 55 приведены значения частот, величины dh (т. е. отклонения значений высоты пирамиды от её значения в положении равновесия) и соответствующие расщепления верхнего уровня данной частоты, полученные при анализе экспериментального материала¹⁾.

Таблица 55

Изменение высоты пирамиды и расщепление частот в NH_3

Молекула	ν (в см^{-1})	dh (в Å)	ΔE (в см^{-1})
ND_3	2420	0,019	не обнаружено
NH_3	3336	0,021	0,9
ND_3	748	0,09	3,4
NH_3	950	0,12	35,84

Прежде всего очевидно, что очень малое расщепление частот валентных колебаний 2420 и 3336 см^{-1} объясняется почти полной неизменностью высоты пирамиды. При значениях $dh \sim 0,02 \text{ Å}$ отклонение гармонической потенциальной функции от истинной функции ещё невелико. Здесь же следует отметить, что этим можно объяснить полное отсутствие расщепления вырожденных частот молекул NH_3 и ND_3 . Мы не производили подробных расчётов dh , однако из свойств симметрии очевидно, что при вырожденных колебаниях движение атома азота происходит почти параллельно основанию пирамиды и величина $dh < 0,02 \text{ Å}$. dh особенно велико только для симметричных деформационных колебаний и именно поэтому они имеют особенно большое расщепление. В случае молекулы ND_3 расщепление верхнего уровня составляет 3,4 см . В случае молекулы NH_3 dh увеличивается от 0,09 Å до 0,12 Å , т. е. всего в $1\frac{1}{3}$ раза, а расщепление — более чем в десять раз (35,84 см^{-1}). Таким образом, при увеличении dh ангармоничность потенциальной функции очень быстро возрастает. Подобное возрастание можно проследить и далее, но уже для обертонов. Так, верхний уровень обертона симметричной деформационной частоты NH_3 расщеплён уже на 313 см^{-1} , верхний уровень первого обертона ND_3 — на 70 см^{-1} , второго обертона — на 283 см^{-1} , третьего обертона — на 373 см^{-1} .

Как мы видим, расщепление уровней молекулы ND_3 всегда значительно меньше расщепления уровней молекулы NH_3 . С первого взгляда это наводит на предположение о каком-то особом влиянии массы. Однако туннельный эффект определяется в первую очередь, именно, изменением высоты пирамиды dh в том или ином нормальном колебании. Влияние массы проявляется через частоту колебаний и связанную с ней деформацию молекулы. При прочих равных условиях частоты молекулы ND_3 меньше частот молекулы NH_3 . Меньшим частотам соответствуют меньшие амплитуды колебаний и, следовательно, меньшее влияние туннельного эффекта.

В заключение данного раздела следует упомянуть о возможности непосредственного измерения расщепления нижних уровней молекулы NH_3 с помощью поглощения сантиметровых радиоволн. Хороший обзор этих работ можно найти в статье Гинзбурга²⁾.

¹⁾ См. ссылку на стр. 410.

²⁾ В. Л. Гинзбург, Радиоспектроскопия молекул, УФН 31, 320 (1947).

Метиламин

Перейдём теперь к молекуле метиламина CH_3NH_2 . Её структура приведена на рис. 140. Все углы

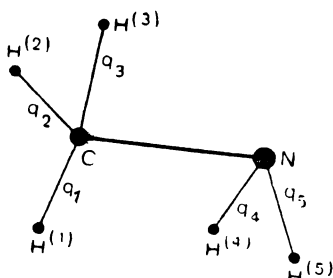


Рис. 140. Координаты молекулы CH_3NH_2 .

$K_{q_1} = 7,8$; $K_{\beta}(\text{H}-\text{C}-\text{N}) = 1,06$;

$A_{\beta}(\text{C}-\text{N}, \text{N}-\text{C}-\text{H}) = A_{\beta'}(\text{C}-\text{N}, \text{C}-\text{N}-\text{H}) = 0,5$; $\alpha_{\beta'}(\text{N}-\text{H}, \text{H}-\text{N}-\text{C}) = 0,5$;

$l_{\beta'}(\text{C}-\text{N}-\text{H}, \text{C}-\text{N}-\text{H}) = -0,05$.

предположены тетраэдрическими. Длина связи $\text{C}-\text{N}$ равна $1,478 \text{ \AA}$. Расчёт этой сложной молекулы, имеющей 11 колебательных степеней свободы, весьма прост. Она содержит хорошо изученные группы CH_3 и NH_2 . Первая из них рассмотрена при изучении метана и этана, вторая—при исследовании аммиака. Таким образом, большинство постоянных потенциальной энергии известно заранее. Определению подлежат лишь те постоянные, которые характеризуют квазиупругие силы и взаимодействия новых элементов. Методика вычисления постоянных обычная, но все вычисления достаточно громоздки.

Приведём окончательные значения постоянных (в 10^6 см^{-2}):

$K_{\beta'}(\text{H}-\text{C}-\text{N}) = 0,90$; $K_Q(\text{C}-\text{N}) = 7,5$;

Таблица 56

Сравнение вычисленных и наблюдаемых значений частот молекулы метиламина

Симметрия	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{набл}}^{\text{рассеяние}}$	$\nu_{\text{набл}}^{\text{инфракрасное}}$	Координата
A'	777	—	783	$\beta_4 = \beta_5 (\text{NH}_2)$
A''	1003	1034	1045	$\beta_4 = -\beta_5 (\text{NH}_2)$
A'	1043		1045	$Q(\text{CN})$
A'	1078	1110	1127	$\beta_1 = -\frac{1}{2}\beta_2 = -\frac{1}{2}\beta_3 (\text{CH}_3)$
A''	1140	1174	—	$\beta_1(0); \beta_2 = -\beta_3 (\text{CH}_3)$
A'	1442	1428	1426	$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = -\alpha_{12} = -\alpha_{13} = -\alpha_{23} (\text{CH}_3)$
A''	1484	1474	1450	$\alpha (\text{CH}_3)$
A'	1485	1474	1460	$\alpha (\text{CH}_3)$
A'	1627	1614	1625	$\alpha (\text{NH}_2)$
A'	2848	2822	2819	$q_1 = q_2 = q_3 (\text{CH}_3)$
A''	2921	2904	2895	$q (\text{CH}_3)$
A'	2921	2964	2968	$q (\text{CH}_3)$
A'	3361	3322	3360	$q (\text{NH}_2)$
		3382		
A''	3414	—	3425	$q (\text{NH}_2)$

Все другие постоянные — прежние. С помощью этой системы постоянных легко рассчитать и интерпретировать весь спектр, наблюдаемый и в рассеянии и в инфракрасном поглощении ¹⁾. В таблице 56 приведены окончательные результаты. Расчёт проводился с использованием в точной симметрии молекулы и приближённой симметрии группы CH_3 подобно тому, как это было сделано для молекулы CH_3OH . В последнем столбце таблицы приведены координаты, изменение которых определяет данное нормальное колебание. Интерпретация, несомненно, однозначная; она в основном совпадает с общеизвестной интерпретацией, но более детально и определённа. Положение частоты C—N (O) примерно такое же, как в этане, метиловом спирте и других аналогичных молекулах. Частоты C—N—H (β_4) ниже, чем частоты N—C—H (β_1), что определяется, конечно, кинематическими коэффициентами, т. е. прежде всего различием масс. С другой стороны, частоты угла H—N—H (α_{45}) выше, чем соответствующие частоты H—C—H (α_{12}). То же относится и к связям C—N . Из таблицы следует, что группа NH_2 обладает вполне характерными частотами (3360, 3425; 1625, 783) отличающимися её в спектре любой органической молекулы.

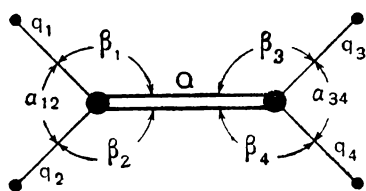
¹⁾ См. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ГИИЛ, 1948.

ГЛАВА 12

ПОСТОЯННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ И СПЕКТР ЭТИЛЕНА

Вековые уравнения

Расчёт частот молекулы C_2H_4 (рис. 141) делался многими авторами. Полученные результаты не были удовлетворительными и он проведён нами вновь. При расчёте частот необходимо ограничиться



плоскими колебаниями. Только такие колебания проявляются в спектре с достаточной интенсивностью. Общее число естественных координат равно 11; из них два угла определяются как функции других углов:

$$\begin{aligned} \beta_1 + \beta_2 + \alpha_{12} &= 0, \\ \beta_3 + \beta_4 + \alpha_{34} &= 0. \end{aligned} \quad (12.1)$$

Рис. 141. Координаты молекулы C_2H_4 .

Для определения постоянных можно использовать спектры дейтерэтиленов. Наиболее хорошо изучены C_2H_4 и C_2D_4 . Спектры остальных неполны и частоты измерены со значительной погрешностью. Ввиду этого целесообразно определить постоянные из частот этилена и дейтерэтилена и затем проверить их на остальных молекулах.

В таблицах 57 и 58 приведены кинематические и динамические коэффициенты молекулы C_2H_4 . Мы предполагаем попрежнему, что динамическое взаимодействие удалённых связей и углов мало и им можно пренебречь.

При расчёте постоянных этана было введено предположение $H=0$. В данном случае для такого предположения нет достаточных оснований. Взаимодействие двойной связи с одиночной может иметь значительную величину.

В таблице 58 сохранены обозначения постоянных, использованных для предельных углеводородов. Это облегчает сравнение потенциального поля молекул, имеющих одиночные и двойные связи. Вековые уравнения легко получить обычными методами, перемножая

Таблица 57

Кинематические коэффициенты этилена

	q_1	q_2	q_3	q_4	Q	β_1	β_2	β_3	β_4	α_{12}	α_{34}
q_1	1,091	-0,045	0	0	-0,045	-0,063	0,143	0,063	-0,063	-0,079	0
q_2	-0,045	1,091	0	0	-0,045	0,143	-0,063	-0,063	0,063	-0,079	0
q_3	0	0	1,091	-0,045	-0,045	0,063	-0,063	-0,063	0,143	0	-0,079
q_4	0	0	-0,045	1,091	-0,045	-0,063	0,063	0,143	-0,063	0	-0,079
Q	-0,045	-0,045	-0,045	-0,045	0,181	-0,079	-0,079	-0,079	-0,079	0,159	0,159
β_1	-0,063	0,143	0,063	-0,063	-0,079	1,322	-0,145	-0,192	0,192	-1,177	0
β_2	0,143	-0,063	-0,063	0,063	-0,079	-0,145	1,322	0,192	-0,192	-1,177	0
β_3	0,063	-0,063	-0,063	0,143	-0,079	-0,192	0,192	+1,323	-0,145	0	-1,177
β_4	-0,063	0,063	0,143	-0,063	-0,079	0,192	-0,192	-0,145	1,322	0	-1,177
α_{12}	-0,079	-0,079	0	0	0,159	-1,177	-1,177	0	0	2,354	0
α_{34}	0	0	-0,079	-0,079	0,159	0	0	-1,177	-1,177	0	2,354

При мечании. Кинематические коэффициенты вычислены при значениях $m_H = 1,088$; $m_D = 2,126$; $S (C-H) = -1,071 \text{ \AA}$; $S (C-C) = 1,353 \text{ \AA}$. Принято, что все углы равны 120° .

Динамические коэффициенты этилена

	q_1	q_2	q_3	q_4	Q	β_1	β_2	β_3	β_4	α_{12}	α_{34}
q_1	K_q	h	0	0	H	a_β	0	0	0	a_α	0
q_2	h	K_q	0	0	H	0	a_β	0	0	a_α	0
q_3	0	0	K_q	h	H	0	0	a_β	0	0	a_α
q_4	0	0	h	K_q	H	0	0	0	a_β	0	a_α
Q	H	H	H	H	K_Q	A_β	A_β	A_β	A_β	0	0
β_1	a_β	0	0	0	A_β	K_β	l	n	m	l_1	0
β_2	0	a_β	0	0	A_β	l	K_β	m	n	l_1	0
β_3	0	0	a_β	0	A_β	n	m	K_β	l	0	l_1
β_4	0	0	0	a_β	A_β	m	n	l	K_β	0	l_1
α_{12}	a_α	a_α	0	0	0	l_1	l_1	0	0	K_α	0
α_{34}	0	0	a_α	a_α	0	0	0	l_1	l_1	0	K_α

таблицы 57 и 58 и используя затем симметрию молекулы и условия (12.1). Они имеют вид:

а) A_1 . Уравнения для полносимметрических колебаний ($q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q$; $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta$; $\alpha_{12} = \alpha_{34} = \alpha$; $\alpha = -2\beta$):

$$\begin{array}{l}
 q \left| \begin{array}{l} 1,045(K_q + h) - 0,045 \cdot 4H - 0,080(2a_\alpha - a_\beta) - \nu^2 \\ -0,181(K_q + h) + 0,181 \cdot 4H + 0,320(2a_\alpha - a_\beta) \\ -0,160(K_q + h) + 0,160 \cdot 4H + 2,354(2a_\alpha - a_\beta) \end{array} \right. \\
 Q \left| \begin{array}{l} 1,045H - 0,045K_Q + 0,080A_\beta \\ -0,181H + 0,181K_Q - 0,320A_\beta \\ 0,160H + 0,160K_Q - 2,354A_\beta \end{array} \right. \\
 \alpha - 2\beta \left| \begin{array}{l} 1,045\left(a_\alpha - \frac{a_\beta}{2}\right) + 0,045 \cdot 2A_\beta - 0,080x \\ -0,181\left(a_\alpha - \frac{a_\beta}{2}\right) - 0,181 \cdot 2A_\beta + 0,320x \\ -0,160\left(a_\alpha - \frac{a_\beta}{2}\right) - 0,160 \cdot 2A_\beta + 2,354x - \nu^2 \end{array} \right. = 0,
 \end{array}
 \quad (12.2)$$

где

$$x = K_\alpha + \frac{1}{2} K_\beta - 2l_1 + \frac{1}{2} l + \frac{1}{2} n + \frac{1}{2} m. \quad (12.3)$$

б) B_1 . Уравнения для колебаний, симметричных относительно оси С—С и антисимметричных относительно центра симметрии ($q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = q$; $\beta_1 = \beta_2 = -\beta_3 = -\beta_4 = \beta$; $\alpha_{12} = -\alpha_{34}$; $\alpha = -2\beta$):

$$\begin{aligned} \alpha \left\{ \begin{array}{l} q \left\{ \begin{array}{l} 1,045 (K_q + h) - 0,080 (2a_\alpha - a_\beta) - \\ - 0,160 (K_q + h) - 2,354 (2a_\alpha - a_\beta) \end{array} \right. \\ \\ 1,045 \left(a_\alpha - \frac{a_\beta^2}{2} \right) - 0,08 l \\ - 0,160 \left(a_\alpha - \frac{a_\beta^2}{2} \right) + 2,354 \chi - \nu^2 \end{array} \right. = 0, \quad (12.4) \end{aligned}$$

где

$$\chi = K_\alpha + \frac{1}{2} K_\beta - 2l_1 + \frac{1}{2} l - \frac{1}{2} m - \frac{1}{2} n. \quad (12.5)$$

в) B_2 . Уравнения для колебаний, антисимметричных относительно оси С—С и антисимметричных относительно центра симметрии ($q_1 = -q_2 = q_3 = -q_4 = q$; $\beta_1 = -\beta_2 = \beta_3 = -\beta_4$; $\alpha_{12} = \alpha_{23} = 0$):

$$\beta \left\{ \begin{array}{l} q \left\{ \begin{array}{l} 1,136 (K_q - h) - 0,080 a_\beta - \nu^2 \\ - 0,080 (K_q - h) + 1,083 a_\beta \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 1,136 a_\beta - 0,080 \varphi \\ - 0,080 a_\beta + 1,083 \varphi - \nu^2 \end{array} \\ \\ 1,136 (K_q - h) - 0,080 a_\beta - \nu^2 \\ - 0,080 (K_q - h) + 1,083 a_\beta \end{array} \right. = 0, \quad (12.6)$$

где

$$\varphi = K_\beta - l + n - m. \quad (12.7)$$

г) A_2 . Уравнения для колебаний, антисимметричных относительно оси С—С и симметричных относительно центра симметрии ($q_1 = -q_2 = -q_3 = q_4 = q$; $\beta_1 = -\beta_2 = -\beta_3 = \beta_4 = \beta$; $\alpha_{12} = \alpha_{34} = 0$):

$$\beta \left\{ \begin{array}{l} q \left\{ \begin{array}{l} 1,136 (K_q - h) - 0,333 a_\beta - \nu^2 \\ - 0,333 (K_q - h) + 1,851 a_\beta \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} 1,136 a_\beta - 0,333 \psi \\ - 0,333 a_\beta + 1,851 \psi - \nu^2 \end{array} \\ \\ 1,136 (K_q - h) - 0,333 a_\beta - \nu^2 \\ - 0,333 (K_q - h) + 1,851 a_\beta \end{array} \right. = 0, \quad (12.8)$$

где

$$\psi = K_\beta - l - n + m. \quad (12.9)$$

Уравнения для молекулы C_2D_6 совершенно аналогичны и здесь не приводятся.

Вековые уравнения (12.2), (12.4), (12.6) и (12.8) содержат следующие искомые постоянные: $K_q + h$, $K_q - h$, K_q , H , $2a_\alpha - a_\beta$; a_β , A_β , x , χ , φ , ψ .

Общее число постоянных равно 11. Общее число частот молекул C_2H_4 и C_2D_4 равно 18 (табл. 59). Расчёт постоянных вполне

возможен. В случае необходимости можно попытаться получить добавочные уравнения из частот молекул C_2H_3D , $C_2H_2D_2$ и C_2HD_3 .

Таблица 59

Сравнение вычисленных и наблюдаемых частот молекул C_2H_4 и C_2D_4

C_2H_4		C_2D_4		Интерпретация	
$\nu_{набл}$	$\nu_{выч}$	$\nu_{набл}$	$\nu_{выч}$	Симметрия	Основные координаты
995	995	740	724	B_2	β
1055	1053	860	868	A_2	β
1342	1347	981	987	A_1	$\alpha = -2\beta, Q$
1444	1451	1078	1090	B_1	$\alpha = -2\beta$
1623	1618	1515	1511	A_1	Q, β, α
2989,5	3003	2200	2193	B_1	q
3019	3018	2251	2252	A_1	q
3069	3073	2304	2301	A_2	q
3105,5	3109	2345	2340	B_2	q

Определение постоянных

Прежде чем перейти к определению постоянных, необходимо остановиться на интерпретации частот этилена и дейтероэтилена. Этой проблеме было посвящено большое число работ, и большинство из них не привело к удовлетворительным результатам. В задаче данной главы не входит подробный анализ этих попыток. В работе 1942 г. Гэллеуей и Баркер¹⁾ привели очень интересную таблицу, показывающую, что особую трудность доставляет идентификация частот $\beta(A_2)$ и $\beta(B_2)$. В таблице 60 указаны экспериментальные значения частот, относимые к этим колебаниям различными авторами.

Результаты, полученные Гэллеуеем и Баркером, наиболее убедительны. Они привлекли наибольшее количество экспериментальных данных и, в частности, исследовали тонкую структуру полос поглощения. Ввиду этого при расчёте постоянных мы будем пользоваться именно этими результатами. Однако к ним необходимо отнестись критически. Если они содержат принципиальные ошибки в приписке частот, то это должно проявиться при расчёте постоянных. Наоборот, соответствие и непротиворечивость результатов будут дополнительным подтверждением выводов Гэллеуея и Баркера.

¹⁾ W. S. Gallaway, E. F. Barker, J. Chem. Phys. 10, 88 (1942).

Вычисление постоянных проще всего начинать с уравнений (12.6) и (12.8). Они содержат всего четыре постоянные: $K_q - h$, a_β , φ и ψ , определяющие восемь значений частот.

Таблица 60

Различные предположения об экспериментальном значении частот этилена $\beta(A_2)$ и $\beta(B_2)$

Автор	$\beta(A_2)$	$\beta(B_2)$	Автор	$\beta(A_2)$	$\beta(B_2)$
Мекке (1932)	970	1100	Маннебак и		
Теллер и Тенлей (1935)	1160	730	Ферлейзен (1937) . . .	950	950
Боннер (1936)	950	950	Сезерланд и Коун (1939)	1030	1020
Томпсон и			Гэллеуей и		
Линнетт (1937)	1160	950	Баркер (1942)	1055	995

Ориентировочные значения постоянных K_q , φ , ψ легко получить методами второго приближения. Действительно, недиагональные элементы уравнения (12.6) малы и приближённо можно положить (в 10^6 см^{-2})

$$1,136 (K_q - h) - 0,080a_\beta = v^2 = 9,644; \quad (12.10)$$

$$0,080a_\beta + 1,083\varphi = v^2 = 0,99. \quad (12.11)$$

Соответствующие уравнения для молекулы C_2D_4 имеют вид:

$$0,648 (K_q - h) - 0,080a_\beta = 5,499; \quad (12.12)$$

$$- 0,080a_\beta + 0,557\varphi = 0,548. \quad (12.13)$$

Вычитая из (12.10) и (12.11) уравнения (12.12) и (12.13), получим

$$0,488 (K_q - h) = 4,145; \quad 0,504\varphi = 0,442.$$

Отсюда

$$K_q - h = 8,494; \quad \varphi = 0,875.$$

Совершенно аналогично из уравнения (12.8) имеем $K_q - h = 8,422$; $\psi = 0,740$.

Эти значения очень грубы. Однако в методе вариации постоянных необходимо иметь какие-то более или менее верные первоначальные значения. Варьируя $K_q - h$, a_β и φ , мы подставляем их значения в (12.6), решаем соответствующие квадратные уравнения и сравниваем полученные корни с квадратом наблюденных частот. Вариации разных постоянных по-разному влияют на значение корней. Постоянная a_β входит в уравнение с небольшим весом. Поэтому достаточно

Таблица 61
Элементы и решения вековых уравнений (12.8) в численном виде при разных значениях постоянной a_β

$a_\beta = 0,40$		$a_\beta = 0,50$		$a_\beta = 0,55$		$a_\beta = 0,60$		$a_\beta = 0,70$	
$\nu_{\text{ввч}}^2$		$\nu_{\text{ввч}}^2$		$\nu_{\text{ввч}}^2$		$\nu_{\text{ввч}}^2$		$\nu_{\text{ввч}}^2$	
9,680	0,238	9,546	0,851	9,529	0,408	9,513	0,465	9,479	0,579
-2,107	1,070	-1,921	1,037	-1,829	1,028	-1,736	1,003	-1,557	0,970
5,407	0,042	5,374	0,107	5,357	0,140	5,341	0,172	5,307	0,237
-2,309	0,741	-2,174	0,708	-2,107	0,691	-2,040	0,674	-1,906	0,641
		5,386		5,294		5,268		5,208	
		0,762		0,754		0,747		0,740	

положить $a_\beta \cong 0,5$ и варьировать $K_q - h$ и φ . В результате получим $\varphi = 0,95$; $K_q - h = 8,55$. Рассмотрим теперь уравнение (12.8). Постоянная $K_q - h$ уже известна. Вычислению подлежат постоянные ψ и a_β . В отличие от предыдущего постоянная a_β входит в уравнение с очень большим коэффициентом (-0,333), и её изменение отражается на значениях корней. Варьируя a_β и ψ , достигаем наилучшего совпадения вычисленных и наблюдаемых значений частот. Все выкладки довольно громоздки. В качестве примера в таблице 61 приведём вариацию постоянной a_β при окончательных значениях $K_q - h = 8,55$ и $\psi = 0,65$. Наилучшее совпадение с экспериментальными значениями достигается при $a_\beta = 0,55$.

$\nu_{\text{набл}}^2 = 9,419$ и $1,113$ (C_2H_4); $\nu_{\text{набл}}^2 = 5,308$ и $0,740$ (C_2D_2)

В результате полного расчёта имеем (в 10^6 см^{-2}):

$$\begin{aligned}
 K_q - h &= 8,55; \\
 a_\beta &= 0,55; \\
 \varphi &= 0,95; \\
 \psi &= 0,65.
 \end{aligned}$$

Перейдём теперь к уравнению (12.4). Оно определяется постоянными $K_q + h$, $2a_\alpha - a_\beta$, χ . Для их определения могут служить четыре частоты. Применяя тот же самый

метод, получим $K_q \frac{1}{h} = 8,65$; $2a_\alpha - a_\beta = 0,2$; $\chi = 0,90$. Точность определения $2a_\alpha - a_\beta$ весьма мала, так как вариация этой постоянной слабо влияет на значение корней уравнения (12.4).

Наибольшие трудности вызывает расчёт постоянных, содержащихся в уравнении (12.2) для полносимметричных колебаний. Во-первых, это уравнение более высокого порядка, и все выкладки значительно сложнее. Во-вторых, число искомых постоянных увеличивается. Из шести частот C_2H_4 и C_2D_4 необходимо определить H, K_Q, A_β, χ . Применяя метод вариации постоянных, необходимо при каждой совокупности трёх неизвестных варьировать четвёртую. Тем не менее трудности вполне преодолимы. В результате громоздкого расчёта, привести который невозможно, было получено: $H=0,1$; $\chi=0,97$; $K_Q=14,2$; $A_\beta=0,45$.

В таблице 59 сделано сравнение наблюдаемых и вычисленных частот и дана полная интерпретация спектра. В таблице 62 приведены вековые уравнения молекулы C_2H_4 в численном виде, корнями которых являются $\nu_{ввч}$. Уравнения для молекулы C_2D_4 опущены.

Таблица 62

Элементы вековых уравнений молекулы C_2H_4
(в 10^6 см^{-2})

A_1	q	9,005	-0,500	0,067	B_1	q	9,023	0,032
	Q	-1,426	2,408	0,120		$2\beta = -\alpha$	-0,913	2,103
	$2\beta = -\alpha$	-0,858	1,197	2,123				
B_2	q	9,669	0,549	A_2	q	9,529	0,408	
	β	-0,088	0,985		β	-1,829	1,020	

В подавляющем большинстве случаев разность $\nu_{ввч} - \nu_{набл.}$ весьма мала. Средняя погрешность для этилена составляет 5 см^{-1} , для дейтерозтилена — 8 см^{-1} . Частоты дейтерозтилена измерены с меньшей точностью, и увеличение погрешности вполне понятно. Наибольшую погрешность имеет частота β . Если обратиться к работе Гэллеуея и Баркера, то оказывается, что частота 740 экспериментально не наблюдается. Авторы получили значение частоты обертона 1595 см^{-1} и приписали её комбинации частот 740 см^{-1} и 860 см^{-1} . Естественно, что эти значения не могут быть надёжными.

Рассмотрим таблицу 62. Данные этой таблицы позволяют оценить взаимодействия частот друг с другом. Взаимодействие частот q с Q и β относительно невелико; хотя полностью им пренебречь нельзя. Для колебаний A_2 смещение $\Delta\nu^2$ составляет $0,09 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, что

заметно отражается на значении частоты β . Если бы взаимодействие отсутствовало, то частота была бы равна 1010 ($\nu^2 = 1,020$). Истинное значение частоты 1055. Смещение $\Delta\nu$ составляет 45 см^{-1} . Однако особенно велико взаимодействие координат Q и $\beta = -\frac{1}{2} \alpha$. Нулевое значение $\nu_0^2 \left(\beta = -\frac{1}{2} \alpha \right)$ равно $2,123 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Соответствующая частота: $\nu = 1457 \text{ см}^{-1}$. Истинное значение частоты равно 1342 см^{-1} ($\Delta\nu = 113 \text{ см}^{-1}$). Столь же резко изменяется значение частоты Q . В нулевом приближении оно равно $\nu_0 = 1550 \text{ см}^{-1}$. Взаимодействие с частотой q снижает её до 1520 см^{-1} , а взаимодействие с β увеличивает до 1623 см^{-1} , т. е. тоже на 100 см^{-1} . Этот факт имеет очень важное значение для расчётов частот двойных связей. Обычно полагают, что частота 1623 см^{-1} является вполне характеристичной частотой связи С—С. Однако на самом деле в нормальном колебании с частотой 1623 см^{-1} очень сильно изменяются все углы этилена. Это легко показать простым расчётом. Отвлекаясь от влияния связи q , можно (из табл. 62) написать уравнение, связывающее координаты β и Q :

$$1,197 Q + (2,123 - \nu^2) 2\beta = 0. \quad (12.14)$$

Для колебания Q : $\nu_{\text{выч}} = 1618$; $\nu^2 = 2,618$. Из (12.14) следует

$$\frac{2\beta}{Q} = \frac{1,197}{0,495} \approx 2,5.$$

Несмотря на то, что частота 1618 см^{-1} определяет колебание С—С, изменение углов (точнее, дуг углов с радиусом С—Н связи) в 2,5 раза больше. Отсюда следует, что при расчётах частот двойных связей нельзя отвлекаться от влияния всех других элементов молекулы.

Рассмотрим теперь постоянные, полученные в результате расчёта. Выпишем их вновь:

$$\left. \begin{aligned} K_Q &= 14,2; & K_q - h &= 8,55; \\ K_q + h &= 8,65; & H &= 0,1; & a_\beta &= 0,55; & 2a_\alpha - a_\beta &= 0,2; \\ A_\beta &= 0,45; & x &= K_\alpha + \frac{1}{2} K_\beta - 2l_1 + \frac{1}{2} l + \frac{1}{2} m + \frac{1}{2} n &= 0,97; \\ \chi &= K_\alpha + \frac{1}{2} K_\beta - 2l_1 + \frac{1}{2} l - \frac{1}{2} m - \frac{1}{2} n &= 0,90; \\ \varphi &= K_\beta - l - m + n &= 0,95; & \psi &= K_\beta - l + m - n &= 0,65. \end{aligned} \right\} (12.15)$$

Попрежнему все значения приведены в 10^6 см^{-2} .

Эти постоянные вполне определяют спектр этилена. Однако в более сложных молекулах, содержащих двойные связи, постоянные будут встречаться в других комбинациях. Поэтому необходимо от значений (12.15) перейти к первоначальным постоянным таблицы 62, имеющим вполне определённый физический смысл независимо от конкретной

формы и симметрии молекулы этилена. Элементарные операции сложения и вычитания дают:

$$\left. \begin{aligned} K_q &= 8,60; \quad h = 0,05; \quad a_\alpha = 0,37; \quad \chi - \chi = m + n = 0,07; \\ \frac{\psi - \varphi}{2} &= n - m = 0,15; \quad n = 0,11; \quad m = -0,04. \end{aligned} \right\} (12.16)$$

К сожалению, не удаётся отделить друг от друга остальные постоянные

$$\frac{\psi + \varphi}{2} = K_\beta - l = 0,80; \quad \chi + \chi = 2K_\alpha + K_\beta - 4l_1 + l = 1,87. \quad (12.17)$$

Чтобы вычислить постоянные K_β , l , K_α , l_1 , необходимо иметь ещё два уравнения. Принципиально их можно получить, используя спектры других молекул. Рассмотрим, однако, уже полученные результаты. Наибольший интерес представляет значение квазиупругой постоянной двойной связи $K_Q = 14,2$. Она ровно вдвое больше постоянной одиночной связи $K_Q(\text{C}—\text{C}) = 7,0$. Этот результат очень интересен. Электронное облако, образующее двойную связь, создаёт квазиупругие силы, в точности равные сумме сил, образуемых двумя одиночными связями. Далее, квазиупругая постоянная связи $\text{C}—\text{H}$ этилена очень близка к постоянной метана [$K_q(\text{CH}_4) = 8,34$; $K_q(\text{C}_2\text{H}_4) = 8,60$].

То же самое относится к некоторым однотипным постоянным взаимодействиям. Постоянная a_α —взаимодействие угла $\text{H}—\text{C}—\text{H}$ со связью $\text{C}—\text{H}$; в метане $a_\alpha = 0,35$, в этилене $a_\alpha = 0,37$. Более того, взаимодействие двойной связи $\text{C}=\text{C}$ с углом $\text{C}=\text{C}—\text{H}$ одинаково по величине с взаимодействием одиночной связи $\text{C}—\text{C}$ с углом $\text{C}—\text{C}—\text{H}$ ($A_\beta = 0,45$ в этилене; $A_\beta = 0,435$ в этане). Этот результат заранее не очевиден. Постоянная $h = 0,05$ ($\text{C}—\text{H}$, $\text{C}—\text{H}$) также одинакова в обоих случаях.

Иное положение для постоянных m и n , характеризующих взаимодействие углов между собой. В молекуле этилена углы другие, и это определяет различие характера действующих сил. Строго говоря, постоянные взаимодействия углов нельзя и сопоставлять друг с другом, так как они определяют совершенно разные физические величины.

Вернёмся теперь к уравнениям (12.17). Они содержат наиболее важные постоянные K_α и K_β , которые пока не определены. Необходимо иметь ещё два уравнения. К сожалению, расчёт спектров смешанных дейтероэтиленов не даёт новых результатов. Наиболее удобно использовать спектры транс- и цис-изомеров молекулы $\text{HDC}=\text{CHD}$. В каждом из них известно всего по четыре частоты, относящиеся к симметричным колебаниям. Расчёт постоянных этих молекул был произведён. При этом были использованы значения постоянных, полученные из спектров C_2H_4 и C_2D_4 . Удалось определить две неизвестные постоянные:

$$\left. \begin{aligned} K_\alpha + K_\beta - 2l_1 &= 1,3; \\ K_\alpha + l - 2l_1 &= 0,5. \end{aligned} \right\} (12.18)$$

Однако и эти два уравнения недостаточны для определения K_α , K_β , l_1 и l . В самом деле, вычитая второе уравнение из первого, получим:

$$K_\beta - l = 0,8,$$

т. е. одно из уравнений (12.17). Складывая уравнения (12.18), получим;

$$2K_\alpha + K_\beta - 4l_1 + l = 1,8,$$

т. е. второе уравнение (12.17). Отклонения $1,87 - 1,80 = 0,07$ вызвано погрешностью экспериментальных значений частот. Таким образом, уравнения (12.18) есть следствия уравнения (12.17) и не дают ничего нового. Если рассмотреть комбинации найденных постоянных, встречающихся при составлении уравнений для других дейтерозтанов, то легко получить аналогичные результаты. Два дополнительных условия для определения постоянных K_α , K_β , l и l_1 можно получить только при изучении молекул типа метилэтилена.

Таблица 63

Сравнение вычисленных и наблюдаемых значений частот цис- и транс-изомеров молекулы $C_2H_2D_2$

Цис				Транс			
	$\nu_{\text{набл}}$	Сим.	Коорд.		$\nu_{\text{набл}}$	Сим.	Коорд.
3050	3038	A_1	q_h	3065	3046	A	q_h
2279	2276	A_1	q_D	2289	2290	A	q_D
1209	1214	A_1	$\beta_{\text{ССН}}$	1231	—	A	$\beta_{\text{ССН}}$
890	—	A_1	$\beta_{\text{ССD}}$	785	763	A	$\beta_{\text{ССD}}$
1556	1567	A_1	Q	1569	1567	A	Q
3060	—	A_2	q_h	3047	—	B	q_h
2266	—	A_2	q_D	2246	—	B	q_D
1298	—	A_2	$\beta_{\text{ССН}}$	1384	—	B	$\beta_{\text{ССН}}$
802	—	A_2	$\beta_{\text{ССD}}$	1084	—	B	$\beta_{\text{ССD}}$

Чтобы оценить значения K_α и K_β , можно по аналогии с этаном предположить, что $l_1 \cong l \cong -0,05$. Это даёт $K_\alpha \cong 0,45$; $K_\beta \cong 0,75$. Разумеется, такая аналогия даёт лишь очень грубое приближение. Тем не менее легко установить, что в случае этилена K_α и K_β значительно меньше, чем в случае этана ($K_\alpha = 0,71$; $K_\beta = 0,92$).

Приведём теперь вычисленные значения частот этих дейтероэтиленов и сравним их с экспериментальными данными (табл. 63). В обоих случаях наблюдаются только симметричные частоты. Несимметричные частоты, полученные расчётом, можно рассматривать как предсказанные. Совпадение $\nu_{\text{выч}}$ и $\nu_{\text{набл}}$ весьма хорошее, что и является дальнейшим подтверждением всей системы постоянных этилена. В самом деле, нам удалось рассчитать восемь частот без помощи новых независимых постоянных. Необходимо отметить, что в этих молекулах значение частоты двойной связи $\nu(Q) = 1567 \text{ см}^{-1}$. Если рассмотреть вековые уравнения (для краткости опущенные), то легко установить, что координата Q в отличие от этилена почти не взаимодействует с координатами β .

ГЛАВА 13

МЕТОДИКА БЫСТРОГО РАСЧЁТА ЧАСТОТ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ ¹⁾)

Таблицы полных коэффициентов взаимодействия для быстрого составления вековых уравнений

Методика расчёта частот колебаний, изложенная выше, отличается значительной простотой и сравнительно высокой точностью. Вполне возможны расчёты частот многих весьма сложных молекул.

Составление вековых уравнений является теперь чисто механической операцией перемножения кинематических и динамических коэффициентов. Однако эта методика всё ещё отличается одним серьёзным недостатком — громоздкостью вычислений. К счастью, она допускает значительное упрощение, уменьшающее время всех вычислений в три-четыре раза. Анализируя весь процесс строгого расчёта, легко установить, какие операции вызывают наибольшую потерю времени. Пусть мы имеем сложную органическую молекулу с различными типами связей и углов. Прежде всего необходимо нарисовать структурную формулу, обозначить координаты и найти свойства симметрии такой молекулы. Эта операция не представляет никакого труда при любом методе решения задачи. Далее необходимо составить таблицы кинематических и динамических коэффициентов. Если постоянные потенциальной энергии известны, то составить последнюю нетрудно. Для получения первой таблицы требуется значительно большее время. В таблице 19 главы 6 приведены формулы для кинематических коэффициентов всех 11 типов взаимодействия. Чтобы получить численные значения, необходимо подставить значения масс, длин связей и углов и произвести соответствующие вычисления. Они очень просты, но требуют времени, так как число различных комбинаций достаточно велико. Можно, однако, составить таблицы кинематических коэффициентов для всех встречающихся типов взаимодействия связей и углов в численном виде. Некоторые из таких таблиц приведены в шестой главе. Имея их, можно составлять матрицу кинематических коэффициентов без всяких вычислений. Экономия времени составляет 20—25⁰/₁₀₀.

Следующей операцией является перемножение матриц кинематических и динамических коэффициентов и получение элементов векового

¹⁾ Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 357 (1947).

уравнения (т. е. полных коэффициентов взаимодействия). Эта операция очень громоздка и занимает до 40—50% всего времени. Поясним на примере. Пусть молекула имеет 50 степеней свободы. Общее число элементов векового уравнения $\|D_{ij} - v^2 \delta_{ij}\| = 0$ равно $50 \times 50 = 2500$.

Для получения одного элемента по формуле $D_{ij} = \sum_{l=1}^{50} A_{il} K_{lj}$ требуется 50 операций умножения и 50 операций сложения. Таким образом, общее число операций составляет 250 000. Некоторые элементы D_{ij} , конечно, повторяются и их вычислять не нужно, но, тем не менее, общий объём работы весьма велик. Столь громоздкую операцию было бы желательно упростить и это оказывается возможным. Вместе с упрощением первого этапа получаем экономию времени до 75%.

Такое упрощение возможно, так как коэффициенты полного взаимодействия мало зависят от соседних элементов. Рассмотрим пример — взаимодействие координат q_1 (C—H) и β (C—C—H), изображённых на рис. 142.

Пусть атомы 3 и 4 пока неопределённые. Коэффициент полного взаимодействия связи q с углом β определяется формулой

$$D_{q\beta} = A_{qq} K_{q\beta} + A_{q\beta} K_{\beta\beta} + A_{qq_2} K_{q_2\beta} + \\ + A_{qq_3} K_{q_3\beta} + A_{qq_4} K_{q_4\beta} + A_{q\varphi_{13}} K_{\varphi_{13}\beta} + A_{q\varphi_{14}} K_{\varphi_{14}\beta} + \\ + A_{q\varphi_{23}} K_{\varphi_{23}\beta} + A_{q\varphi_{24}} K_{\varphi_{24}\beta} + A_{q\varphi_{34}} K_{\varphi_{34}\beta}. \quad (13.1)$$

Новое обозначение углов φ_{ik} позволяет отличить их от основного угла β . Коэффициенты кинематического взаимодействия A легко вычислить по формулам таблицы 19.

Рассмотрим отдельные члены (13.1). Первые три члена содержат величины, характеризующие только первую и вторую связи. Остальные семь членов содержат пока неопределённые связи и углы. Нашей задачей является исследование изменений коэффициента $D_{q\beta}$ при изменении атомов 3 и 4. Легко установить, что оно весьма мало. В самом деле, величина $D_{q\beta}$ определяется в основном первым и вторым членами (13.1). В первом члене особенно велик диагональный коэффициент кинематического взаимодействия, во втором — диагональный коэффициент динамического взаимодействия. Все остальные восемь членов содержат произведения недиагональных элементов и, следовательно, значительно меньше. Поэтому, если они и будут отличаться при разных атомах 3 и 4, то это различие не отразится заметно на величине $D_{q\beta}$. Однако оно и не может быть большим. В самом деле, все коэффициенты A в формулах (13.1) не содержат масс атомов 3 и 4, а только массу центрального атома углерода. Изменение кинематических коэффициентов при изменениях вида атомов 3 и 4 может быть обусловлено только изменением длин связей, а они, как известно, меняются незначительно. Также мало в большинстве случаев изменятся и недиагональные динамические коэффициенты взаимодействия.

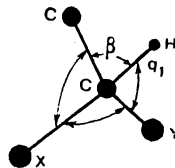


Рис. 142. Координаты q_1 (C—H) и β (C—C—H).

Таким образом, в случае, изображённом на рис. 142, не следует ожидать значительных изменений при подстановке разных атомов 3 и 4. Численные расчёты полных коэффициентов взаимодействия полностью подтверждают эти соображения. Коэффициент D_{q3} равен

$$0,306 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2} \text{ и в группе } \text{C} - \text{CH}_3 \text{ и в группах } \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{ и } \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{CH} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$$

Аналогично положение и для других типов взаимодействия. Правда, в более сложных случаях кинематические коэффициенты взаимодействия зависят от масс атомов смежных связей и углов, однако их влияние невелико. Систематическое вычисление коэффициентов полного взаимодействия для всех возможных типов взаимодействия связей C—H, C—C, C—N, C—O, O—H, N—H, C—S, S—H и углов, образованных этими связями, показало, что они изменяются при изменении атомов смежных связей не более $0,01 - 0,02 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$; т. е. с точностью до $0,02 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ они постоянны. Численные значения коэффициентов полного взаимодействия, полученные в одной молекуле для какой-либо комбинации связей и углов, можно использовать при составлении вековых уравнений других молекул.

Таким образом, каждому взаимодействию в молекуле можно сопоставить определённое число. Это число является важным промежуточным этапом при расчёте частот и, кроме того, имеет вполне реальное физическое значение. Одно из уравнений движения, соответствующее определителю $\|D_{ij} - v^2 \delta_{ij}\| = 0$, будет иметь вид

$$\ddot{x}_1 = -D_{11}x_1 - D_{12}x_2 - D_{13}x_3 \quad (13.2)$$

Координатами x_i являются здесь изменения всех связей и всех валентных углов молекулы. Величина D_{11} характеризует ускорение частиц вдоль первой связи под влиянием отклонения от положения равновесия атомов, образующих эту связь. Для двухатомной молекулы она, как известно, равна $\frac{k}{\mu}$, где μ — приведённая масса. Коэффициент D_{12} характеризует влияние изменений второй связи (или угла) на ускорение частиц первой связи. Коэффициенты D включают в себя и кинематические и динамические взаимодействия и определяют таким образом передачу движения от одной степени свободы молекулы к другой. Если в первоначальный момент времени возбуждено колебание какой-либо одной координаты, то в силу уравнений типа (13.2) возникает общее движение всей молекулы.

Полные коэффициенты взаимодействия, приводимые ниже, найдены по формуле $D_{ij} = \sum A_{il}K_{lj}$. Большинство постоянных потенциальной энергии определено в 10—12 главах. В некоторых случаях использовались постоянные, полученные из расчётов более сложных молекул.

В таблице 64 собраны полные коэффициенты всех возможных типов взаимодействия в парафиновых углеводородах. Отсутствие каких-

Полные коэффициенты взаимодействия для парафиновых углеводородов
(в 10^6 см^{-2})

Таблица 64

Взаимодействие связей между собой

 1,062(H_3H_2) 1,073(H_2H_2) 1,034(H_3H_1) (H_2H)	 q_h 8,737(CH_3) 8,480(CH_2)	 -0,174(C_2) -0,185(C_4)	 qQ -0,180 $q_h Qq$ -0,210	 q_h -0,165(CH_3) -0,160(CH_2)	 -0,025	 0,01	 q_h -0,02 *	 q_h 0,01 *
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------------------------------	------------	----------	-------------------	------------------

Взаимодействие связей с углами

 $Q\gamma$ -0,015	 $Q\beta$ -0,02	 $q_h\beta$ 0,31	 $q_h\alpha$ 0,31	 $Q\gamma$ 0,05	 $Q\beta$ 0,045	 $Q\alpha$ 0,04	 $q_h\gamma$ 0,05	 $q_h\beta$ 0,05	 $q_h\alpha$ 0,04	 $Q\gamma$ -0,09	 $Q\beta$ -0,08	 $q_h\gamma$ -0,09	 $q_h\beta$ -0,08	 $Q\gamma$ 0,03	 $q_h\gamma$ 0,03	 $Q\beta$ 0,025	 $q_h\beta$ 0,02	 $Q\alpha$ -0,02 $q_h Qq$ -0,025 *
γQ -0,35	βQ -0,06 (CH_2)	$q_h\alpha$ -0,41	αq -0,25	γQ 0,35	βQ 0,205	αQ 0,07	γq 0,41	βq 0,34	αq 0,26	γQ -0,33	βQ -0,33	γq -0,41	βq -0,40	γQ 0,17	γq 0,20	βQ 0,165	βq 0,20	 $Q\alpha$ 0,01 $q_h Qq$ 0,01 *

Взаимодействие углов между собой

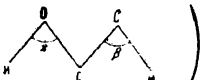
 $\sim 0,11$	 1,124	 1,604	 -0,03	 -0,49	 $\alpha\beta$ -0,50 $\beta\alpha$ -0,38	 0,08	 $\beta\gamma$ 0,22 $\gamma\beta$ 0,10	 0,215		
			 $\beta\gamma$ -0,04 $\gamma\beta$ -0,025	 -0,03	 -0,39	 -0,06	 $\beta\gamma$ -0,12 $\gamma\beta$ -0,08	 -0,11		
 -0,095	 $\beta\gamma$ -0,08 $\gamma\beta$ -0,08	 -0,08	 $\gamma_1\gamma_2$ -0,060 $\gamma_2\gamma_1$ -0,045	 $\beta\gamma$ -0,060 $\gamma\beta$ -0,045	 $\alpha\gamma$ -0,06 $\gamma\alpha$ -0,04	 $\gamma_1\gamma_2$ 0,065 $\gamma_2\gamma_1$ 0,025	 $\beta\gamma$ 0,03 $\gamma\beta$ 0,02 *	 $\beta\gamma$ 0,095 $\gamma\beta$ 0,025 *	 $\alpha\gamma$ 0,04 $\gamma\alpha$ 0,02 *	
 $\alpha\gamma$ -0,07 $\gamma\alpha$ -0,08	 $\alpha\beta$ -0,07 $\beta\alpha$ -0,06	 -0,06	 $\gamma\beta$ -0,045 $\beta\gamma$ -0,045	 $\beta_1\beta_2$ -0,05 $\beta_2\beta_1$ -0,045	 $\alpha\beta$ -0,05 $\beta\alpha$ -0,04	 $\gamma\beta$ 0,055 $\beta\gamma$ 0,025	 $\beta_1\beta_2$ 0,02 $\beta_2\beta_1$ 0 *	 $\beta_1\beta_2$ 0,085 $\beta_2\beta_1$ 0,025 *	 $\alpha\beta$ 0,03 $\beta\alpha$ 0,02 *	
 0 *	 0 *	 0 *	 0	 0 *	 0 *	 0,065 $\gamma\beta$ 0,055	 0,055	 -0,055	 $\beta\gamma$ -0,025 $\gamma\beta$ -0,05	 -0,025

Обозначения: Q-изменение связи C-C γ -изменение угла C-C-C
 q_h -изменение связи C-H β -изменение угла H-C-C
 α -изменение угла H-C-H

либо типов взаимодействия в таблице означает, что соответствующие коэффициенты D_{ij} равны нулю. Большими кружками с точками по середине обозначены атомы углерода, маленькими — атомы водорода. Во многих клеточках таблицы приведены два численных значения. Например, при взаимодействиях угла γ со связью Q , образующей этот угол, мы имеем два числа: $-0,015 (Q\gamma)$ и $-0,35 (\gamma Q)$. Первое число характеризует изменение связи Q под влиянием угла γ , второе — обратное влияние. Эти величины существенно различны.

Составление вековых уравнений любого углеводорода парафинового ряда с помощью таблицы 64 не требует никаких вычислительных операций. Необходимо лишь начертить схему молекулы, обозначить все естественные координаты, построить матрицу определителя с числом строчек и столбцов, равным общему числу всех координат (кроме координат внутреннего вращения), и заполнить клеточки такой матрицы значениями D_{ij} из таблицы 64. Если в таблице имеется два числа, то первая координата при этом числе обозначает строку, а вторая — столбец матрицы. Вычитая из всех диагональных элементов величину ν^2 и приравнявая определитель нулю, получаем окончательный вид векового уравнения. В таблице 65 приведен пример — выписаны элементы векового уравнения для определения частот молекулы пропана C_3H_8 . Составление столь сложного уравнения требует всего 30—40 минут. Точность всех приведённых величин определяется точностью постоянных потенциальной энергии. Для молекулы углеводородов постоянные определены наиболее надёжно. Поэтому можно полагать, что полные коэффициенты взаимодействия таблицы 64 имеют ошибку не более $0,02—0,04 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

В таблице 66 собраны полные коэффициенты взаимодействия для молекул, в которых наряду со связями $C—C$ и $C—H$ имеются связи $C—O$ и $O—H$. Эти коэффициенты необходимы для составления вековых уравнений спиртов и эфиров. Построение таблицы совершенно аналогично. Значение каждого коэффициента получено из разных молекул. Во всех случаях влиянием соседних связей можно пренебречь. Для связей $C—O$ и $O—H$ такое влияние особенно мало, так как атом кислорода двухвалентен и число комбинаций связей и углов невелико. Точность коэффициентов имеет, по видимому, то же самое значение $\sim 0,02—0,04 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Сравнение таблиц 66 и 64 показывает, что в ряде случаев замена атома углерода на атом кислорода мало влияет на величину полного коэффициента взаимодействия. Это свойство позволяет найти коэффициенты тех типов взаимодействия, которые отсутствуют в таблице 66. Они не приведены, чтобы не загромождать таблицу и облегчить её применение. Во всех случаях это относится лишь к малым взаимодействиям далёких связей

и углов. Поэтому для таких случаев (например, )

Элементы векового уравнения для

	q_1	q_2	q_3	α_{12}	α_{13}	α_{23}	β_{a1}	β_{a2}	β_{a3}	Q_a	β_{a4}	β_{a5}	q_4	q_5
q_1	8,74	-0,16	-0,16	0,31	0,31	0,04	0,31	0,05	0,05	-0,17	0,03	0,03	0,01	0,01
q_2	-0,16	8,74	-0,16	0,31	0,04	0,31	0,05	0,31	0,05	-0,17	0,03	-0,08	0,01	-0,02
q_3	-0,16	-0,16	8,74	0,04	0,31	0,31	0,05	0,05	0,31	-0,17	-0,08	0,03	-0,02	0,01
α_{12}	-0,26	-0,26	0,26	1,60	-0,39	-0,39	-0,50	-0,50	-0,07	0,07	-0,05	0,03	0	0
α_{13}	-0,26	0,26	-0,26	-0,39	1,60	-0,39	-0,50	-0,07	-0,50	0,07	0,03	-0,05	0	0
α_{23}	0,26	-0,26	-0,26	-0,39	-0,39	1,60	-0,07	-0,50	-0,50	0,07	0,03	0,03	0	0
β_{a1}	-0,41	0,34	0,34	-0,38	-0,38	-0,06	1,12	-0,03	-0,03	-0,06	-0,11	-0,11	0,20	0,20
β_{a2}	0,34	-0,41	0,34	-0,38	-0,06	-0,38	-0,03	1,12	-0,03	-0,06	-0,11	0,21	0,20	-0,40
β_{a3}	0,34	0,34	-0,41	-0,06	-0,38	-0,38	-0,03	-0,03	1,12	-0,06	0,21	-0,11	-0,40	0,20
Q_a	-0,22	-0,22	-0,22	0,04	0,04	0,04	-0,02	-0,02	-0,02	1,06	-0,02	-0,02	-0,21	-0,21
β_{a4}	0,20	0,20	-0,40	-0,04	0,02	0,02	-0,11	-0,11	0,21	-0,06	1,12	-0,03	-0,41	0,34
β_{a5}	0,20	-0,40	0,20	0,02	-0,04	0,02	-0,11	0,21	-0,11	-0,06	-0,03	1,12	0,34	-0,41
q_4	0,01	0,01	-0,02	0	0	0	0,02	0,02	-0,08	-0,18	0,31	0,05	8,48	-0,16
q_5	0,01	-0,02	0,01	0	0	0	0,02	-0,08	0,02	-0,18	0,05	0,31	-0,16	8,48
α_{45}	-0,03	0,02	0,02	0	0	0	-0,05	0,03	0,03	0,07	-0,50	-0,50	-0,25	-0,25
τ_{ab}	-0,41	0,20	0,20	0,02	0,02	-0,04	0,10	-0,08	-0,08	-0,35	-0,02	-0,02	0,41	0,41
β_{b4}	0	0	0	0	0	0	0,09	-0,05	0	0,21	-0,49	-0,08	-0,41	0,34
β_{b5}	0	0	0	0	0	0	0,09	0	-0,05	0,2	-0,08	-0,49	0,34	-0,41
Q_b	-0,02	0,01	0,01	0	0	0	-0,08	0,02	0,02	-0,17	0,05	0,05	-0,21	-0,21
β_{b6}	0	0	0	0	0	0	0	0,05	-0,02	0,16	-0,04	0,02	0,20	-0,40
β_{b7}	0	0	0	0	0	0	0	-0,02	0,05	0,16	0,02	-0,04	-0,40	0,20
β_{b8}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,32	0,02	0,02	0,20	0,20
α_{67}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α_{68}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α_{78}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
q_6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0	0,01	-0,02
q_7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0	0	-0,02	0,01
q_8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,03	0	0	0,01	0,01

частот колебаний молекулы пропана

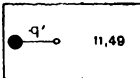
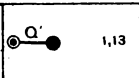
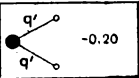
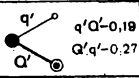
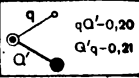
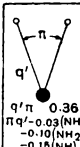
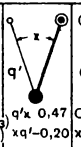
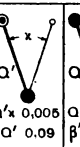
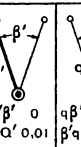
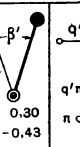
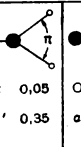
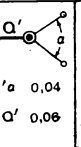
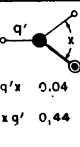
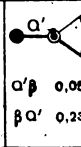
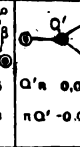
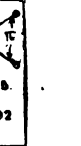










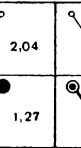
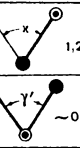
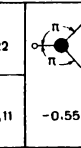
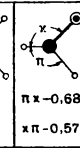
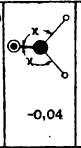
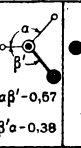
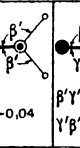
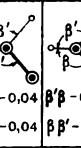
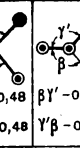
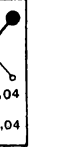











α_{45}	γ_{ab}	β_{b4}	β_{b5}	Q_b	β_{b6}	β_{b7}	β_{b8}	α_{b7}	α_{b3}	α_{78}	q_6	q_7	q_8
0	-0,09	0	0	-0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0,03	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0,03	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	-0,07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-0,04	0,22	0,02	0,02	-0,32	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,02	-0,12	-0,04	0,02	0,16	0,05	-0,02	0	0	0	0	0	0	0
0,02	-0,12	0,02	-0,04	0,16	-0,02	0,05	0	0	0	0	0	0	0
0,04	-0,02	0,05	0,05	-0,17	0,02	0,02	-0,08	0	0	0	0,01	0,01	-0,02
-0,38	-0,04	-0,49	-0,08	0,21	-0,05	0	0,09	0	0	0	0	0	0
-0,38	-0,04	-0,08	-0,49	0,21	0	-0,05	0,09	0	0	0	0	0	0
0,31	0,05	0,31	0,05	-0,18	0,02	-0,08	0,02	0	0	0	0,01	-0,02	0,01
0,31	0,05	0,05	0,31	-0,18	-0,08	0,02	0,02	0	0	0	-0,02	0,01	0,01
1,60	-0,07	-0,50	-0,50	0,07	0,03	0,03	-0,05	0	0	0	0,02	0,02	-0,03
-0,08	0,11	-0,02	-0,02	-0,35	-0,08	-0,08	0,10	-0,04	0,02	0,02	0,20	0,20	-0,41
-0,38	-0,04	1,12	-0,03	-0,06	-0,11	0,21	-0,11	0,02	-0,04	0,02	0,20	-0,40	0,20
-0,38	-0,04	-0,03	1,12	-0,06	0,21	-0,11	-0,11	0,02	0,02	-0,04	-0,40	0,20	0,20
0,04	-0,02	-0,02	-0,02	1,06	-0,02	-0,02	-0,02	0,04	0,04	0,04	-0,22	-0,22	-0,22
0,02	-0,12	-0,11	0,21	-0,06	1,12	-0,03	-0,03	-0,38	-0,38	-0,03	-0,41	0,34	0,34
0,02	-0,12	0,21	-0,11	-0,06	-0,03	1,12	-0,03	-0,38	-0,06	-0,38	-0,34	-0,41	0,34
-0,04	0,22	-0,11	-0,11	-0,06	-0,03	-0,03	0,12	-0,06	-0,38	-0,38	0,34	0,34	-0,41
0	-0,07	0,03	0,03	0,07	-0,50	-0,50	-0,07	1,60	-0,39	-0,39	-0,26	-0,26	0,26
0	0,04	-0,05	0,03	0,07	-0,50	-0,07	-0,50	-0,39	1,60	-0,39	-0,26	0,26	-0,26
0	0,04	0,03	-0,05	0,07	-0,07	-0,50	-0,50	-0,39	-0,39	1,60	0,26	-0,26	-0,26
0	0,03	0,03	-0,03	-0,17	0,31	0,05	0,05	0,31	0,31	0,04	8,74	-0,16	-0,16
0	0,03	-0,08	0,03	-0,17	0,05	0,31	0,05	0,31	0,04	0,31	-0,16	8,74	-0,16
0	-0,09	0,03	0,03	-0,17	0,05	0,05	0,31	0,04	0,31	0,31	-0,16	-0,16	8,74

можно пользоваться числами, приведёнными в таблице 64. Ошибка в этих малых величинах не будет иметь какого-либо значения.

Составление векового уравнения для каких-либо спиртов и эфиров происходит следующим образом. Сперва с помощью таблицы 64 выписывают элементы определителя, которые характеризуют метиловые, этиловые и более сложные радикалы. Остальные коэффициенты находятся из таблицы 66.


Таблица 67

Полные коэффициенты взаимодействия для аминокзамещённых парафинов

Взаимодействие связей между собой																					
 q'	1,49	 Q'	1,13	 q'	-0,20	 $q'Q'$ -0,19 $Q'q'$ -0,27	 qQ' -0,20 $Q'q$ -0,21														
Взаимодействие связей с углами																					
 $q'p$	0,36 pq' -0,03(NH) -0,10(NH ₂) -0,18(NH)	 $q'x$	0,47	 $Q'x$	0,005	 $Q'x$	0,09	 $Q'x$	0	 $q\beta'$	0,30	 $q'p$	0,05	 $Q'a$	0,04	 $q'x$	0,04	 $Q'\beta$	0,05	 $Q'x$	0,08
		 xq'	-0,20	 xQ'	0,09	 $\beta'Q'$	0,01	 $\beta'q$	-0,43	 pq'	0,35	 aQ'	0,06	 xq'	0,44	 $\beta'Q'$	0,28	 pQ'	-0,02		
Взаимодействие углов между собой																					
 p	2,04	 x	1,22	 p		 x		 p		 x		 $\beta'\beta'$	-0,68	 $\beta'\beta'$	-0,48	 $\beta'\beta'$	-0,48	 $\beta'\beta'$	-0,48	 $\beta'\beta'$	-0,04
 β'	1,27	 γ'	~0,11	 p	-0,55	 x	-0,57	 p		 x		 $\beta'\beta'$	-0,04	 $\beta'\beta'$	-0,04	 $\beta'\beta'$	-0,04	 $\beta'\beta'$	-0,04	 $\beta'\beta'$	-0,04

Обозначения:

⊙ - атом углерода; ● - атом азота; ○ - атом водорода;
 x - угол C-N-H; p - угол H-N-H; γ' - угол C-C-N; γ - угол C-C-C;
 β' - угол H-C-N; β - угол H-C-C; a - угол H-C-H; q - связь C-H;
 q' - связь N-H; Q - связь C-C; Q' - связь C-N

В таблице 67 приведены полные коэффициенты взаимодействия для аминокзамещённых парафинов, т. е. для молекул, в которых имеются связи C—N и N—H. Точность коэффициентов, быть может, несколько ниже, чем в предыдущих случаях, так как постоянные потенциальной энергии связей C—N и углов C—N—H и N—C—H определены только из одной молекулы CH₃NH₂ и менее надёжны. Тем не менее для практических расчётов такая точность вполне достаточна. В этой таблице исключены взаимодействия типа . Их также можно найти из

таблицы 64, заменяя атом углерода атомом азота. Ошибка, получаемая в этом случае, совершенно ничтожна.

В таблице 68 приведены полные коэффициенты взаимодействия для молекул, содержащих группу S—H, т. е. для меркаптанов. Точность коэффициентов такая же, как и в предыдущем случае. Q₁₂

определяется не влиянием соседних групп, а большей погрешностью при вычислении постоянных. Таблица 68 также неполная. В ней рассчитаны лишь наиболее употребительные типы взаимодействий.

Необходимо подчеркнуть, что полные коэффициенты взаимодействия в таблицах 67 и 68 и, в меньшей степени, в таблицах 64 и 66 являются первым приближением и могут быть исправлены в процессе дополнительной работы. Эти коэффициенты можно рассматривать как эмпирические числа, которые следует уточнить. Однако нет надобности вычислять их заново из постоянных, найденных более точно (т. е. из большего числа простых молекул). Исправлениям могут подвергаться сами коэффициенты и только те из них, которые оказывают значительное влияние на величину частот, т. е. диагональные коэффициенты и коэффициенты взаимодействия «резонирующих» связей, т. е. углов β между собой, углов α между собой и т. д. Коэффициенты малых взаимодействий таких поправок не требуют. Процесс исправления заключается в следующем. Для заданной не слишком сложной молекулы составляется с помощью таблиц вековое уравнение. Если решения этого уравнения отклоняются от экспериментальных значений частот, то необходимо варьировать коэффициенты и добиваться лучшего совпадения. Следует отметить, что такие вариации необходимо проводить осторожно, так как того же самого результата можно добиться изменением разных коэффициентов. Поэтому все изменения необходимо проверять на расчётах частот разных молекул. Точно таким же образом можно определять и неизвестные коэффициенты полного взаимодействия, расчёт которых до сих пор не произведён. Иногда эти коэффициенты проще подобрать непосредственно, чем вычислять по формуле $D_{ij} = \sum A_{ik}K_{kj}$. Последняя операция требует определения постоянных потенциальной энергии K_{ij} , а это не всегда возможно. К числу неизвестных коэффициентов относятся коэффициенты взаимодействия связей N—N, O—N и ряд других. Первое приближение для таких коэффициентов может быть получено экстраполяцией значений, приведённых в таблицах 64, 66, 67 и 68, для аналогичных типов связей. Коэффициенты, полученные таким образом, не будут, конечно, достаточно точны, но могут быть использованы для различного рода приближённых расчётов.

Перейдём теперь к молекулам, содержащим галоиды. Вычисление полных коэффициентов взаимодействия для таких молекул сильно осложняется, так как они не являются независимыми от соседних атомов. Если на рис. 142 один или несколько атомов суть атомы фтора, хлора, брома, то коэффициенты изменяются в зависимости и от числа и от комбинаций этих атомов. Это изменение определяется в первую очередь тем, что в формуле $D_{ij} = \sum A_{ik}K_{kj}$ изменяются сами постоянные. В молекулах парафинов такого явления (за исключением коэффициентов D_{ii} для C—H связи) не наблюдалось. Напри-

Полные коэффициенты взаимодействия для простейших меркаптанов
(связи C—S и S—H в 10^6 см^{-2})

Таблица 68

Взаимодействие связей между собой

	0,51		6,71		$qQ' - 0,10$ $Q'q - 0,22$		$QQ' - 0,12$ $Q'Q - 0,17$		$Q'q' - 0,06$ $Q'q' - 0,08$
--	------	--	------	--	------------------------------	--	------------------------------	--	--------------------------------

Взаимодействие связей с углами

	$q\beta'$ 0,33 $\beta'q$ -0,36		$Q\gamma'$ -0,01 $\gamma'Q$ -0,35		$Q\beta'$ -0,02 $\beta'Q'$ 0,04		$Q'\gamma'$ 0,01 $\gamma'Q'$ -0,29		$q'x$ 0,50 xq' 0,24		$Q'x$ 0,02 xQ' 0,24		$Q'a$ 0,04 aQ' -0,11		$Q'\beta$ 0,04 $\beta Q'$ 0,07		$Q\beta'$ 0,03 $\beta'Q$ 0,17		$q\beta'$ 0,05 $\beta'q$ 0,31		$q\gamma'$ 0,05 $\gamma'q$ 0,41
--	-----------------------------------	--	--------------------------------------	--	------------------------------------	--	---------------------------------------	--	--------------------------	--	--------------------------	--	---------------------------	--	-----------------------------------	--	----------------------------------	--	----------------------------------	--	------------------------------------

Взаимодействие углов между собой

	0,98		0,08		0,75		-0,02		$\beta'\gamma' - 0,04$ $\gamma'\beta' - 0,02$		$\beta\gamma' - 0,04$ $\gamma'\beta - 0,02$		$a\beta' - 0,48$ $\beta'a - 0,38$		$\beta\beta' - 0,49$ $\beta'\beta - 0,38$		$a\beta' - 0,04$ $\beta'a - 0,05$		$\beta\beta' - 0,02$ $\beta'\beta - 0,02$		$a\gamma' - 0,07$ $\gamma'a - 0,04$		$\beta'x$ 0,14 $x\beta'$ 0,12		$x\gamma'$ 0,10 $\gamma'x$ 0,12		$\beta'x - 0,09$ $x\beta' - 0,03$		$x\gamma' - 0,05$ $\gamma'x - 0,11$
--	------	--	------	--	------	--	-------	--	--------------------------------------------------	--	------------------------------------------------	--	--------------------------------------	--	----------------------------------------------	--	--------------------------------------	--	----------------------------------------------	--	----------------------------------------	--	----------------------------------	--	------------------------------------	--	--------------------------------------	--	----------------------------------------

Обозначения:

⊙ — атом углерода; ● — атом серы; ○ — атом водорода; x — угол C-S-H; γ' — угол S-C-C; γ — угол C-C-C; β' — угол H-C-S; β — угол H-C-C; a — угол H-C-H; Q' — связь C-S; Q — связь C-C; q' — связь S-H; q — связь C-H

мер, постоянная a_{β} , т. е. постоянная взаимодействия связи с углом, одна и та же во всех молекулах, где имеется этот тип взаимодействия угла и связи. В галоидопроизводных такое постоянство отсутствует. Примером может служить постоянная $a_{\beta F}$, характеризующая взаимодействие связи C—H с углом F—C—H¹⁾. В молекуле CH₃F она равна $0,90 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, в молекуле CH₂F₂ равна $1,10 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, в молекуле CHF₃ равна $1,40 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Атомы фтора, даже в том случае, если они не входят в состав связи и угла, взаимодействие которых нас интересует, оказывают большое влияние на распределение электронного облака во всей молекуле и в значительной степени искажают потенциальное поле. Ещё больше, чем постоянные взаимодействия координат, изменяются квазиупругие постоянные. Постоянная K_F в молекулах CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, CF₄ имеет значения: 9,8; 10,7; 10,9; $12,3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ соответственно. Такое изменение в состоянии электронного облака обусловлено сильным ионным характером связи углерод — галоид. У атома фтора оно проявляется больше всего. Атом хлора даёт меньшие изменения постоянных, но их также необходимо учитывать. Полная таблица постоянных галоидометанов была приведена в главе 11. Изменение постоянных приводит к зависимости коэффициентов полного взаимодействия каких-либо двух координат от соседних связей и углов. Поэтому вычислить коэффициенты, пригодные для любых молекул, невозможно. Они меняются от молекулы к молекуле. Однако в одном частном случае таблицы полных коэффициентов взаимодействия можно получить и более точно. К счастью, этот случай и встречается наиболее часто. В большинстве органических молекул, интересующих нас в практической работе, имеется лишь один атом галоида или несколько, но удалённых друг от друга. При этом атом углерода является центром четырёх связей, из которых три являются связями C—C или C—H и только одна — связью типа C—Cl, C—Br. Потенциальное поле таких молекул изменяется одинаково, и полные коэффициенты взаимодействия можно рассчитать с высокой точностью (до $0,03—0,05 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$). Их нельзя, однако, без специального рассмотрения применять для молекул типа CH₂X₂, CHX₃, CH₃ · CHX₂ и других. Они применимы только для молекул типа CH₃X, CH₃ · CH₂X, а также для молекул типа CH₂X · CH₂X, в которых атомы галоида связаны с разными атомами углерода. В таблице 69 приведены полные коэффициенты взаимодействия для данного типа связей. Они образованы по тому же принципу, как и другие таблицы настоящей главы. Во всех случаях мы приводим два числа, из которых верхнее относится к связям и углам с атомом хлора, нижнее — брома²⁾.

Совокупность таблиц 64, 66, 67, 68 и 69 позволяет быстро написать вековое уравнение для очень многих органических молекул,

1) См. таблицу 41.

2) Таблиц для связей, содержащих атомы фтора, мы не приводим. Они обладают очень малой точностью и пользоваться ими не следует.

Полные коэффициенты взаимодействия галоидозамещённых парафинов при одной изолированной связи C—X

Взаимодействие связей между собой				
	q_x	q	$q_x q$	$q_x Q$ $Q q_x$
1.10	0.51	0.31	1.06	$q_x q$ $q q_x$
				-0.23 0.12
				-0.23 0.04
				-0.19 -0.12
				-0.23 0.02
				-0.19 -0.09
Взаимодействие связей с углами				
$q_x \delta$ δq_x	$q_x \beta_x$ $\beta_x q_x$	$q \delta$ δq	$q_x \alpha$ αq_x	$q_x \beta$ βq_x
0.49	0	0.56	-0.48	-0.15
0.41	0	0.48	0.03	-0.12
-0.01	-0.18	0.11	0.02	0.03
-0.03	-0.15	-0.16	0.02	0.03
				0.34
				0.31
				0.03
				0.03
				0.41
				0.03
				0.40
				0.02
				0.19
				0.04
				0.18
				0.03
Взаимодействие углов между собой				
$\delta \alpha$ $\alpha \delta$	$\beta \delta$ $\delta \beta$	$\delta \beta$ $\beta \delta$	$\delta \alpha$ $\alpha \delta$	$\beta \delta$ $\delta \beta$
1.59	1.07	1.12	0.06	0.05
1.55	1.07	1.02	0.015	0.05
			0.04	0.005
			0.05	0.01
			0.27	-0.49
			-0.25	-0.39
			-0.37	-0.46
			-0.37	-0.37
			0.05	0.05
			0.05	0.05
			0.06	0.06
			-0.06	-0.06
			-0.06	-0.06
			-0.11*	-0.09
			-0.11*	-0.09
			0.21	
			-0.13	
			-0.07	
			-0.07	

Обозначения: \ominus —атом углерода; \bullet —атом галоида X (верхнее число-хлор, нижнее число-бром); \circ —атом водорода; β_x —угол C-C-X; δ —угол H-C-X; β —угол C-C-H; γ —угол C-C-C; α —угол H-C-H; Q —связь C-C; q_x —связь C-X; q —связь C-H

содержащих одиночные связи. Для молекул с числом степеней свободы не более 50 необходимо затратить всего 1—2 часа. Никаких вычислений не требуется.

Из молекул, содержащих двойные связи, постоянные потенциальной энергии определены только для этилена, и поэтому составление таблиц пока ещё затруднено.



Упрощение вековых уравнений сложных молекул путём использования приближённой симметрии (на примере молекул углеводородов парафинового ряда)

В предыдущем параграфе сделан основной шаг для упрощения расчёта частот сложных органических молекул. Были составлены таблицы полных коэффициентов взаимодействия, позволяющие написать вековое уравнение без каких-либо промежуточных вычислений и сокращающие общее время расчёта частот на 60—70%. Они охватывают очень большой класс молекул: нормальные парафины, разветвлённые парафины, спирты, эфиры, аминзамещённые парафины, меркаптаны, галоидозамещённые парафины (для изолированных связей C—X).

Эти таблицы обладают сравнительно высокой точностью; пренебрежения, которые сделаны при составлении таблиц, достаточно малы и лишь незначительно отразятся на значениях частот. Кроме того, они должны рассматриваться как первое приближение и могут быть уточнены в процессе практической работы по анализу спектров.

Рассмотрим теперь дальнейшие операции при вычислении частот колебаний. Применение таблиц полных коэффициентов взаимодействия сильно упрощает вычисления. Тем не менее они ещё очень громоздки. Необходимо решить вековое уравнение высокого порядка. Для молекулы пропана (см. табл. 65) оно 25-го порядка, для бутана — 33-го, пентана — 41-го. Обычный метод последовательной диагонализации требует очень много времени и ввиду отсутствия удовлетворительных методов контроля вычислений не обеспечивает надёжных результатов. Кроме того, и это очень важно, в процессе решения теряется смысл полученных результатов. Не всегда можно сказать, каким типам колебаний соответствует тот или иной корень векового уравнения.

Эти серьёзные затруднения можно преодолеть, если систематически использовать приближённую симметрию отдельных групп молекулы и периодичность в их строении. Общая теория этого вопроса дана в главе 8. В молекулах парафинов имеются, например, группы CH_3 с симметрией C_{3v} и группы CH_2 с симметрией C_{2v} . Они присутствуют и во многих других органических молекулах с радикалами CH_3 , C_2H_5 ... В разветвлённых парафинах симметрией C_{3v} обладает группа

атомов , тетраэдрической симметрией — группа . Сим-

метрия была бы точной, если бы эти группы были совершенно изолированы от других частей молекулы, т. е. полные коэффициенты взаимодействия всех элементов одной группы (например CH_2) со всеми элементами других групп были бы равны нулю. Тогда в общем вековом уравнении можно было бы выделить части уравнения, приводимые к диагональной форме независимо от всех других частей уравнения. К сожалению, это не имеет места и мы можем говорить только о приближённой симметрии группы атомов. Однако учёт такой симметрии позволяет резко упростить вековое уравнение.

На рис. 143 показана схема левой части молекулы парафинового ряда. Первая группа CH_2 этой молекулы характеризуется координа-

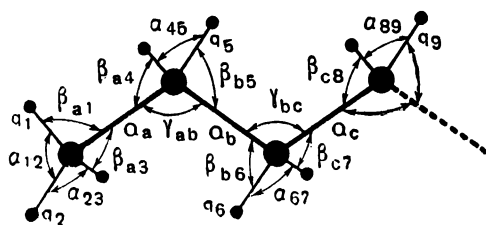


Рис. 143. Схема и координаты молекул парафинового ряда.

тами $q_4, q_5, \beta_{a4}, \beta_{a5}, \beta_{b4}, \beta_{b5}, \alpha_{45}, \gamma_{ab}$. Вторая группа CH_2 характеризуется совокупностью восьми подобных координат. Из таблиц полных коэффициентов взаимодействия следует, что взаимодействия координат внутри группы значительно превышают взаимодействия координат, относящихся к разным группам. Это свойство коэффициентов совершенно очевид-

но, так как и потенциальное и кинематическое взаимодействия удалённых координат значительно ниже взаимодействия элементов, имеющих общие атомы. В качестве примера сравним коэффициенты полного взаимодействия угла β_{b5} с углом α_{45} одной группы и угла β_{b5} с углом α_{67} другой группы. В первом случае он равен (по табл. 64) $0,50 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, во втором случае равен $0,03 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, если удастся преобразовать вековое уравнение и достигнуть уменьшения взаимодействия внутри группы CH_2 , то будет решена основная задача — полное уравнение молекулы значительно упростится. Это можно реализовать, если ввести вместо естественных координат β, α, q и Q другие координаты, а именно координаты симметрии для отдельных групп молекулы. При таком преобразовании достигается и дополнительная цель — новые координаты имеют вполне наглядный смысл. Частоты колебаний, связанные с изменением координат симметрии, очень легко интерпретировать. Нетрудно понять, почему введение координат приближённой симметрии даёт столь значительный эффект. Это обусловлено тем, что они занимают промежуточное место между обычными естественными координатами и нормальными координатами. Если бы нам удалось заранее предсказать вид нормальных координат и выразить в них вековое уравнение молекулы, то оно имело бы диагональную форму, т. е. задача

была бы полностью решена. Координаты приближённой симметрии значительно ближе к нормальным координатам, чем к естественным, и поэтому преобразование векового уравнения к координатам симметрии решает основную часть задачи диагонализации определителя.

Подобное преобразование векового уравнения не представляет большого труда и во всяком случае много проще обычных методов решения. Оно сводится к сложению его строк и столбцов, умноженных на некоторые коэффициенты. Последние определяются коэффициентами симметрии (см. гл. 4).

Хорошей иллюстрацией может служить преобразование векового уравнения для одной из групп CH_2 (см. рис. 143), выписанного в таблице 70, а. Элементы этого уравнения непосредственно содержатся в вековом уравнении молекулы бутана (табл. 65, см. квадрат, обведённый жирными линиями). Данные таблицы показывают, что взаимодействия координат между собой очень велики. Для координат β имеется «резонансное» взаимодействие, т. е. диагональные элементы уравнения $D_{\beta\beta}$ равны друг другу. Непосредственное решение такого уравнения весьма затруднительно и не гарантирует надёжных результатов.

Преобразуем матрицу таблицы 70, а к координатам симметрии. В целях наглядности всё преобразование можно разбить на четыре самостоятельных этапа. Из них два последних не связаны с преобразованием симметрии, но дополняют их и дают значительные упрощения:

I. Использование симметрии относительно плоскости $\text{C}—\text{C}—\text{C}$ введением симметричных и антисимметричных координат¹⁾. Обозначение естественных координат дано на рис. 143.

$$\begin{aligned} q'_4 &= \frac{1}{2} (q_4 + q_5); & q''_4 &= \frac{1}{2} (q_4 - q_5); \\ \beta'_{a4} &= \frac{1}{2} (\beta_{a4} + \beta_{a5}); & \beta''_{a4} &= \frac{1}{2} (\beta_{a4} - \beta_{a5}); \\ \beta'_{b4} &= \frac{1}{2} (\beta_{b4} + \beta_{b5}); & \beta''_{b4} &= \frac{1}{2} (\beta_{b4} - \beta_{b5}). \end{aligned} \quad (13.3)$$

Преобразование таблицы 70, а, соответствующее изменению координат, сводится к сложению и вычитанию столбцов, а затем сложению и вычитанию строк, умноженных на $1/2$. В результате получается полное отделение симметричных и антисимметричных координат (табл. 70, б).

¹⁾ Здесь мы применяем ненормированные координаты симметрии. В следующем разделе эта задача будет решена с нормировкой координат.

Преобразование элементов векового уравнения группы CH_2

а								
	β_{a4}	β_{a5}	q_4	q_5	α_{45}	γ_{ab}	β_{b4}	β_{b5}
β_{a4}	1,12	-0,03	-0,41	0,34	-0,38	-0,04	-0,49	-0,08
β_{a5}	-0,03	1,12	0,34	-0,41	-0,38	-0,04	-0,08	-0,49
q_4	0,31	0,05	8,48	-0,16	0,31	0,05	0,31	0,05
q_5	0,05	0,31	-0,16	8,48	0,31	0,05	0,05	0,31
α_{45}	-0,50	-0,50	-0,25	-0,25	1,60	-0,07	-0,50	-0,50
γ_{ab}	-0,02	-0,02	0,41	0,41	-0,08	0,11	-0,02	-0,02
β_{b4}	-0,49	-0,08	-0,41	0,34	-0,38	-0,04	1,12	-0,03
β_{b5}	-0,08	-0,49	0,34	-0,41	-0,38	-0,04	-0,03	1,12

б								
	β'_{a4}	q'_4	α_{45}	γ_{ab}	β'_{b4}	β''_{a4}	q''_4	β''_{b4}
β'_{a4}	1,09	-0,07	-0,38	-0,04	-0,57	0	0	0
q'_4	0,36	8,32	0,31	0,05	0,36	0	0	0
α_{45}	-1,00	-0,50	1,60	-0,07	-1,00	0	0	0
γ_{ab}	-0,04	-0,82	-0,08	-0,11	-0,04	0	0	0
β_{b4}	-0,57	-0,07	-0,38	-0,04	1,09	0	0	0
β''_{a4}	0	0	0	0	0	1,15	-0,75	-0,41
q''_4	0	0	0	0	0	0,26	8,60	0,26
β''_{b4}	0	0	0	0	0	-0,41	-0,75	1,15

в								
	ξ_4	q'_4	α_{45}	γ_{ab}	φ_4	ψ_4	γ_4	q''_4
ξ_4	0,52	-0,08	-0,38	-0,04	0	0	0	0
q'_4	0,71	8,32	0,31	0,05	0	0	0	0
α_{45}	-2,00	-0,50	1,60	-0,07	0	0	0	0
γ_{ab}	-0,08	0,82	-0,08	0,11	0	0	0	0
φ_4	0	0	0	0	1,66	0	0	0
ψ_4	0	0	0	0	0	0,74	0	-0,73
γ_4	0	0	0	0	0	0	1,56	0
q''_4	0	0	0	0	0	0,26	0	8,60

Продолжение табл. 70

г							
	q'_4	α_{45}	γ_{ab}	φ_4	ψ_4	χ_4	q''_4
q'_4	8,32	0,13	-0,13	0	0	0	0
α_{45}	-0,50	2,10	0,43	0	0	0	0
γ_{ab}	0,82	-0,06	0,13	0	0	0	0
φ_4	7	0	0	1,66	0	0	0
ψ_4	0	0	0	0	0,74	0	-0,73
χ_4	0	0	0	0	0	1,56	0
q_4	0	0	0	0	0,26	0	8,60

д							
	q'_4	α_{45}	γ_{ab}	φ_4	ψ_4	χ_4	q''_4
q'_4	8,30	0	0	0	0	0	0
α_{45}	0	2,10	0	0	0	0	0
γ_{ab}	0	0	0,16	0	0	0	0
φ_4	0	0	0	1,66	0	0	0
ψ_4	0	0	0	0	0,76	0	0
χ_4	0	0	0	0	0	1,56	0
q_4	0	0	0	0	0	0	8,58

II. Использование симметрии относительно плоскости Н—С—Н введением координат

$$\begin{aligned}
 \xi_4 &= \frac{1}{2} (\beta'_{a4} + \beta'_{b4}) = \frac{1}{4} (\beta_{a4} + \beta_{a5} + \beta_{b4} + \beta_{b5}); \\
 \varphi_4 &= \frac{1}{2} (\beta'_{a4} - \beta'_{b4}) = \frac{1}{4} (\beta_{a4} + \beta_{a5} - \beta_{b4} - \beta_{b5}); \\
 \psi_4 &= \frac{1}{2} (\beta''_{a4} + \beta''_{b4}) = \frac{1}{4} (\beta_{a4} - \beta_{a5} + \beta_{b4} - \beta_{b5}); \\
 \chi_4 &= \frac{1}{2} (\beta''_{a4} - \beta''_{b4}) = \frac{1}{4} (\beta_{a4} - \beta_{a5} - \beta_{b4} + \beta_{b5}).
 \end{aligned}
 \tag{13.4}$$

Путём аналогичных и весьма элементарных операций сложения и вычитания приходим к упрощённой матрице (табл. 70, в). Рассмотрение таблицы показывает, что все координаты ξ , φ , ψ и χ независимы одна от другой и их изменение в процессе движения молекулы не влияет друг на друга. Число нулей резко увеличилось; величина взаимодействия значительно уменьшилась. Координаты ξ , φ , ψ и χ имеют

весьма простой и наглядный смысл. При изменении полносимметрической координаты ξ имеет место соотношение

$$\beta_{a4} = \beta_{a5} = \beta_{b4} = \beta_{b5} = \xi, \quad (13.5)$$

т. е. все углы меняются одинаково и в одном направлении. Координата ξ может взаимодействовать только с теми координатами, которые также симметричны относительно обеих плоскостей симметрии группы CH_2 . Такими координатами являются q'_4 , α_{45} и γ_{ab} .

При изменении координаты φ имеет место зависимость

$$\beta_{a4} = \beta_{a5} = -\beta_{b4} = -\beta_{b5} = \varphi, \quad (13.6)$$

т. е. координата φ симметрична относительно плоскости С—С—С и антисимметрична относительно плоскости Н—С—Н. В группе CH_2 эта координата полностью отделяется (не взаимодействует с другими), так как нет других координат, обладающих той же самой симметрией.

При изменении координаты ψ имеет место зависимость

$$\beta_{a4} = -\beta_{a5} = \beta_{b4} = -\beta_{b5} = \psi, \quad (13.7)$$

т. е. координата ψ симметрична относительно плоскости Н—С—Н и антисимметрична относительно плоскости С—С—С. Эта координата взаимодействует только с координатой q''_4 , обладающей той же самой симметрией.

При изменении координаты χ имеет место зависимость

$$\beta_{a4} = -\beta_{a5} = -\beta_{b4} = \beta_{b5} = \chi, \quad (13.8)$$

т. е. координата χ антисимметрична относительно обеих плоскостей симметрии и симметрична относительно оси второго порядка. Эта координата также полностью отделяется.

III. Использование условия $\beta_{a4} + \beta_{a5} + \beta_{b4} + \beta_{b5} + \alpha_{45} + \gamma_{ab} = 0$ или $4\xi + \alpha_{45} + \gamma_{ab} = 0$. Это условие имеет простой смысл—сумма всех углов в процессе колебания остаётся неизменной и таким образом один из углов определяется всеми остальными. Использование условия приводит к исключению из уравнений одной координаты и понижению степени уравнения (ранга матрицы) на единицу. Такой исключаемой координатой лучше всего положить координату ξ

$$\xi = -\frac{1}{4}\alpha_{45} - \frac{1}{4}\gamma_{ab}. \quad (13.9)$$

В результате получается ещё более простая матрица (табл. 70, г).

IV. Упрощение матрицы обычным методом последовательной диагонализации, что сводится к учёту второго приближения, так как взаимодействия невелики. Окончательно получим таблицу 70, д, где взаимодействия координат отсутствуют. Если бы группа CH_2 была полностью изолированной, то значение диагональных элементов опреде-

лило бы значения частот такой молекулы. Однако симметрия, использованная нами, является лишь приближённой симметрией. Координаты группы CH_2 взаимодействуют с координатами смежных групп CH_2 и CH_3 и с координатами Q углеродной цепочки.

Учёт периодичности в строении молекул

До сих пор мы учитывали приближённую симметрию отдельных групп сложных органических молекул. Теперь необходимо обратить внимание на периодичность в строении молекулы. Эта периодичность наиболее характерна в нормальных парафинах. Молекула пропана содержит всего одну группу CH_2 . Каждая следующая молекула ряда обладает добавочной группой CH_2 . Соответственно этому в вековых уравнениях добавляется 8 строк и 8 столбцов. Все остальные элементы определителя остаются неизменными. Таким образом, периодичности в строении молекул соответствует периодичность вековых уравнений. Рациональный метод решения должен учитывать эту закономерность и обеспечить сохранение периодичности при любых преобразованиях координат и, в частности, при введении координат симметрии.

Рассмотрим теперь вековое уравнение молекулы пентана $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Схематически оно может быть представлено так:

	CH_3	CH_2	CH_2	CH_2	CH_3
CH_3	1	3	5		
CH_2	3'	2	4	6	
CH_2	5'	4	2	4	5'
CH_2		6	4	2	3'
CH_3			5	3	1

(13.10)

Квадрат 1 содержит элементы взаимодействия координат внутри группы CH_3 , квадрат 2 — внутри группы CH_2 . Квадраты 3, 3' и 4 характеризуют взаимодействия между смежными группами $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ и $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, соответственно. Квадраты 5, 5' и 6 содержат небольшие взаимодействия удалённых групп. Выполним теперь преобразования

1. Элементы преобразованного векового уравнения для частот

	$\alpha_{\text{CH}_3} (1)$	$\beta_{\text{CH}_3} (1)$	$\alpha_{\text{CH}_3} = -\beta_{\text{CH}_3} (1)$	Q_a	γ_{ab}	φ_2
$\alpha_{\text{CH}_3} (1)$	2,06	0,38	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3} (1)$	0,15	1,36	-0,70	0	0	-0,27
$\alpha_{\text{CH}_3} = -\beta_{\text{CH}_3} (1)$	0	-0,23	1,69	0	0	-0,05
Q_a	0	0	0	1,04	0	-0,13
$\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{ab} \\ \varphi_2 \end{array} \right.$	0	0	0	0	0,15	0
	0	-0,11	-0,05	-0,13	0	1,66
Q_b	0	-0,09	0	-0,17	0	0,13
$\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{bc} \\ \varphi_3 \end{array} \right.$	0	0	0	-0,33	0,06	0
	0	0	0	0	0	-0,05
Q_c	0	0	0	-0,02	-0,10	0
$\alpha_{\text{CH}_3} = -\beta_{\text{CH}_3} (4)$	0	0	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3} (4)$	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3} (4)$	0	0	0	0	0	0

2. Элементы преобразованного векового уравнения для частот

	$\beta_{\text{CH}_3} (1)$	$\alpha_{\text{CH}_3} (1)$	ψ_2	χ_2
$\beta_{\text{CH}_3} (1)$	1,24	0,48	-0,20	-0,15
$\alpha_{\text{CH}_3} (1)$	0,36	1,96	0,15	0,10
$\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \psi_2 \\ \chi_2 \end{array} \right.$	-0,20	0,15	0,76	0
	-0,15	0,10	0	1,56
$\text{CH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \psi_3 \\ \chi_3 \end{array} \right.$	0,04	0	-0,20	0,15
	0	0	-0,15	0,10
$\beta_{\text{CH}_3} (4)$	0	0	0,04	0
$\alpha_{\text{CH}_3} (4)$	0	0	0	0

Таблица 71

колебаний бутана, симметричных относительно плоскости С—С—С

Q_b	γ_{bc}	φ_3	Q_c	$\alpha_{CH_2} = -\beta_{CH_2} (4)$	$\beta_{CH_3} (4)$	$\alpha_{CH_3} (4)$
0	0	0	0	0	0	0
-0,33	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
-0,17	-0,10	0	-0,02	0	0	0
0	0,06	0	-0,33	0	0	0
0,13	0	-0,05	0	0	0	0
1,07	0	-0,13	-0,17	0	-0,09	0
0	0,15	0	0	0	0	0
-0,13	0	1,66	0,13	0,05	0,11	0
-0,17	0	0,13	1,04	0	0	0
0	0	0,05	0	1,69	-0,23	0
-0,33	0	0,27	0	-0,70	1,36	0,15
0	0	0	0	0	0,33	2,06

колебаний бутана, антисимметричных относительно плоскости С—С—С

ψ_3	Z_3	$\beta_{CH_2} (4)$	$\alpha_{CH_3} (4)$
0,04	0	0	0
0	0	0	0
-0,20	-0,15	0,04	0
0,15	0,10	0	0
0,76	0	-0,20	-0,15
0	1,56	0,15	-0,10
-0,20	0,15	1,24	-0,48
-0,15	-0,10	-0,36	1,96

I—IV. Для всех трёх квадратов 2 они совершенно тождественны и были приведены в таблице 70, а—д. Поэтому, если взаимодействия внутри разных групп CH_2 , выраженные в естественных координатах, одинаковы, то они остаются таковыми и в координатах симметрии. Аналогичные соображения применимы к двум группам CH_3 и к взаимодействиям между группами. Квадраты 4 характеризуют взаимодействия между двумя смежными группами CH_2 . Если мы вычислили это взаимодействие для одной пары групп CH_2 , например в молекуле бутана, то оно имеет тот же самый вид для любой другой пары в любой молекуле родственного строения, в пентане, гексане и др. Таким образом, достаточно проделать преобразования I—IV для всех типов взаимодействия (1, 2, 3, 3', 4, 5, 5', 6) только один раз и выписывать затем в координатах симметрии вековое уравнение любого нормального парафина.

В таблице 71 приведён полный результат подобных преобразований, а именно, вековое уравнение молекулы бутана. Чтобы получить уравнение для молекулы пропана, у которого число групп CH_2 на единицу меньше, необходимо вычеркнуть строки и столбцы, обведённые жирными линиями. Чтобы получить уравнение для молекулы пентана, необходимо, наоборот, добавить соответствующие строки и столбцы. Аналогичные добавки можно сделать для получения вековых уравнений гексана, гептана и т. д. Сравнение таблицы 71 (введены координаты симметрии) с таблицей 65 (вводились естественные координаты) показывает, что удалось достигнуть весьма значительных упрощений. При этом в таблице 71 уже исключены строки и столбцы, соответствующие связям q_{CH_3} , q_{CH_2} и углам α_{CH_3} . В координатах симметрии они слабо взаимодействуют со всеми другими координатами и их корни легко отделяются во втором приближении $\nu^2(\alpha_{\text{CH}_3}) = 2,10$; $\nu^2(q_{\text{CH}_3}^+) = 8,31$; $\nu^2(q_{\text{CH}_2}^-) = 8,61$; $\nu^2(q_{\text{CH}_3}^+) = 8,41$; $\nu^2(q_{\text{CH}_2}^{\text{ввр}}) = 8,84$ и $8,86 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Необходимо отметить, что преобразование квадратов 1 (группа CH_3) произведено неполностью. Была использована симметрия группы CH_3 относительно плоскости C—C—C (операция 1). Группа CH_3 имеет, кроме того, приближённую симметрию относительно оси третьего порядка. Учёт подобной симметрии будет сделан в следующем параграфе и приведёт к дополнительным упрощениям.

В данном параграфе мы не ставим целью решения вековых уравнений нормальных парафинов до конца и сравнения вычисленных и наблюдаемых значений частот. На этом примере была дана лишь иллюстрация методов преобразования уравнений, применимых ко всем другим органическим молекулам. Учёт приближённой симметрии и периодичности строения молекулы является весьма важным фактором, позволяющим рассчитывать и интерпретировать очень сложные спектры. Если бы этой возможности не существовало, то решение вековых уравнений высоких порядков представляло бы практически непреодолимые трудности.

Приближенные методы расчёта частот ¹⁾

Расчёт частот колебаний сложных многоатомных молекул является очень трудной и громоздкой задачей. Её решение стало возможным после того, как была разработана методика расчёта, изложенная в предыдущих параграфах. Эта методика позволяет рассчитывать частоты люозых молекул. Точность расчёта ограничивается принципиально лишь точностью системы постоянных потенциальной энергии ²⁾.

Однако в подавляющем большинстве практических задач проведение такого расчёта не требуется. Значительно проще и быстрее получить значения частот путём непосредственного эксперимента. Теоретическое предсказание спектра становится необходимым лишь в тех сравнительно редких случаях, когда получение спектра затрудняется отсутствием чистых индивидуальных веществ.

В большинстве случаев расчёт частот колебаний молекулы необходим прежде всего как средство разобраться в сложных спектрах, полученных экспериментально, уметь по спектру определить наличие в молекуле тех или иных связей или групп связей. Иногда важно установить, можно ли в спектре молекулы данного строения ожидать появления характеристичных частот. Во всех этих случаях нет необходимости рассчитывать спектры молекулы с максимальной точностью. Вполне достаточно установить общую картину спектра и связь отдельных спектральных линий с колебаниями определённых групп связей, т. е. использовать приближенные методы. Однако исследование вопроса о допустимости тех или иных приближений стало возможно лишь после того, как была разработана точная методика расчёта. Упрощение расчёта допустимо только в том случае, если при упрощениях не сделано принципиальных ошибок и если все пренебрегаемые величины действительно малы. Установить применимость приближенных методов может только более строгая теория.

За последние годы было сделано множество попыток производить приближенный расчёт частот. Тем не менее, все они не выдерживают серьёзной критики. Упрощение вычислений достигалось путём пренебрежений, которые не были обоснованы и, как сейчас ясно, не верны. Совпадение вычисленных и наблюдаемых значений частот ничего не доказывало, так как во всех полуэмпирических методах всегда можно подобрать такие значения постоянных, которые приведут к соответствию с экспериментальными значениями частот. Но если методика неправильна, то эти постоянные лишены всякого физического содержания и не могут быть использованы при анализе спектров других молекул.

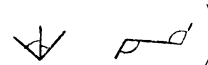
Рассмотрим кратко эти попытки.

¹⁾ Б. И. Степанов, Изв. Ака. Наук СССР, сер. физ. 11, 357 (1947).

²⁾ Разумеется, она применима лишь к расчёту частот нормальных колебаний, т. е. основана на приближении гармонического осциллятора. О влиянии ангармоничности см. гл. 16.

1. Замена молекулы некоторой моделью, имеющей значительно меньшее число степеней свободы. Бартоломе и Теллер¹⁾ заменили реальную неразветвлённую молекулу парафинового ряда моделью из одних атомов углерода. Мекке²⁾ и Степанов³⁾ произвели подробные вычисления для разветвлённых гексанов и гептанов, а также непредельных углеводородов. Кассель⁴⁾, Кирквуд⁵⁾, Питцер⁶⁾ кроме колебания связей углеродной цепи учли дополнительно изменение углов С—С—С. Естественно, что частоты колебаний столь грубых моделей сильно отличаются от частот реальной молекулы и все эти авторы не получили удовлетворительного совпадения вычисленных и наблюдаемых значений. Точно такой же метод систематически проводится в книгах Кольрауша. Во всех случаях группы атомов типа CH_3 , CH_2 , NH_2 , OH заменяются одним атомом, что приводит к исключению значительного влияния углов. Постоянные, полученные из таких расчётов, нельзя сравнивать между собой и делать из них выводы о характере связи. Кроме того, при подобном методе расчёта можно вычислить только небольшую часть всех частот молекулы.

2. Пренебрежение постоянными взаимодействиями. Этот метод приближённых вычислений также весьма употребителен. Он используется ещё и потому, что из изучения спектра отдельной молекулы нельзя вычислить всех постоянных и некоторыми из них необходимо пренебрегать. Уайткомб, Нильсен и Томас⁷⁾ сделали, например, попытку вычислить спектр нонана, пользуясь только четырьмя постоянными. Подобные приближения допущены и в работах, цитированных выше. Несомненно, что при расчётах частот молекул нельзя учесть все динамические взаимодействия координат. Небольшое взаимодействие будет даже для весьма удалённых элементов молекулы. Поэтому вопрос о том, какими постоянными можно пренебречь, решается лишь после определения постоянных для самых различных комбинаций координат. Опыт показывает, что при расчётах необходимо учитывать взаимодействия смежных связей, связи с прилежащим углом и любых двух углов, обла-

дающих общей связью (две возможности ). Пренебре-

жение хотя бы одним из этих взаимодействий может привести к серьёзным ошибкам совершенно случайного характера. Может случиться, что все частоты будут вычислены достаточно хорошо, а одна или две будут иметь значительные отклонения. Это сильно затруднит интерпретацию спектра.

¹⁾ E. Bartholomé, E. Teller, Zs. f. Phys. Chem. B, **19**, 336 (1932).

²⁾ R. Mecke, Zs. f. Phys. Chem. B, **36**, 347 (1937).

³⁾ Б. И. Степанов, ЖФХ **14**, 474 (1940); **15**, 78 (1941).

⁴⁾ L. S. Kassel, J. Chem. Phys. **3**, 326 (1935).

⁵⁾ J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **7**, 506 (1939).

⁶⁾ K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **8**, 711 (1940).

⁷⁾ S. E. Whitcomb, H. H. Nielsen, L. H. Thomas, J. Chem. Phys. **8**, 143 (1940).

Следует упомянуть, что пренебрежение несколькими постоянными не приводит и к значительному упрощению вычислений, если одновременно не пренебрегать кинематическими коэффициентами. В самом деле, всё равно будет необходимо составить таблицы кинематических и динамических коэффициентов и перемножить их. При таком перемножении некоторые операции будут опущены, но это не даёт серьёзного сокращения времени.

3. Пренебрежение кинематическими взаимодействиями. Этот метод по сути дела сводится к пункту 1. Кинематические взаимодействия очень велики и пренебрежение ими есть по существу дела изолированное рассмотрение отдельных комплексов молекулы.

Таким образом, все приближённые методы, которые были использованы ранее, не могут дать удовлетворительных результатов. Значения частот, вычисленные этими методами, иногда можно сопоставить с какой-либо экспериментальной частотой, но никогда нельзя быть уверенным, что такое сопоставление верно. В области частот углеродной цепи всегда имеется много частот углов С—С—Н и нельзя однозначно интерпретировать спектр, тем более, что частоты углеродной цепи не отличаются какой-либо характерной интенсивностью.

Возможно ли в таком случае более простое решение, возможны ли приближённые методы расчёта, правильно передающие общий характер спектра, правильно передающие взаимодействия в молекуле и связь частот друг с другом? К счастью, такой метод можно найти.

Сущность приближённого метода вычисления частот должна состоять в максимальном упрощении и стандартизации всех операций. При этом пренебрежения допустимы не в начальной стадии расчёта, а лишь в конце, после того как выяснена роль отдельных величин в образовании частоты. Упрощение вычислений достигается главным образом получением таблиц полных коэффициентов взаимодействия, а также систематическим использованием приближённой симметрии отдельных групп молекулы и периодичности в её строении. Первое позволяет быстро написать вековое уравнение, второе — сильно упростить его. Напомним, что при преобразовании матрицы векового уравнения к координатам приближённой симметрии никаких пренебрежений ещё не делается. Преобразованное и первоначальное уравнения обладают одинаковой точностью. Приближённое решение выгодно начинать только на этом этапе.

Таблицы для составления приближённых вековых уравнений в координатах приближённой симметрии

Прежде чем перейти к изложению конкретных способов решения вековых уравнений, необходимо рассмотреть дополнительную возможность стандартизации и упрощения вычислений. Легко составить вспомогательные таблицы коэффициентов, в которых преобразование к координатам симметрии произведено заранее и при расчёте частот

конкретной молекулы его можно не производить. Частный пример подобных таблиц приведён в предыдущем разделе (табл. 70). Мы уже видели, что координаты группы CH_2 или CH_3 или любой другой группы атомов взаимодействуют главным образом между собой и с координатами смежных групп. Взаимодействие с координатами более удалённых групп совершенно ничтожно. Для молекулы, изображённой на рисунке 143, оно отлично от нуля только для двух пар координат β : β_{b_4} , β_{b_5} и β_{c_8} , β_{c_9} . Если им пренебречь, то вековое уравнение молекулы почти не изменится¹⁾. Поэтому и после преобразования уравнения к координатам симметрии существенно взаимодействие только соседних групп. Элементы нового векового уравнения можно свести в таблицы, по существу дела вполне аналогичные таблицам полных коэффициентов взаимодействия первого параграфа настоящей главы. Они будут определять не взаимодействия между естественными координатами, а взаимодействия между координатами симметрии, характерными для той или иной комбинации связей и углов. К сожалению, такие таблицы очень трудно представить в форме, использованной для естественных координат. Это обусловлено не наглядностью и громоздкостью графического изображения координат симметрии. Значительно удобнее строить эти таблицы в виде матриц, представляющих собой часть полной матрицы векового определителя. Комбинируя такие части друг с другом в соответствии со строением исследуемой молекулы, легко написать общее вековое уравнение. Пусть, например, мы имеем молекулу бутана $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Матрицу векового уравнения этой молекулы с учётом взаимодействия только соседних групп можно схематично представить в виде:

	CH_3	CH_2	CH_2	CH_3	
CH_3	1	3			
CH_2	3'	2	4		
CH_2		4	2	3'	
CH_3			3	1	

(13.11)

Если во вспомогательных таблицах выписать заранее части матрицы, обведённые пунктиром, то полная матрица состоит из трёх таких

¹⁾ Если необходима несколько большая точность, то это взаимодействие легко учесть дополнительно.

частей, причём квадраты 2 общие у двух из них и накладываются друг на друга.

Совершенно аналогично можно изобразить матрицу векового уравнения более сложной молекулы — 2-метилпентана (рис. 144).

	CH ₃ (1)	CH ₂ (1)	CH ₂ (2)	CH · C ₃	CH ₃ (2)	CH ₃ (3)
CH ₃ (1)	1	3				
CH ₂ (1)	3'	2	4			
CH ₂ (2)		4	2	6		
CH · C ₃			6	5	7	7
CH ₃ (2)				7'	1	
CH ₃ (3)				7'		1

(13.12)

В таблицах 72—76 приведены эти субматрицы для пяти типов взаимодействия, наиболее часто встречающихся в органических молекулах, а именно, для нормальных и разветвлённых парафинов¹⁾. Если полные коэффициенты взаимодействия известны, то вычисление таких таблиц не составляет труда и для всех других комбинаций связей. Задачей настоящей главы является лишь выяснение принципиальных основ методики.

Во всех приведённых таблицах даны подробные обозначения координат. При составлении полной матрицы векового уравнения сложной молекулы из нескольких субматриц необходимо иметь в виду, что

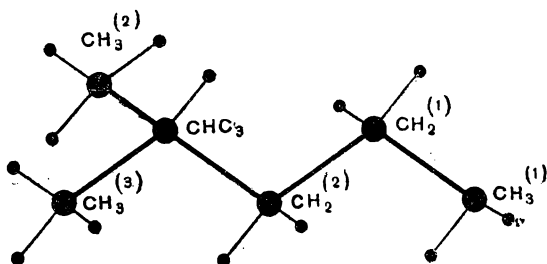


Рис. 144. Схема молекулы 2-метилпентана.

¹⁾ В этих таблицах опущены коэффициенты взаимодействия для координат q . Влияние этих координат на частоты всех остальных уже учтено, О значении частот q см. последний раздел главы 14 (стр. 507),

в координатах симметрии важно направление, в котором комбинируются естественные координаты. Это направление отражается на знаке элементов векового уравнения. Например, взаимодействие какой-либо координаты с координатой

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{a4} + \beta_{a5} - \beta_{b4} - \beta_{b5})$$

будет отличаться от взаимодействия с координатой

$$\varphi' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{b5} + \beta_{b4} - \beta_{a5} - \beta_{a4}) = -\varphi.$$

Необходимо отметить, что при составлении таблиц мы используем нормированные координаты симметрии; для подобных же операций в предыдущем разделе и в большинстве задач предыдущих глав применялись ненормированные координаты. Это различие несущественно и во всех случаях конечные результаты одинаковы. Ненормированные координаты симметрии выгодно употреблять для частных задач, так как при сложениях и вычитаниях строк и столбцов определителя они не требуют умножения на коэффициенты типа $\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\frac{1}{\sqrt{3}}$,

$\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$. Нормированные координаты целесообразно использовать для более общих задач, где важно взаимное согласование различных операций.

Как известно, среди координат, характеризующих изменения углов, не все линейно независимы друг от друга. Одна из координат определяется пятью другими, и это приводит к соответствующему сокращению числа строк и столбцов. Во всех приведённых таблицах это преобразование произведено заранее.

Вернёмся теперь к основному вопросу настоящего раздела, к вопросу о точности значений элементов таблиц 72—76. Эти таблицы можно вычислить строго, не вводя добавочных приближений. Подобный расчёт приведён во втором разделе. Уже такие таблицы значительно ускоряют вычисления. Здесь нас интересует, однако, дальнейшее упрощение расчёта за счёт уменьшения возможной точности решения.

Поэтому таблицы 72—76 сильно упрощены. В большинстве случаев сохранены только те недиагональные элементы, которые определяют значительные «взаимодействия частот». Все небольшие взаимодействия учитывались методом второго приближения (см. гл. 8), что приводило к соответствующему изменению диагональных элементов.

Легко понять, почему такие упрощения векового уравнения возможны только на этом этапе. Рассмотрим, например, взаимодействие координат β группы CH_2 с координатой Q (рис. 143). Полные

Таблица 72
 Определитель для взаимодействия групп CH_3 и CH_2 в координатах симметрии (в 10^6 см^{-2})

	$\beta_{\text{CH}_3}^+$	$-\alpha_{\text{CH}_3}^+$	$\beta_{\text{CH}_3}^1$	$\alpha_{\text{CH}_3}^1$	$\beta_{\text{CH}_3}^2$	$\alpha_{\text{CH}_3}^2$	Q_a	φ	ψ	χ	γ_{ab}	α_{45}	Q_b
$\beta_{\text{CH}_3}^+$	1,86	0	0	0	0	0	-0,10	0	0	0	0	0	0
$-\alpha_{\text{CH}_3}^+$	0	0	1,17	0,32	0	0	0	-0,16	0	0	0,28	0	-0,33
$\beta_{\text{CH}_3}^1$	0	0	0	0	1,17	-0,32	0	0	-0,28	-0,18	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^2$	0	0	0,44	2,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^1$	0	0	0	0	-0,44	2,00	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^2$	0	0	0	0	0	0	1,04	-0,07	0	0	0	0	0
Q_a	0	0	-0,29	0	0	0	-0,27	1,60	0	0	0	0	-0,17
φ	0	0	0	0	-0,28	0	0	0	0	0	0	0	0
ψ	0	0	0	0	-0,18	0	0	0	0,76	0	0	0	0
χ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,53	0,20	0	0
γ_{ab}	0	0	0,15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
α_{45}	0	0	-0,08	0	0	0	0	0	0	0	0	2,10	0
Q_b	0	0	0	0	0	0	-0,17	0,07	0	0	0	0	1,04

$$\beta_{\text{CH}_3}^+ = \frac{1}{\sqrt{3}}(\beta_{a1} + \beta_{a2} + \beta_{a3})$$

$$\beta_{\text{CH}_3}^1 = \frac{2}{\sqrt{6}}\left(\beta_{a1} - \frac{1}{2}\beta_{a2} - \frac{1}{2}\beta_{a3}\right)$$

$$\beta_{\text{CH}_3}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta_{a2} - \beta_{a3})$$

$$\alpha_{\text{CH}_3}^+ = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_{a3} + \alpha_{13} + \alpha_{12})$$

$$\alpha_{\text{CH}_3}^1 = \frac{2}{\sqrt{6}}\left(\alpha_{23} - \frac{1}{2}\alpha_{13} - \frac{1}{2}\alpha_{12}\right)$$

$$\alpha_{\text{CH}_3}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_{13} - \alpha_{12})$$

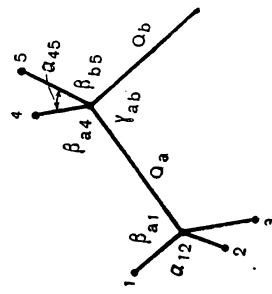
$$\xi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} + \beta_{a5} + \beta_{b4} + \beta_{b5})$$

$$\varphi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} + \beta_{a5} - \beta_{b4} - \beta_{b5})$$

$$\psi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} - \beta_{a5} + \beta_{b4} - \beta_{b5})$$

$$\chi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} - \beta_{a5} - \beta_{b4} + \beta_{b5})$$

В одной плоскости:
 q_1, Q_a, Q_b ;
 q_2, Q_a, q_5 ;
 q_3, Q_a, q_4 .



Исключены координаты $\alpha_{\text{CH}_3}^+$ и ξ по условиям
 $\beta_{\text{CH}_3}^+ = -\alpha_{\text{CH}_3}^+$
 $\xi = -\frac{\alpha_{45}}{2} - \frac{\gamma_{ab}}{2}$.

Таблица 73

Определитель для взаимодействия симметричных групп SH_2 в координатах симметрии (в 10^6 см^{-2})

	Q_a	φ	ψ	χ	γ_{ab}	α_{45}	Q_b	φ'	ψ'	χ'	γ_{bc}	α_{67}	Q_c
Q_a	1,04	-0,07	0	0	0	0	-0,17	0	0	0	-0,09	0	-0,03
φ	-0,27	1,60	0	0	0	0	0,27	-0,04	0	0	0	0	0
ψ	0	0	0,76	0	0	0	0	0	-0,27	-0,15	0	0	0
χ	0	0	0	1,53	0	0	0	0	0,15	0,10	0	0	0
γ_{ab}	0	0	0	0	0,20	0	0	0	0	0	0,06	0	-0,33
α_{45}	0	0	0	0	0	2,10	0	0	0	0	0	0	0
Q_b	-0,17	0,07	0	0	0	0	1,04	-0,07	0	0	0	0	-0,17
φ'	0	-0,04	0	0	0	0	-0,27	1,60	0	0	0	0	0,27
ψ'	0	0	-0,20	0	0	0	0	0,76	0	0	0	0	0
χ'	0	0	-0,15	0,15	0	0	0	0	0	1,53	0	0	0
γ_{bc}	-0,33	0	0	0	0,06	0	0	0	0	0	0,20	0	0
α_{67}	-0,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,10	0
Q_c					-0,09	0	-0,17	0,07	0	0	0	0	1,04

$$\xi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} + \beta_{a5} + \beta_{b4} + \beta_{b5}) \quad \xi' = \frac{1}{2}(\beta_{b6} + \beta_{b7} + \beta_{c6} + \beta_{c7})$$

$$\varphi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} + \beta_{a5} - \beta_{b4} - \beta_{b5}) \quad \varphi' = \frac{1}{2}(\beta_{b6} + \beta_{b7} - \beta_{c6} - \beta_{c7})$$

$$\psi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} - \beta_{a5} + \beta_{b4} - \beta_{b5}) \quad \psi' = \frac{1}{2}(\beta_{b6} - \beta_{b7} + \beta_{c6} - \beta_{c7})$$

$$\chi = \frac{1}{2}(\beta_{a4} - \beta_{a5} - \beta_{b4} + \beta_{b5}) \quad \chi' = \frac{1}{2}(\beta_{b6} - \beta_{b7} - \beta_{c6} + \beta_{c7})$$

В одной плоскости:

$Q_a, Q_b, Q_c;$
 $q_a, q_b, q_c;$
 q'_a, q'_b, q'_c

Исключены координаты ξ и ξ' по условиям

$$\xi = -\frac{\alpha_{45}}{2} \gamma_{ab}; \quad \xi' = -\frac{\alpha_{67}}{2} \gamma_{bc}.$$

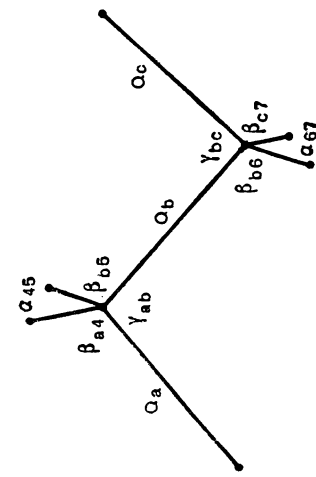


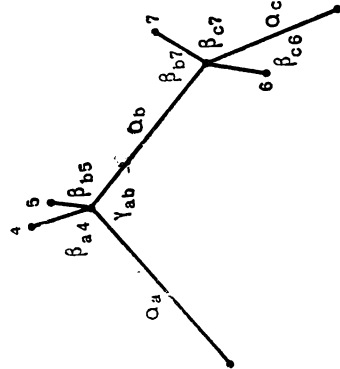
Таблица 74
 Определитель для взаимодействия двух асимметричных групп CH_3 в координагах симметрии (в 10^6 с.ж^{-2})

	Q_a	φ	ψ	χ	γ_{ab}	α_{45}	Q_b	φ'	ψ'	χ'	γ_{bc}	α_{67}	Q_c
Q_a	1,04	-0,07	0	0	0	0	-0,17	0	-0,05	0,05	0,03	0	0,01
φ	-0,27	1,60	0	0	0	0	0,27	0,04	-0,15	0	0	0	0
ψ	0	0	0,76	0	0	0	0	-0,12	-0,10	0	-0,17	0	+0,25
χ	0	0	0	1,53	0	0	0	0	0	-0,06	0	0	-0,25
γ_{ab}	0	0	0	0	0,20	0	0	0	0,10	0	0,06	0	0,17
α_{45}	0	0	0	0	0	2,10	0	0	0	0	0	0	0
Q_b	-0,17	0,07	0	0	0	0	1,04	-0,07	0	0	0	0	-0,17
φ'	0,04	0,04	-0,15	0	0	0	-0,27	1,60	0	0	0	0	0,27
ψ'	-0,25	-0,12	-0,10	0	-0,17	0	0	0	0,76	0	0	0	0
χ'	0,25	0	0	0,06	0	0	0	0	0	1,53	0	0	0
γ_{bc}	0,17	0	0,10	0	0,06	0	0	0	0	0	0,20	0	0
α_{67}	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,10	0
Q_c	0,01	0	0,05	-0,05	0,03	0	-0,17	0,07	0	0	0	0	1,04

В одной плоскости:

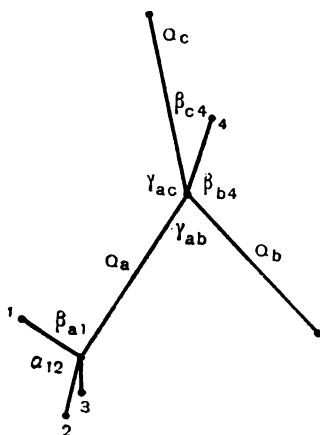
- $q_b, Q_a, Q_b;$
- $q_b, Q_b, Q_c;$
- $q_b, Q_b, q_b.$

Обозначения в таблице 73.



Определитель для взаимодействия групп CH_3

	$\beta_{\text{CH}_3}^+ = -\alpha_{\text{CH}_3}^+$	$\beta_{\text{CH}_3}^1$	$\beta_{\text{CH}_3}^2$	$\alpha_{\text{CH}_3}^1$	$\alpha_{\text{CH}_3}^2$	Q^+
$\beta_{\text{CH}_3}^+ = -\alpha_{\text{CH}_3}^+$	1,86	0	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^1$	0	1,17	0	0,32	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^2$	0	0	1,17	0	-0,32	-0,20
$\alpha_{\text{CH}_3}^1$	0	0,44	0	2,00	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^2$	0	0	-0,44	0	2,00	0
Q^+	0	0	-0,09	0	0	0,73
Q^1	0	-0,08	0,03	0	0	0
Q^2	0	-0,03	0,05	0	0	0
β_{CH}^1	0	0,10	0	0	0	0
β_{CH}^2	0	0	0,20	0	0	0
γ^+	0	0	-0,12	0	0	0
γ^1	0	-0,16	0	0	0	0
γ^2	0	0	0	0	0	0



В одной плоскости:

- $q_1, Q_a, Q_b;$
- $q_2, Q_a, q_4;$
- $q_3, Q_a, Q_c.$

$$\beta_{\text{CH}_3}^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_{a1} + \beta_{a2} + \beta_{a3})$$

$$\beta_{\text{CH}_3}^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\beta_{a1} - \frac{1}{2} \beta_{a2} - \frac{1}{2} \beta_{a3} \right)$$

$$\beta_{\text{CH}_3}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{a2} - \beta_{a3})$$

$$\alpha_{\text{CH}_3}^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_{23} + \alpha_{13} + \alpha_{12})$$

$$\alpha_{\text{CH}_3}^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\alpha_{23} - \frac{1}{2} \alpha_{13} - \frac{1}{2} \alpha_{12} \right)$$

$$\alpha_{\text{CH}_3}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{13} - \alpha_{12})$$

Исключены координаты
 $\beta_{\text{CH}_3}^+$ и β_{CH}^+ по условиям

$$\beta_{\text{CH}_3}^+ = -\alpha_{\text{CH}_3}^+; \quad \beta_{\text{CH}}^+ = -\gamma^+$$

Таблица 75

и C_3H в координатах симметрии (в 10^6 см^{-2})

Q^1	Q^2	β_{CH}^1	β_{CH}^2	γ^+	γ^1	γ^2
0	0	0	0	0	0	0
-0,35	-0,14	0,10	0	0	-0,24	0
0,14	0,25	0	0,17	-0,29	0	0
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
1,18	0	0	0	0	0	0
0	1,18	0	0	0	0	0
0	0	1,64	0	0	0	0
0	0	0	1,62	0	0	0
0	0	0	0	0,24	0	0
0	0	0	0	0	0,18	0
0	0	0	0	0	0	0,18

$$Q^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (Q_b + Q_a + Q_c)$$

$$\beta_{CH}^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\beta_{b4} - \frac{1}{2} \beta_{a4} - \frac{1}{2} \beta_{c4} \right)$$

$$Q^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(Q_e - \frac{1}{2} Q_a - \frac{1}{2} Q_c \right)$$

$$\beta_{CH}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{a4} - \beta_{b4})$$

$$Q^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_a - Q_c)$$

$$\gamma^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (\gamma_{ab} + \gamma_{bc} + \gamma_{ac})$$

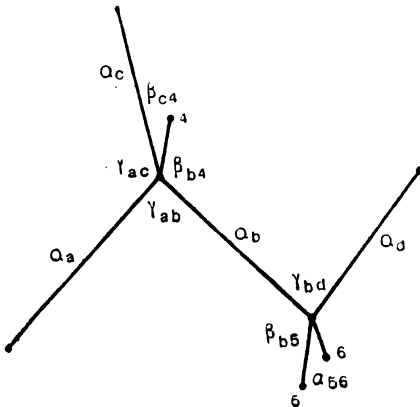
$$\beta_{CH}^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_{b4} + \beta_{a4} + \beta_{c4})$$

$$\gamma^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\gamma_{ac} - \frac{1}{2} \gamma_{ab} - \frac{1}{2} \gamma_{bc} \right)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{bc} - \gamma_{ac})$$

Определитель для взаимодействия группы C_3H

	Q^+	Q^1	Q^2	β_{CH}^1	β_{CH}^2	γ^+
Q^+	0,71	0	0	0	0	0
Q^1	0	1,18	0	0	0	0
Q^2	0	0	1,18	0	0	0
β_{CH}^1	0	0	0	1,64	0	0
β_{CH}^2	0	0	0	0	1,62	0
γ^+	0	0	0	0	0	0,24
γ^1	0	0	0	0	0	0
γ^2	0	0	0	0	0	0
φ	0	0	0	0,06	0	0
ψ	0	0	0	0	0	0
χ	0	0	0	0,12	0	0
γ_{bd}	-0,30	0	-0,36	0	0	0
α_{67}	0	0	0	0	0	0
Q_d	-0,10	-0,10	0	0	0	0



В одной плоскости:

$$\begin{aligned} & Q_a, Q_b, Q_d; \\ & Q_c, Q_4, Q_6; \\ & q_a, Q_b, q_5. \end{aligned}$$

$$Q^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (Q_b + Q_a + Q_c)$$

$$Q^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(Q_b - \frac{1}{2} Q_a - \frac{1}{2} Q_c \right)$$

$$Q^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_a - Q_c)$$

$$\beta_{CH}^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (\beta_{b4} + \beta_{a4} + \beta_{c4})$$

$$\beta_{CH}^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\beta_{b4} - \frac{1}{2} \beta_{a4} - \frac{1}{2} \beta_{c4} \right)$$

$$\beta_{CH}^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{a4} - \beta_{c4})$$

$$\gamma^+ = \frac{1}{\sqrt{3}} (\gamma_{ac} + \gamma_{bc} + \gamma_{ab})$$

Таблица 76

с группой CH_2 в координатах симметрии (в 10^6 см^{-2})

γ^1	γ^2	φ	ψ	χ	γ_{bd}	α_{67}	Q_d
0	0	0	0	0	-0,05	0	-0,10
0	0	0	0	0	0	0	-0,10
0	0	0	0	0	-0,10	0	0
0	0	0,06	0	0,12	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0,18	0	0	0	0	0	0	0
0	0,18	0	0	0	-0,07	0	0,38
0	0	1,60	0	0	0	0	0,27
0	0	0	0,76	0	0	0	0
0	0	0	0	1,53	0	0	0
0	-0,07	0	0	0	0,20	0	0
0	0	0	0	0	0	2,10	0
0	0,08	0,07	0	0	0	0	1,04

$$\gamma^1 = \frac{2}{\sqrt{6}} \left(\gamma_{ac} - \frac{1}{2} \gamma_{bc} - \frac{1}{2} \gamma_{ab} \right)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\gamma_{bc} - \gamma_{ac})$$

$$\xi = \frac{1}{2} (\beta_{b\delta} + \beta_{b\epsilon} + \beta_{d\delta} + \beta_{d\epsilon})$$

$$\varphi = \frac{1}{2} (\beta_{b\delta} + \beta_{b\epsilon} - \beta_{d\delta} - \beta_{d\epsilon})$$

$$\psi = \frac{1}{2} (\beta_{b\delta} - \beta_{b\epsilon} + \beta_{d\delta} - \beta_{d\epsilon})$$

$$\chi = \frac{1}{2} (\beta_{b\delta} - \beta_{b\epsilon} - \beta_{d\delta} + \beta_{d\epsilon})$$

Исключены координаты

 β_{CH}^+ и ξ по условиям

$$\beta_{\text{CH}}^+ = -\gamma^+; \quad \xi = -\frac{\alpha_{56}}{2} - \frac{\gamma_{bd}}{2}$$

коэффициенты взаимодействия этих координат можно выписать в виде матрицы:

	β_{a4}	β_{a5}	β_{b4}	β_{b5}	Q_b
β_{a4}	1,12	-0,03	-0,49	-0,08	0,21
β_{a5}	-0,03	1,12	-0,08	-0,49	0,21
β_{b4}	-0,49	-0,08	1,12	-0,03	-0,07
β_{b5}	-0,08	-0,49	-0,03	1,12	-0,07
Q_b	0,05	0,05	-0,01	-0,01	1,06

Диагональные элементы во всех случаях или равны или близки друг другу. Взаимодействие координаты Q_b с координатой β_{b5} (или любой другой) передаётся ввиду «резонанса частот» на все координаты, и поэтому преобразование матрицы методом второго приближения абсолютно недопустимо. Введём теперь координаты симметрии (формулы перехода см. в табл. 72). После элементарных преобразований получим:

	ξ	φ	ψ	χ	Q_b
ξ	0,52	0	0	0	0,14
φ	0	1,66	0	0	0,27
ψ	0	0	0,76	0	0
χ	0	0	0	1,56	0
Q_b	0,03	0,07	0	0	1,06

Резонанс частот полностью отсутствует. Координаты ξ , φ , ψ и χ между собой не взаимодействуют. Координата Q_b связана лишь с координатами ξ и φ . Взаимодействие Q_b и ξ очень мало и его легко учесть во втором приближении. Это даёт:

$$D_{\xi\xi} \cong 0,52 - \frac{0,14 \cdot 0,03}{1,06 - 0,52} = 0,512; \quad D_{Q_b Q_b} \cong 1,06 + \frac{0,14 \cdot 0,03}{1,06 - 0,52} = 1,068.$$

Взаимодействие Q_b с φ несколько больше и в таблицах оно сохранено. Однако и его можно было бы учесть совершенно аналогично:

$$D_{\varphi\varphi} \cong 1,66 + \frac{0,27 \cdot 0,07}{1,66 - 1,06} \cong 1,69; \quad D_{Q_b Q_b} \cong 1,06 - \frac{0,27 \cdot 0,07}{1,66 - 1,06} = 1,03.$$

Таким образом, после преобразований к координатам симметрии упрощения уравнений вполне допустимы, имеют наглядный смысл («отталкивания» и «притяжения» слабо взаимодействующих частот) и не приводят к значительным ошибкам.

Точность таблиц 72—76 оценить достаточно трудно. Во всяком случае мы стремились, чтобы ошибка от отдельного преобразования не была много больше $0,005 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. В сумме это могло дать погрешность до $0,03—0,05 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, что для приближённых расчётов не существенно. Такая ошибка соответствует $\Delta\nu \cong 10 \text{ см}^{-1}$ в области частот 3000 см^{-1} ; $\Delta\nu \cong 25 \text{ см}^{-1}$ в области частот 1000 см^{-1} и $\Delta\nu \cong 50—70 \text{ см}^{-1}$ в области ниже 500 см^{-1} . Необходимо отметить, что таблицы 72—76 надо рассматривать как первый вариант таблиц. В них произведено много упрощений, допустимость которых проще всего проверить на опыте. Как и коэффициенты таблиц первого раздела, эти таблицы подлежат исправлению после систематического сравнения результатов вычислений и результатов наблюдений. Уточнению подлежат, в основном, только диагональные элементы и самые значительные из недиагональных. Именно в диагональных элементах накапливается погрешность, допущенная при пренебрежении различными взаимодействиями. При составлении таблиц 72—76 первая проверка уже произведена. С этой целью результаты расчёта частот бутана сравнивались с экспериментальными данными и некоторые коэффициенты (особенно относящиеся к C—N связям) были уточнены.

Необходимо ещё раз отметить принципиальное отличие данной методики приближённых вычислений от всех других, встречающихся в литературе. Обычно упрощение производится в самом начале расчёта, причём допустимость сделанных приближений не исследуется. В данной методике в начальных стадиях произведены лишь максимальная стандартизация и табулирование результатов. Только на последнем этапе, уже перед непосредственным решением векового уравнения, сделаны приближения, допустимость которых совершенно очевидна. Погрешность, возникающая в результате таких приближений, невелика и поддаётся оценке.

Подведём итог. Таблицы полных коэффициентов взаимодействия позволяют быстро написать в численном виде вековое уравнение сложной молекулы. Преобразование к координатам симметрии отдельных групп позволяет упростить уравнение. Это преобразование можно произвести заранее и его результаты собрать в удобные таблицы. Применение второго приближения для учёта взаимодействия делает такие таблицы очень простыми. Число нулей увеличивается в несколько раз.

В результате весь процесс расчёта частот сложной молекулы чрезвычайно сокращается и включает следующие элементарные операции:

- 1) Необходимо нарисовать структурную формулу молекулы и обозначить естественные координаты.
- 2) Ввести обозначение координат симметрии через естественные координаты данной молекулы по образцу таблиц настоящей главы.
- 3) Вычертить матрицу определителя с числом строк и столбцов, равных числу координат молекулы.

Упрощённое вековое

	$\beta_{\text{CH}_3}^+(1)$	$\beta_{\text{CH}_3}^1(1)$	$\beta_{\text{CH}_3}^2(1)$	$\alpha_{\text{CH}_3}^1(1)$	$\alpha_{\text{CH}_3}^2(1)$	Q_a	$\varphi(2)$	$\psi(2)$	$\chi(2)$	γ_{ab}
$\beta_{\text{CH}_3}^+(1)$	1,86	0	0	0	0	-0,10	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^1(1)$	0	1,17	0	0,32	0	0	-0,16	0	0	0,28
$\beta_{\text{CH}_3}^2(1)$	0	0	1,17	0	-0,32	0	0	-0,28	-0,18	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^1(1)$	0	0,44	0	2,00	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^2(1)$	0	0	-0,44	0	2,00	0	0	0	0	0
Q_a	-0,11	0	0	0	0	1,04	-0,07	0	0	0
$\varphi(2)$	0	-0,29	0	0	0	-0,27	1,60	0	0	0
$\psi(2)$	0	0	-0,28	0	0	0	0	0,76	0	0
$\chi(2)$	0	0	-0,18	0	0	0	0	0	1,53	0
γ_{ab}	0	0,15	0	0	0	0	0	0	0	0,20
Q_b	0	-0,08	0	0	0	-0,17	0,07	0	0	0
$\varphi(3)$	0	0	0	0	0	0	0,04	0	0	0
$\psi(3)$	0	0	-0,04	0	0	0	0	0,20	-0,15	0
$\chi(3)$	0	0	0	0	0	0	0	-0,15	0,10	0
γ_{bc}	0	0	0	0	0	-0,33	0	0	0	0,06
Q_c	0	0	0	0	0	-0,03	0	0	0	-0,09
$\beta_{\text{CH}_3}^+(4)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^1(4)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^2(4)$	0	0	0	0	0	0	0	-0,04	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^1(4)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^2(4)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Примечания. 1) Координаты для второй группы CH_2 (2) и второй. Этот выбор сделан в связи с наличием в молекуле бутана центра симметрии.

2) Элементы, обведённые чертой, получены непосредственным вычислением, CH_3 и CH_2 . В данном случае это взаимодействие необходимо учитывать.

Таблица 77

уравнение молекулы бутана

Q_b	$\varphi(3)$	$\psi(3)$	$\chi(3)$	γ_{bc}	Q_c	$\beta_{CH_3}^+(4)$	$\beta_{CH_3}^1(4)$	$\beta_{CH_3}^2(4)$	$\alpha_{CH_3}^1(4)$	$\alpha_{CH_3}^2(4)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-0,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	-0,04	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-0,17	0	0	0	-0,09	-0,03	0	0	0	0	0
0,27	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,20	-0,15	0	0	0	0	-0,04	0	0
0	0	-0,15	0,10	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,06	-0,33	0	0	0	0	0
1,01	0,07	0	0	0	-0,17	0	-0,08	0	0	0
0,27	1,60	0	0	0	-0,27	0	-0,29	0	0	0
0	0	0,76	0	0	0	0	0	-0,28	0	0
0	0	0	1,53	0	0	0	0	-0,18	0	0
0	0	0	0	0,20	0	0	0,15	0	0	0
-0,17	-0,07	0	0	0	1,04	-0,11	0	0	0	0
0	0	0	0	0	-0,10	1,86	0	0	0	0
-0,33	-0,16	0	0	0,28	0	0	1,17	0	0,32	0
0	0	-0,28	-0,18	0	0	0	0	1,17	0	-0,32
0	0	0	0	0	0	0	0,44	0	2,00	0
0	0	0	0	0	0	0	0	-0,44	0	2,00

группы $CH_3(4)$ отличаются знаком от введённых в тексте и таблицах 73 и 74. Все координаты эквивалентны относительно центра симметрии.

а не из таблиц 73 и 74; они характеризуют взаимодействие несмежных групп

4) Заполнить клетки этой матрицы, непосредственно переписывая таблицы 72—76. При этом необходимо обращать внимание на знак элементов, связанный с обозначением координат симметрии¹⁾.

5) Решить упрощённое вековое уравнение.

Первые четыре операции уже подробно освещены. Общее время составления определителя совершенно ничтожно. При некотором навыке это требует для сложных молекул (50—60 степеней свободы) не более 1—2 часов. Если различные субматрицы заготовить заранее (например, типографским способом), то, комбинируя их в порядке, определяемом структурой молекулы, можно довести время всех четырёх операций до нескольких минут.

Приближённый расчёт спектра бутана

Рассмотрим последнюю операцию — решение приближённого векового уравнения. Время этой операции определяется необходимой точностью решения. При желании получить наибольшую точность следует применить метод последовательной диагонализации или методы итерации (см. гл. 8). Предварительно надо использовать точную симметрию молекулы относительно оси или центра симметрии. Например, в молекуле бутана $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ можно образовать новые координаты, симметричные и антисимметричные относительно центра симметрии молекулы.

Подобные операции были описаны во многих местах, и мы не будем на них останавливаться. Значительно важнее выяснить, не имеется ли каких-либо способов грубого решения уравнения, которые позволили бы быстро охарактеризовать спектр молекулы, найти характеристичные частоты, найти число частот в различных областях спектра и сравнить эту грубую картину с экспериментом. Экспериментальные значения частот, если они правильно интерпретированы, будут являться точным решением векового уравнения²⁾. К счастью, применение координат симметрии настолько упростило вековое уравнение, что такое грубое решение вполне возможно. Ход вычисления лучше всего пояснить на примере. В качестве первого примера удобно рассмотреть молекулу бутана.

В таблице 77 приведена матрица векового уравнения бутана, образованная с помощью таблиц 72—76. Чтобы не загромождать таблицу, мы сразу исключили те строки и столбцы, которые содержат нули всюду, кроме диагональных элементов. Они соответствуют

¹⁾ С помощью таблиц, приведённых в этой главе, можно написать вековое уравнение только для парафинов. Как уже упоминалось, подобные таблицы можно составить и для многих других типов молекул. Методы расчёта совершенно аналогичны.

²⁾ Если ангармоничность колебаний мала и не отражается на значениях частот,

корням уравнения; получающимся без всяких расчётов, а именно координатам q_{CH_2} и q_{CH_3} (10 частот) и координатам α_{CH_2} (2 частоты). Это понижает степень уравнения таблицы 77 до 21 (вместо 33). Расчёту и интерпретации частот q_{CH_2} и q_{CH_3} посвящён специальный раздел следующей главы (см. стр. 508).

Перейдём к подробному описанию приближённого решения уравнения. Основная идея такого решения сводится к следующему. Пусть мы имеем взаимодействие трёх координат x_1, x_2, x_3 , выражаемое определителем

$$\begin{vmatrix} x_1 & D_{11} - \nu^2 & D_{12} & D_{13} \\ x_2 & D_{21} & D_{22} - \nu^2 & D_{23} \\ x_3 & D_{31} & D_{32} & D_{33} - \nu^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (13.13)$$

Чтобы найти приближённое решение, соответствующее изменению координаты x_1 , необходимо рассмотреть взаимодействие координат x_1 и x_2 , определяемое элементами D_{12}, D_{21} и разностью недиагональных элементов $D_{11} - D_{22}$ (см. гл. 8), и взаимодействие x_1 и x_3 , определяемое $D_{13}D_{31}$ и $D_{11} - D_{33}$. Если все взаимодействия очень малы и можно удовлетвориться вторым приближением (первым приближением является величина $\nu_0 = D_{11}$), то решение примет вид:

$$\nu^2(x_1) = D_{11} + \frac{D_{12}D_{21}}{D_{11} - D_{22}} + \frac{D_{13}D_{31}}{D_{11} - D_{33}}. \quad (13.14)$$

Если второе приближение не удовлетворительно (условие $\frac{D_{12}D_{21}}{D_{11} - D_{22}} \ll \ll D_{11} - D_{22}$ не соблюдается), то необходимо отдельно решать каждую пару квадратных уравнений (x_1, x_2) и (x_1, x_3) с помощью таблицы 28 главы 8. В этой таблице все решения сделаны заранее. Значение $\nu^2(x_1)$ будет аналогично суммой трёх членов: D_{11} , поправки от взаимодействия с x_1 , поправки от взаимодействия с x_3 . Такой метод расчёта очень прост, но результаты его грубо приближены. В самом деле, в данном случае сделано два существенных предположения:

1. При преобразовании субматрицы (x_1, x_2) к диагональному виду не изменяются значения элементов $D_{13}, D_{23}, D_{31}, D_{32}$. В действительности, они преобразуются по формулам, приведённым в главе 8, например

$$D'_{13} = D_{13} \cos \alpha + D_{23} \sin \alpha. \quad (13.15)$$

Если α мало, то это предположение верно. α тем меньше, чем меньше взаимодействие координат x_1 и x_2 . Оно определяется формулой $\text{tg } \alpha = \frac{\Delta \nu^2}{\sqrt{D_{12}D_{21}}}$. Если бы имело место резонансное взаимодействие x_1 и x_2 (т. е. $D_{11} = D_{22}$), то $\text{tg } \alpha = 1$; $\sin \alpha = \cos \alpha$ и изменение

коэффициентов D_{ik} было бы весьма велико. Таким образом, при расчёте частот на основе предположения об аддитивности поправок (13.14) мы делаем ошибки тем больше, чем взаимодействие ближе к резонансному.

Однако практически определитель для бутана очень прост, больших взаимодействий немного и они могут быть учтены грубо ориентировочно. Для оценки поправок может служить таблица 286, где приведены значения $\operatorname{tg} \alpha$. Для выяснения подробностей необходимо обратиться к главе 8, где все операции продельваются точно.

2. На взаимодействие x_1 с x_2 и с x_3 не влияет взаимная связь координат x_2 и x_3 . Это предположение также верно лишь в частных случаях и неверно, если взаимодействие носит резонансный характер. В последнем случае необходимо специальное рассмотрение.

Таким образом, приближённый метод решения задачи имеет вполне определённые границы применимости. Его нельзя применять во всех случаях как стандартный метод. Применение метода можно рекомендовать лишь после того, как получена значительная практика точного расчёта частот методом последовательной диагонализации и применения приближённой симметрии. В этом случае легко оценить полученную ошибку и допустимость того или иного грубого предположения.

При приближённом решении векового уравнения мы будем рассматривать различные взаимодействия как независимые только в том случае, если они действительно невелики. Там, где это условие нарушается, необходимо строгое решение задачи, но уже для определителей более низких степеней, в которых благодаря резонансу можно применить координаты симметрии и тем упростить их. Таким образом, при решении уравнения бутана мы будем применять комбинированный метод решения. Всё это, однако, не требует и часа времени, хотя даёт возможность произвести полный анализ и сравнительно точный расчёт спектра.

Перейдём к практическому расчёту. Проще всего определить корень, соответствующий изменению координаты $\beta_{\text{ОН}_3}^+$. Она слабо взаимодействует только с координатой Q_a , и это взаимодействие учитывается вторым приближением $v^2(\beta_{\text{ОН}_3}^+) = 1,86 + \frac{(-0,10) \cdot (-0,11)}{1,86 - 1,04} = 1,87$.

Другой группе CH_3 соответствует точно такое же значение корня. Сравнение с экспериментом дано в таблице 78. Столь же просто получить значения корней α^1 и α^2 . Эти координаты взаимодействуют только с координатами β^1 и β^2 . Если бы координата β^1 не взаимодействовала с другими координатами, то решение было бы решением простого квадратного уравнения

$$\begin{vmatrix} 1,17 - v^2 & 0,32 \\ 0,44 & 2,00 - v^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (13.16)$$

Значение корней уравнения легко получить с помощью таблицы 28. При расчёте эту таблицу всегда надо иметь под руками. Один из корней уравнения (13.16) : $\nu^2(\alpha^1) = 2,00 + 0,15 = 2,15$. Однако координата β^2 не изолирована и взаимодействует с координатами φ , γ , Q .

Таблица 78

Сравнение экспериментальных значений частот бутана и значений, вычисленных с помощью приближённых таблиц 72—73 (в $см^{-1}$)

$\nu_{набл}$		$\nu_{выч}$	Координаты
комбинационные	инфракрасные		
222 (0)		245	$\gamma (-)$
319 (1/2)		425	$\gamma (+)$
426 (5)		671	$\psi (-)$
	689 (3)		
	750 (2)		
785 (2)		806	$\psi (+)$
833 (3)	833 (4)	813	$Q (+), Q_b$
	892 (1)		
952 (1)	954 (4)	995	$\beta^1_{CH_3}, \varphi$
978 (1)		995	$\beta^1_{CH_3}, (\varphi, Q)$
	1004 (3)		
	1042 (1)		
1057 (6)		1030	$\beta^2_{CH_3} (\psi)$
		1030	$Q (-)$
1070 (1)			
1145 (4)	1132 (4)	1114	$\beta^2_{CH_3} (\psi)$
	1205 (4)	1145	$Q (+), Q_b$
	1281 (1)	1237	$\chi (-)$
1300 (6)		1292	$\varphi (-)$
		1308	$\chi (+)$
		1338	$\varphi (+)$
		1368	$\{ \alpha_{CH_3} = -\beta_{CH_3} \}$
		1368	
1450		1450	α_{CH_3} (4 частоты)
		1470	α_{CH_3} (4 частоты)

Согласно преобразованиям типа (13.15) координата α^1 также будет испытывать небольшое воздействие от этих координат. В данном случае оно будет мало, так как $tg \alpha \cong \frac{1}{3}$ невелик и, кроме того, частота α весьма удалена от всех других частот. Таким образом,

$$\nu^2(\alpha^1) = 2,00 + 0,15 + 0,02 = 2,17.$$

Совершенно аналогично решение для корней уравнения α^2 и корней α^1 и α^2 второй группы CH_3 . Все их значения практически сливаются в одно. Частоты являются вырожденными. Этот результат расчёта хорошо согласуется с экспериментом. Во всех спектрах нормальных парафинов наблюдаются только две частоты α , одна из которых принадлежит группе CH_2 , другая — группе CH_3 . Все они обычно очень интенсивны, что свидетельствует также и о наложении нескольких независимых частот.

Не представляет затруднений и определение корней γ . Каждая из координат γ испытывает воздействие от координат β^1 и Q и кроме того координаты взаимодействуют между собой:

$$v^2(\gamma) = 0,20 - 0,05 (\text{от } \beta^1) - 0,03 (\text{от } Q) \pm 0,06 (\text{от } \gamma) = \begin{matrix} 0,18 (\gamma_1 + \gamma_2) \\ 0,06 (\gamma_1 - \gamma_2). \end{matrix}$$

Рассмотрим теперь один из наиболее сложных случаев. Взаимодействие координат $\beta^2(1)$, $\psi(1)$, $\psi(2)$, $\beta^2(2)$ между собой очень велико, взаимодействие с другими координатами мало. Это последнее можно учесть приближённо в виде аддитивных поправок и затем рассмотреть «резонансное» взаимодействие координат β и ψ . Если $\text{tg } \alpha$ велик, то желательно ввести некоторые грубые исправления недиагональных элементов. Чтобы сделать весь ход расчёта по возможности яснее, произведём его подробно, выписывая некоторые промежуточные стадии. При практическом расчёте это не требуется и большинство операций легко производить в уме, делая соответствующие исправления непосредственно в исследуемом уравнении (в данном случае в табл. 77).

Взаимодействие всех координат, связанных с β^2 и ψ , можно представить матрицей, которая является простым извлечением из таблицы 78:

$\beta^2(1)$	1,17 — 0,32	— 0,28	— 0,18	— 0,04	0	0	0	
$\alpha^2(1)$	— 0,44	2,00	0	0	0	0	0	
$\psi(2)$	— 0,28	0	0,76	0	0,20	— 0,15	0	— 0,04
$\chi(2)$	— 0,18	0	0	1,53	— 0,15	0,10	0	0
$\psi(3)$	— 0,04	0	0,20	— 0,15	0,76	0	0	— 0,28
$\chi(3)$	0	0	— 0,15	0,10	0	1,53	0	— 0,18
$\alpha^2(4)$	0	0	0	0	0	0	2,00	— 0,44
$\beta^2(4)$	0	0	— 0,04	0	— 0,28	— 0,18	— 0,32	1,17

(13.17)

Вековое уравнение этой матрицы очень несложно и его можно решить точно без большого труда. Однако нас интересует здесь именно приближённое решение. Необходимо приближённо учесть влияние координат α и χ на координаты β^2 и ψ . Если преобразовать квадрат, характеризующий взаимодействие β^2 и α^2 (отмечен пункти-

ром), к диагональной форме (решить квадратное уравнение), то получим

$$\begin{vmatrix} 1,02 & 0 \\ 0 & 2,15 \end{vmatrix}.$$

$\operatorname{tg} \alpha$ для такого преобразования равен 0,3. Значение косинуса равно 0,95, значение синуса 0,3. Взаимодействие β^2 со всеми остальными координатами уменьшится, так как по формуле (13.15) все элементы необходимо умножить на 0,95. Это изменение крайне незначительно. Взаимодействие β^2 с χ учитывается независимо подобным образом. Оно вызывает дополнительное смещение — 0,06. $\operatorname{tg} \alpha$ этого преобразования равен 0,37, т. е. все элементы вновь уменьшаются в 0,95 раза. Таким образом, диагональный элемент β^2 после учёта взаимодействия с α и χ равен 0,96, а все недиагональные элементы умножаются на $0,95 \times 0,95 = 0,90$. Взаимодействие координаты ψ с координатой χ ещё меньше. Оно приводит к смещению диагонального элемента на — 0,03. Значение косинуса в этом случае больше 0,95, т. е. недиагональные элементы не изменяются.

Таким образом, взаимодействие β^2 и ψ можно выписать в виде отдельной матрицы

$$\begin{vmatrix} \beta^2(1) & 0,96 & -0,25 & -0,04 & 0 \\ \psi(2) & -0,25 & 0,73 & 0,20 & -0,04 \\ \psi(3) & -0,04 & 0,20 & 0,73 & -0,25 \\ \beta^2(4) & 0 & -0,04 & -0,25 & 0,96 \end{vmatrix}. \quad (13.18)$$

Упростить матрицу (13.18) проще всего введением координат $\beta^2(1) \pm \beta^2(4)$ и $\psi(2) \pm \psi(3)$. Это позволяет разбить её на две, независимые друг от друга:

$$\begin{vmatrix} \beta^2(-) & 0,96 & -0,21 & 1,04 \\ \psi(-) & -0,21 & -0,53 & 0,45 \end{vmatrix}; \quad \begin{vmatrix} \beta^2(+) & 0,96 & -0,29 & 1,24 \\ \psi(+) & -0,29 & 0,93 & 0,65 \end{vmatrix}. \quad (13.19)$$

Таким образом, мы свели сложную задачу к решению квадратных уравнений. С помощью таблицы 28 находим решения, приведённые справа от матриц.

Рассмотрим теперь корень, соответствующий координате χ . Координата χ взаимодействует с координатой β^2 и координатой ψ . Первое даёт смещение частоты + 0,06, второе + 0,03. Недиагональные элементы надо умножить на величину $\cos \alpha = 0,90$. Решение задачи и здесь сводится к квадратному уравнению

$$\begin{vmatrix} \chi(2) & 1,53 + 0,09 - \nu^2 & 0,09 \\ \chi(3) & 0,09 & 1,53 + 0,09 - \nu^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (13.20)$$

Корень уравнения $\nu^2 = 1.71$ соответствует симметричной координате $\chi(2) + \chi(3)$, корень $\nu^2 = 1.53$ — антисимметричной координате $\chi(2) - \chi(3)$.

Разберём теперь второй сложный случай — сильное «резонансное» взаимодействие координат $\beta^1(1)$, Q_a , $\varphi(2)$, Q_b , $\varphi(3)$, Q_c , $\beta^1(4)$. Слабое взаимодействие этих координат с α и γ учтём предварительно. В результате матрица примет вид:

$$\begin{array}{l|cccccccc}
 \beta^1(1) & 1,07 & 0 & -0,14 & -0,30 & 0 & 0 & 0 \\
 Q_a & 0 & 1,06 & -0,07 & -0,17 & 0 & -0,03 & 0 \\
 \varphi(2) & -0,26 & -0,27 & 1,60 & 0,27 & 0,04 & 0 & 0 \\
 Q_b & -0,07 & -0,17 & 0,07 & 1,04 & 0,07 & -0,17 & -0,07 \\
 \varphi(3) & 0 & 0 & 0,04 & 0,27 & 1,60 & -0,27 & -0,26 \\
 Q_c & 0 & -0,03 & 0 & -0,17 & -0,07 & 1,06 & 0 \\
 \beta^1(4) & 0 & 0 & 0 & -0,30 & -0,14 & 0 & 1,07
 \end{array} \quad (13.21)$$

Координата φ слабее связана с другими координатами и её можно было бы отделить приближённо (с исправлением недиагональных элементов). Мы хотим, однако, продемонстрировать разные возможности. Её удобно отделить и на следующем этапе. Чтобы разбить матрицу на две, введём координаты $\beta^1(1) \pm \beta^1(4)$; $Q_a \pm Q_c$; $\varphi(2) \pm \varphi(3)$:

$$\begin{array}{l|cccc}
 \beta(+) & 1,07 & 0 & -0,14 & -0,30 \\
 Q(+) & 0 & 1,03 & -0,07 & -0,17 \\
 \varphi(+) & -0,26 & -0,27 & 1,64 & 0,27 \\
 Q_b & -0,14 & -0,34 & 0,14 & 1,04
 \end{array} ; \quad (13.22)$$

$$\begin{array}{l|cccc}
 \beta(-) & 1,07 & 0 & -0,14 & 1,00 \\
 Q(-) & 0 & 1,09 & -0,07 & 1,05 \\
 \varphi(-) & -0,26 & -0,27 & 1,56 & 1,67.
 \end{array}$$

Решения второго уравнения легко получаются приближённым методом. Они приведены справа от матрицы. Укажем, что в данном случае применение приближённого метода опасно, так как координаты $\beta(-)$ и $Q(-)$ имеют почти одинаковые диагональные элементы. Поэтому отдельное взаимодействие этих координат с координатой φ приведёт к появлению малых членов взаимодействия и между ними. Ошибку оценить легко ($\sim 0,01-0,02$). Таким образом, это уравнение имеет корни 0,99; 1,06; 1,67.

Решение уравнения для симметричных координат значительно сложнее. Корень уравнения для координаты $\varphi(+)$ отделяется при-

ближенно. Это даёт $v^2(\varphi +) = 1,64 + 0,06$ (от $\beta +$) $+ 0,03$ (от $Q+$) $+ 0,06$ (от Q_b) $= 1,79$. Однако остающееся уравнение

$$\begin{array}{l} \beta (+) \\ Q (+) \\ Q_b \end{array} \left| \begin{array}{ccc} 1,01 - v^2 & 0 & -0,30 \\ 0 & 1,00 - v^2 & -0,17 \\ -0,14 & -0,34 & 0,98 - v^2 \end{array} \right| = 0 \quad (13.23)$$

нельзя решить приближенно. Это единственный случай в данной задаче, где требуется строгое решение методом последовательной диагонализации. Выполняя все необходимые вычисления (см. гл. 8), можно получить следующие значения корней: $v^2 = 0,99$ ($\beta +$); $0,68$ (Q); $1,31$ (Q).

Этими выкладками заканчивается решение уравнения для частот колебаний молекулы бутана. Все результаты расчёта сведены в таблице 78¹⁾. Там же приведены экспериментальные значения. Совпадение результатов исключительно хорошее. Это доказывает, что таблицы 72 и 73 представляют собой высокое приближение к действительности и в них учтены все взаимодействия, которые оказывают значительное влияние на частоты спектра. С помощью таблиц легко рассчитать спектр любого нормального парафина, причём время, необходимое для расчёта, составляет всего несколько часов. Точность расчёта примерно 20—40 см, что вполне достаточно для интерпретации спектра. В дальнейшем таблицы этой главы будут использованы для решения и некоторых других задач. Расчёт частот нормального бутана имел целью лишь иллюстрацию метода решения.

1) В таблице отсутствуют частоты в области 2700—3000 см⁻¹. Интерпретации этих частот в колебательных спектрах нормальных парафинов посвящён специальный раздел следующей главы.

РАСЧЁТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Пропан¹⁾

Изучению колебательных спектров парафиновых углеводородов посвящено значительное число работ. В последнее время получены точные значения частот для пентанов, гексанов, гептанов и октанов²⁾. Эти спектры очень сложны и часто тождественны для родственных молекул. Удовлетворительной интерпретации частот, полученных экспериментально, до сих пор не имелось. Попытки расчёта, сделанные Питцером, Мекке, Касселем, Кирквудом³⁾ и некоторыми другими авторами, не привели к удовлетворительным результатам. Все они исходили из более простых моделей и допустили слишком грубые приближения.

Решение задачи можно провести двумя способами. Проще всего легко использовать субматрицы вековых уравнений, приведённые в предыдущей главе. Это даёт приближённое решение, которое, как мы видели при расчёте частот бутана, неплохо согласуется с экспериментальными значениями. Однако в данном случае нетрудно провести и более строгое вычисление частот. В главе 13 мы описали метод преобразования матрицы векового уравнения к координатам приближённой симметрии отдельных групп и проиллюстрировали его именно на молекулах парафинового ряда. В таблице 71 приведены элементы векового уравнения для любого нормального парафина. Решая эти уравнения методом последовательной диагонализации, легко получить значения частот. Предварительно целесообразно использовать полную симметрию молекул пропана, пентана, гептана относительно оси второго порядка и плоскости проходящих через средний атом углерода и молекул бутана, гексана, октана относительно центра и оси, проходящей через центр. Схема молекул, обозначения естественных координат и элементы симметрии вновь повторены на рис. 145.

¹⁾ М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ДАН **32**, 481 (1941); ЖФХ **17**, 145 (1943).

²⁾ П. А. Бажулин, А. Ф. Плате, О. П. Соловова, Б. А. Казанский, Изв. АН, сер. хим. **1**, 13 (1941); П. А. Бажулин, М. Ф. Бокштейн и др., Изв. АН, сер. хим. **3**, 198 (1943).

³⁾ К. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **8**, 711 (1940); R. Мекке, Zs. f. Phys. Chem. B. **36**, 347 (1937); L. S. Kassel, J. Chem. Phys. **3**, 326 (1935); J. G. Kirkwood, Chem. Phys. **7**, 506 (1939).

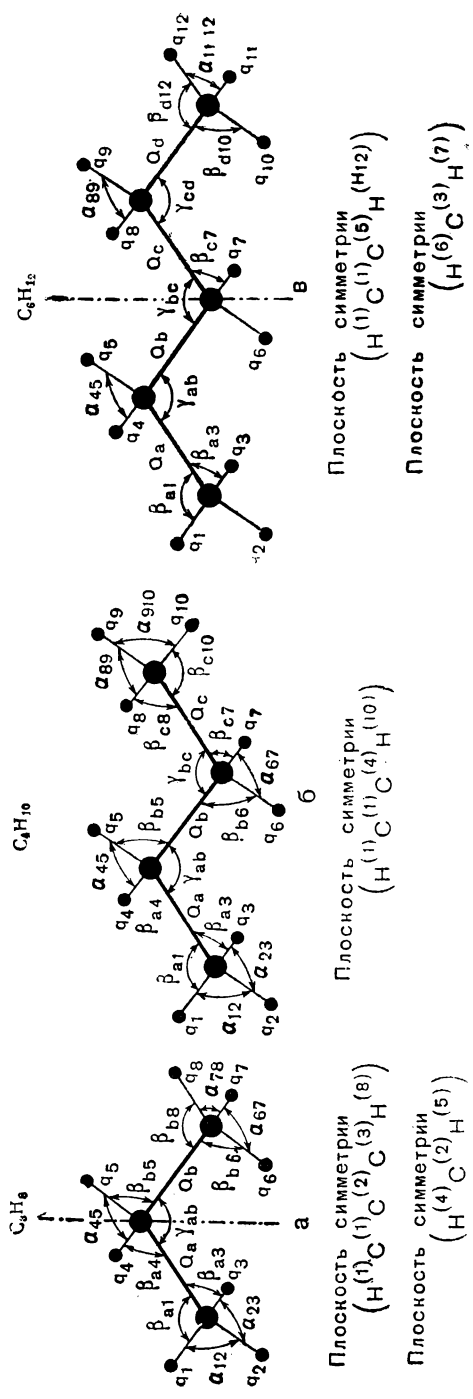


Рис. 145. Координаты молекул C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} . a — ось симметрии C_3 ; β — ось симметрии перпендикулярна к плоскости чертежа; δ — ось симметрии C_2 .

Обозначения координат приближённой симметрии через естественные координаты приведены в главе 13.

Симметрия молекул относительно оси, плоскости или центра проявляется в симметрии матриц 71. Учёт такой симметрии не представляет труда и сильно упрощает уравнения, которые и без того уже не очень сложны. Следует подчеркнуть, что это преобразование необходимо производить отдельно для векового уравнения каждой молекулы. До сих пор при преобразовании к координатам симметрии отдельных групп мы стремились ввести преобразования, общие для всех молекул парафинового ряда. Именно поэтому матрица табл. 71 и обладает столь высокой степенью общности. На последнем этапе соблюдение такого условия невозможно и расчёт частот каждой молекулы надо проводить отдельно.

В таблице 79 приведены матрицы вековых уравнений различных типов симметрии для молекул пропана. В этих матрицах, как и в табл. 71, не содержатся строки и столбцы, соответствующие координатам q_{CH_3} , q_{OH} и α_{CH_3} . Они не взаимодействуют с остальными координатами и уже были отделены.

Таблицу 79 полезно сравнить с таблицей 65. Такое сравнение ещё раз показывает большую плодотворность методов расчёта, последовательно учитывающих приближённую и точную симметрию молекулы. Матрица векового уравнения пропана в естественных координатах имеет 25 строк и столбцов (табл. 65). Взаимодействия различных координат весьма велики. Преобразованная матрица таблицы 79 распадается на 4 независимых: 2 пятого и 2 третьего порядка с большим числом нулей. Решение уравнений обычным методом не представляет труда и требует всего 2—3 часа.

В таблице 80¹⁾ приведены результаты решения, т. е. вычисленные значения частот молекулы пропана. Совпадение с наблюдаемыми значениями достаточно хорошее. Наибольшее отклонение $\nu_{выч} - \nu_{набл}$ составляет всего 25 см^{-1} . Такая точность позволяет полностью интерпретировать весь спектр и совершенно однозначно приписать наблюдаемые частоты. В последнем столбце таблицы приведены основные координаты, изменяющиеся при колебании с данной частотой. В большинстве случаев указана только одна важная координата, изменяющаяся сильнее всего. Иногда отмечена и другая координата с меньшим весом. Сопоставление экспериментальной частоте только одной (или двух) координат стало возможным ввиду небольших взаимодействий координат симметрии между собой (см. табл. 79). Данное нормальное колебание весьма близко к колебаниям, содержащим изменения только одной координаты приближённой симметрии. Конечно, иногда отклонения достаточно велики и их необходимо

¹⁾ В этой таблице, а также в таблицах 81—89 мы не приводим частот связей C—H. Их интерпретации посвящён специальный раздел (см. ниже).

учитывать. Общий характер взаимодействия координат друг с другом легко оценить по недиагональным элементам матриц (79).

Таблица 79

Элементы вековых уравнений молекулы пропана после использования точной и приближённой симметрии (в 10^6 см^{-2})

I. Колебания, симметричные относительно оси второго порядка и плоскости углеродной цепочки A'

α_{CH_3}	2,06	0,38	0	0	0
β_{CH_3}	0,15	1,36	-0,70	-0,33	0
$\alpha_{\text{CH}_3} = -\beta_{\text{CH}_3}$	0	-0,23	1,69	0	0
Q	0	-0,09	0	0,87	0
γ	0	0	0	0	0,15

II. Колебания, антисимметричные относительно оси второго порядка и симметричные относительно плоскости углеродной цепочки B'

α_{CH_3}	2,06	0,38	0	0	0
β_{CH_3}	0,15	1,36	-0,70	-0,33	-0,27
$\alpha_{\text{CH}_3} = -\beta_{\text{CH}_3}$	0	-0,23	1,69	0	-0,05
Q	0	-0,09	0	1,21	-0,13
φ	0	-0,22	-0,10	-0,26	1,66

III. Колебания, симметричные относительно оси второго порядка и антисимметричные относительно плоскости углеродной цепочки A''

β_{CH_3}	1,24	0,48	-0,15
α_{CH_3}	0,36	1,96	0,10
χ	-0,30	0,20	1,56

IV. Колебания, антисимметричные относительно оси второго порядка и плоскости углеродной цепочки B''

β_{CH_3}	1,24	0,48	-0,20
α_{CH_3}	0,36	1,96	0,15
ψ	-0,40	0,30	0,76

Полученные результаты снова подтверждают целесообразность применяемой расчётной методики при анализе спектров органических молекул. Спектр пропана столь сложен, что его интерпретация любыми другими методами совершенно невозможна. Кольрауш и Кёппль¹⁾ и Мекке²⁾ сделали скромную попытку найти в спектре две частоты,

¹⁾ K. W. K. Kohlrusch u. F. Köppl, Zs. f. Phys. Chem. B. 26, 209 (1934).

²⁾ R. Мекке, Zs. f. Phys. Chem.. B. 36, 347 (1937).

которые соответствуют колебаниям связей С—С. Несмотря на ограниченность задачи, её решение не удалось. Оба автора правильно приписали частоту 867 (8) симметричным колебаниям Q . Антисимметричному колебанию Q Мекке приписал частоту 940 (0), а Кольрауш

Таблица 80

Расчёт и интерпретация спектра пропана

$\nu_{\text{набл}} (\text{см}^{-1})$		$\nu_{\text{выч}}^2$ (в 10^6 см^{-2})	$\nu_{\text{выч}}$ (см^{-1})	Симм.	Связи и углы, изменяющиеся при колебании
комбинационные	инфракрасные				
373 (16)		0,15	~ 400	A'	γ
	735 (5)	} 0,60	774	B''	$\psi (\beta_{\text{CH}_3})$
	750 (6)				
867 (8)	865 (3)	0,85	894	A'	$Q_a = Q_b$
940 (0)	930 (5)	0,91	954	B'	$\beta_{\text{CH}_3} (Q)$
1053 (3)	1060 (3)	1,01	1005	A''	β_{CH_3}
		1,08	1040	A'	β_{CH_3}
		1,13	1063	B''	$\beta_{\text{CH}_3} (\psi)$
1149 (2)	1170 (5)	1,30	1140	B'	$Q_a = -Q_b (\beta_{\text{CH}_3})$
1278 (1)		1,53	1237	A''	χ
		1,65	1285	B'	φ
		1,91	1382	A'	$\alpha_{\text{CH}_3} = -\beta_{\text{CH}_3}$
1450 (7)		1,93	1390	B'	$\alpha_{\text{CH}_3} = -\beta_{\text{CH}_3}$
		2,10	1450	A'	α_{CH_3}
		2,17	1470	A'	α_{CH_3}
		2,17	1470	B'	α_{CH_3}
		2,21	1487	B''	α_{CH_3}
		2,22	1490	A''	α_{CH_3}

и Кёппль — частоту 1053 (3). На самом деле этому колебанию больше всего соответствует частота 1149 (2). Однако оно содержит, кроме того, значительную долю изменений угла β_{CH_3} , т. е. задача, поставленная авторами, строго говоря, вовсе не имеет решения.

Бутан¹⁾

Перейдём теперь к молекуле бутана. В таблице 81 приведены решения уравнения таблицы 71²⁾, упрощённого путём использования

¹⁾ М. Ельяшевич и Б. Степанов, ДАН 32, 481 (1943); ЖФХ 17, 145 (1943).

²⁾ Молекула бутана была рассчитана приближённо в главе 13. Мы даём здесь более строгое решение. Результаты практически одинаковы.

Таблица 81

Расчёт и интерпретация спектра бутана (ν в $см^{-1}$, ν^2 в $10^6 см^{-2}$)

$\nu_{набл}$		$\nu_{выч}^2$	$\nu_{выч}$	Симм.	Связи и углы, изм. при колебании
комбинационные	инфракрасные				
222 (0)		0,06	245	B_u	$\gamma_{ab} = -\gamma_{bc}$
319 (1/2)		изомер <i>n</i> -бутана			
426 (5)		0,18	425	A_g	$\gamma_{ab} = \gamma_{bc}$
	689 (3)	0,47	686	A_u	$\psi_2 = -\psi_3$
	750 (2)	изомер <i>n</i> -бутана			
785 (2)		0,66	813	B_g	$\psi_2 = \psi_3$ (β_{CH_3})
833 (8)	833 (4)	0,71	843	A_g	$Q_a = Q_c, Q_b$
	892 (1)				
952 (1)	954 (4)	0,98	990	B_u	$\beta_{CH_3} (\ddagger)$
978 (1)		1,02	1010	A_g	β_{CH_3}, Q_b
	1004 (3)	изомер <i>n</i> -бутана			
	1042 (1)	изомер <i>n</i> -бутана			
1057 (6)		1,06	1030	B_u	$Q_a = -Q_c$
		1,06	1030	A_u	β_{CH_3}
1070 (1)		изомер <i>n</i> -бутана			
		1,28	1131	B_g	β_{CH_3}, ψ, χ
1145 (2)	1132 (4)	1,34	1158	A_g	$Q_b, Q_u = Q_c, \beta_{CH_3}$
	1205 (4)	1,53	1237	A_u	$\chi_2 = -\chi_3$
	1281 (2)	1,69	1300	B_u	$\varphi_2 = -\varphi_3$
1300 (1)		1,71	1308	B_g	$\chi_2 = \chi_3$
		1,78	1334	A_g	$\varphi_2 = \varphi_3$
		1,92	1386	B_u	$\alpha_{CH_3} = -\beta_{CH_3}$
		1,93	1389	A_g	$\alpha_{CH_3} = -\beta_{CH_3}$

Обозначения: A_g — полносимметричные колебания; A_u — колебания, симм. относит. оси и антисимметр. относит. центра; B_g — колебания, антисимм. относит. оси и симметр. относит. центра; B_u — колебания антисимметричн. относит. оси и антисимметричн. относит. центра.

симметрии относительно центра. Сравнение с опытом показывает, что результаты расчёта вполне удовлетворительны. Средняя точность вычислений составляет примерно $20\text{--}25\text{ см}^{-1}$; лишь отдельные частоты получены с большей ошибкой. Такая точность позволяет интерпретировать спектр. Легко сформулировать общее условие, когда такая точность не приводит к значительным ошибкам в идентификации отдельных частот. Пусть расстояния между частотами молекулы больше 25 см^{-1} . В этом случае частоту, полученную расчётом, можно однозначно сопоставить частоте, наблюдаемой экспериментально. В молекулах пропана и бутана имеет место именно такое соотношение частот. Пусть, далее, молекула очень сложна, число частот в любой области спектра очень велико и расстояние между отдельными частотами меньше 20 см^{-1} . В этом случае однозначная интерпретация спектра невозможна. Каждому значению частоты, полученной расчётом, можно сопоставить несколько экспериментальных частот. Для того, чтобы правильнее приписывать частоты, необходимо привлекать добавочные факторы: интенсивность и деполяризацию спектральных линий, а также сравнение результатов расчёта и эксперимента для молекул, обладающих родственным строением. Однако в большинстве случаев требуется лишь грубо оценить область частоты данного типа колебания и, наоборот, найти в спектре характерные признаки. Эта задача успешно решается и при данной точности расчёта.

Можно поставить вопрос — нельзя ли повысить точность. Анализируя все этапы расчёта, проведённые в главах 9—13 и настоящей главе, следует предполагать, что увеличение точности практически невозможно. Ошибки в вычислении частот вызываются многими факторами: пренебрежением некоторыми постоянными потенциальной энергии, возможным изменением постоянных при переходе от одной молекулы к другой, неучитываемой зависимостью полных коэффициентов взаимодействия от типа соседних связей, влиянием ангармоничности, отклонением углов от тетраэдрических и, наконец, точностью решения вековых уравнений. Все эти факторы (кроме последнего) достаточно неопределённые и нет оснований надеяться на возможность учесть их в дальнейшем. Данное обстоятельство не отрицает, однако, большой плодотворности расчётной методики. Расчёт всегда позволяет определить основные характерные признаки спектра, найти частоты, соответствующие определённым типам колебаний, помогает структурному анализу сложных молекулярных систем.

В исследуемом случае молекулы бутана интерпретация спектра совершенно полная. Попытки интерпретации только трёх частот, сделанные Мекке и Кольраушом и Кёпплем, так же как и в случае пропана, не дали удовлетворительных результатов. И в этом случае очень сильно проявляется характерная особенность колебаний в сложных молекулах — связь различных координат в одном нормальном колебании. Каждая данная частота определяется движениями всех атомов, изменением всех связей и углов. Частота $\nu_{\text{вмч}} = 1158\text{ см}^{-1}$

представляет особенно характерный пример. Её принципиально нельзя отнести ни к изменению координат Q , ни к изменению углов β_{OH} . И те и другие изменяются при колебании примерно в равных долях. Обнаружить и исследовать этот факт позволяет только расчёт и, быть может, детальное исследование интенсивности и деполяризации линий. Однако результаты этих последних экспериментов могут быть поняты только на основании изучения формы колебаний молекулы, т. е. только на основании тех же расчётов частот.

Вернёмся к таблице 81. Некоторым частотам, наблюдающимся в спектрах, нельзя сопоставить каких-либо вычисленных частот: 319, 750, 1004, 1042, 1070 см^{-1} . Они, безусловно, не принадлежат спектру рассчитанной молекулы. Тем не менее нет никаких оснований предполагать, что вещества, применяемые в экспериментальной работе, были недостаточно чисты, и что эти частоты принадлежат спектрам примесей. Остаётся единственное объяснение, сделанное Кольрашом и Кёпплем, что молекула нормального бутана существует в нескольких различных формах, что существует две молекулы нормального бутана. Такие молекулы называются различными поворотными изомерами одной химически определённой молекулы. Они отличаются тем, что связь $\text{C}^{(3)}-\text{C}^{(4)}$ меняется местами с одной из связей $\text{C}-\text{H}$, в данном случае со связью $\text{C}^{(3)}-\text{H}^{(7)}$. Переход от одного изомера к другому происходит поворотом связи $\text{C}^{(3)}-\text{C}^{(4)}$ и связи $\text{C}^{(3)}-\text{H}^{(7)}$ вокруг связи $\text{C}^{(2)}-\text{C}^{(3)}$. В молекуле нормального бутана имеются только два поворотных изомера. Химические свойства отдельных изомеров неизвестны и лишь спектроскопия позволяет обнаружить их существование. Частоты колебаний этих молекул различны, что и проявляется в спектре. Таким образом, мы можем приписать все частоты спектра, не интерпретированные в таблице (81), спектру поворотного изомера. Их также можно рассчитать. Подробный расчёт будет приведён в одном из следующих разделов.

Пентан ¹⁾

Перейдём теперь к ещё более сложной молекуле пентана C_5H_{12} (рис. 145, θ). В таблице 82 приведены экспериментальные данные и результаты расчёта частот уравнений таблиц типа 79. Они показывают, что совпадение экспериментальных и вычисленных значений вполне удовлетворительное. Так же как и в молекуле бутана, имеются частоты, которые необходимо приписать поворотным изомерам нормального пентана. Число этих изомеров для данной молекулы равно четырём, что и соответствует увеличению числа частот (см. следующий параграф).

Данную интерпретацию спектра нормального пентана и общий вид вековых уравнений типа таблицы 71 для гексана, гептана, октана

¹⁾ Б. И. Степанов, Acta Phys. Chim. 22, 238 (1947).

можно использовать для выяснения вопроса о наиболее вероятном расположении спектральных линий различного происхождения в спектрах любого нормального парафина, а также их простейших производных и не сильно разветвлённых молекул, т. е. для выделения

Таблица 82

Расчёт и интерпретация спектра пентана (в $см^{-1}$)

$\nu_{\text{набл}}$ (Бажулин)	$\nu_{\text{выч}}$	Симм.	Основные координаты
—	200	A'	γ
338 (2)	361	B'	γ
364 (0)	изомер		
377 (0)	изомер		
401 (5)	436	A'	γ
469 (2)	изомер		
739 (?)	700	B''	ψ
766 (4)	768	A''	ψ, β_{CH_3}
795 (и. к.)	изомер		
840 (7)	854	A'	Q
867 (5)	изомер		
910 (1)	изомер		
993 (0)	{ 964	B''	ψ
	{ 970	B'	Q
1024 (5)	1040	A'	Q
1036 (5)	1047	A''	β_{CH_3}
	1047	B''	β_{CH_3}
1073 (5)	1068	A''	β_{CH_3}
	1082	B''	β_{CH_3}
1144 (4)	1130	B'	Q
1170 (0)	1192	A''	χ
1269 (0)	1277	B'	φ
	1285	B''	χ
1303 (6)	1308	B'	φ
	1320	A''	χ
	1347	A'	φ
	1370	A'	$\alpha_{CH_3} = -\beta_{CH_3}$
	1370	B'	$\alpha_{CH_3} = -\beta_{CH_3}$

характерных особенностей спектра длинных углеродных цепей, входящих в значительное число органических соединений. В первом столбце таблицы 83 приведены все основные координаты молекул с учётом их приближённой симметрии, во втором — область распо-

ложения частот колебаний, соответствующая изменению этих координат, в четвертом — другие координаты, взаимодействующие с основными и участвующие в образовании данного нормального колебания.

Таблица 83

Область частот различных типов колебаний в нормальных парафинах

Координата	Область частот (см ⁻¹)	Число частот				Взаимодействующие координаты
		пентан	гексан	гептан	октан	
γ	150—520	3	4	5	6	Q
ψ_{CH_2}	650—1000	3	4	5	6	$\beta_{\text{CH}_2}, \chi$
Q	820—1145	4	5	6	7	$\gamma, \varphi, \beta_{\text{CH}_2}$
β_{CH_2}	1040—1080	4/2	4/2	4/2	4/2	φ, Q
χ_{CH_2}	1170—1320	3	4	5	6	$\psi, \beta_{\text{CH}_2}$
φ_{CH_2}	1270—1320	3	4	5	6	$Q, \alpha = -\beta_{\text{CH}_2}$
$\alpha_{\text{CH}_2} = -\beta_{\text{CH}_2}$	1340—1370	2/1	2/1	2/1	2/1	φ
α_{CH_2}	1440	3/1	4/1	5/1	6/1	
α_{CH_2}	1460	4/1	4/1	4/1	4/1	
$\varrho_{\text{CH}_2}^+$		3/1	4/1	5/1	6/1	
$\varrho_{\text{CH}_2}^+$		2/1	2/1	2/1	2/1	
$\varrho_{\text{CH}_2}^-$		3/1	4/1	5/1	6/1	
$\varrho_{\text{CH}_2}^{\text{выр}}$		4/1	4/1	4/1	4/1	

В третьем столбце указано ожидаемое число различных частот для пентана, гексана, гептана и октана. В некоторых случаях оно обозначено дробью. Числитель дроби означает число независимых колебаний. Однако ввиду полного совпадения некоторых частот колебаний (вследствие приближенного вырождения или совпадения частот далёких, не взаимодействующих групп CH_2 и CH_3) их общее число, проявляющееся в эксперименте, должно быть меньше — это число приведено в знаменателе дроби.

Вычисление области частот данного типа колебаний не представляет затруднений. Рассмотрим, например, координаты ψ в уравнении таблицы 71,

Диагональный элемент векового уравнения равен $\nu_0^2 = 0,76 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Коэффициент полного взаимодействия двух координат ψ составляет $D = -0,20 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Если бы число групп CH_2 было бы равно двум, то в результате взаимодействия двух координат ψ возникли бы две частоты $\nu_1^2 = (0,76 + 0,20) 10^6 \text{ см}^{-2}$ и $\nu_2^2 = (0,76 - 0,20) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Для длинных цепей число координат ψ равно числу групп CH_2 . Бартоломе и Теллер ¹⁾ показали, что при бесконечно длинной цепи все значения частот лежат в области $\nu_0^2 + 2D < \nu^2 < \nu_0^2 - 2D$, т. е. в области $0,36 < \nu^2 < 1,16$; $600 \text{ см}^{-1} < \nu < 1070 \text{ см}^{-1}$. Однако эти значения не совсем правильны, так как при расчёте не учтено взаимодействие координат ψ с другими координатами. Вид определителей таблицы 71 и результаты эксперимента приводят к общему

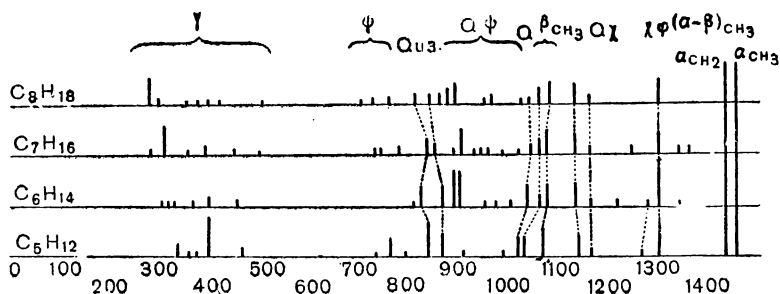


Рис. 146. Частоты нормальных парафинов.

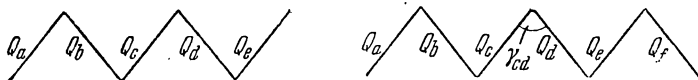
выводу — область частот для большинства координат сужается. В частности, для координаты ψ такое воздействие оказывает связь с координатами χ и β_{CH_3} . В таблице 83 приведены области частот с приближённым учётом такого взаимодействия и после проверки расчётов на основании экспериментального материала.

Результаты, сведённые в таблицу 83, облегчают интерпретацию спектров всех нормальных парафинов. Чтобы не загромождать изложение, мы не приводим анализа гексана и более сложных молекул и отсылаем к оригинальной работе. Для иллюстрации ограничимся приведением схемы частот (рис. 146). Идентификация всех частот в области $\nu > 1040$ совершенно однозначна. Приписывание определённых частот колебаний углеродной цепи к координатам ψ в области ниже 1040 более затруднено вследствие взаимного наложения области возможных частот. Совершенно однозначна интерпретация интенсивной частоты 820—840, как частоты полносимметрического колебания углеродной цепи. Эта частота обладает очень интересным свойством. Во всех молекулах с чётным числом атомов углерода $\nu \cong 820 \text{ см}^{-2}$, с нечётным числом $\nu \cong 835 \text{ см}^{-2}$. Такая периодичность была заме-

¹⁾ E. Bartholome, E. Teller, Zs. f. Phys. Chem., B, 19, 366 (1932).

чена Кольраушем и Копплем, но не получила у них никакого объяснения. Однако, если выписать вековые уравнения для полносимметрических колебаний этих молекул, то истолкование пульсации частоты не представляет никакого труда.

Рассмотрим, например, молекулы гексана и гептана



Вид определителей почти одинаков. Различие заключается в том, что в первом случае три координаты $Q_a + Q_e$, $Q_b + Q_d$, Q_c взаимодействуют с двумя координатами $\gamma_{ab} + \gamma_{de}$, $\gamma_{bc} + \gamma_{cd}$, а во втором три координаты $Q_a + Q_f$, $Q_b + Q_e$, $Q_c + Q_d$ — с тремя координатами $\gamma_{ab} + \gamma_{ef}$, $\gamma_{bc} + \gamma_{de}$, γ_{cd} . Координата γ_{cd} в гептане не имеет симметричной эквивалентной координаты. Подобное же положение встречается в пентане, нонане и во всех других молекулах с нечётным числом атомов углерода. Поэтому полносимметрическое колебание Q испытывает дополнительное воздействие, вызывающее смещение частоты на 20 см^{-1} .

В заключение этой главы необходимо ответить на вопрос, какие признаки отличают спектры нормальных парафинов друг от друга, от разветвлённых молекул, от различных производных. К сожалению, такие признаки весьма немногочисленны и не всегда достаточно надёжны. Наши расчёты лишь подтверждают тот факт, уже установленный раньше путём простого сопоставления экспериментальных данных, что спектры нормальных парафинов отличаются друг от друга (и то очень незначительно) лишь в области ниже 1030 см^{-1} , т. е. в области частот Q , ψ , γ . Эти линии обычно малоинтенсивны, часто повторяются для молекул с одинаковой симметрией и не образуют характерных особенностей. Правильной и более или менее однозначной характеристикой является лишь полная совокупность частот.

Несколько проще отличить спектры нормальных парафинов от спектров других молекул. В любом нормальном парафине (гексан, гептан и т. д.) всегда встречаются следующие частоты: 820—840 (4) Q ; 880 (3) ψ ; 900 (5) Q ; 1040 (5) Q ; 1065—1080 (3) β_{CH_2} ; 1140 (4) Q , β_{CH_2} ; 1305 (7) φ , χ . Если одна из этих частот отсутствует, то спектр безусловно принадлежит какой-либо другой молекуле.

Более подробное изложение вопроса об анализе спектров углеводородов будет приведено в главе 30.

Поворотные изомеры нормальных парафинов

В главе 13 и во втором разделе настоящей главы были произведены приближённый и точный расчёты частот нормального бутана, схема которого изображена на рис. 141, б. Теоретически допустимо, что молекула нормального бутана может встречаться и в другой форме,

Таблица 84

поворотного изомера молекулы бутана

Q_b	$\varphi(3)$	$\psi(3)$	$\chi(3)$	γ_{bc}	Q_c	$\beta_{CH_3}^+(4)$	$\beta_{CH_3}^1(4)$	$\beta_{CH_3}^2(4)$	$\alpha_{CH_3}^1(4)$	$\alpha_{CH_3}^2(4)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-0,33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	-0,03	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
-0,17	0	0,05	0,05	0,03	0,01	0	0	0	0	0
0,27	-0,04	0,15	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0,12	0,10	0	-0,17	0,25	0	0	-0,03	0	0
0	0	0	0,06	0	0,25	0	0	0	0	0
0	0	-0,10	0	-0,06	0,17	0	0	0	0	0
1,04	0,07	0	0	0	-0,17	0	-0,08	0	0	0
0,27	1,60	0	0	0	-0,27	0	-0,29	0	0	0
0	0	0,76	0	0	0	0	0	-0,28	0	0
0	0	0	1,53	0	0	0	0	-0,18	0	0
0	0	0	0	0,20	0	0	0,15	0	0	0
-0,17	-0,07	0	0	0	1,04	-0,11	0	0	0	0
0	0	0	0	0	-0,10	1,86	0	0	0	0
-0,33	-0,16	0	0	0,28	0	0	0,17	0	0,32	0
0	0	-0,28	-0,18	0	0	0	0	0,17	0	-0,32
0	0	0	0	0	0	0	0,44	0	2,00	0
0	0	0	0	0	0	0	0	-0,44	0	2,00

соответствующей повороту одной из крайних связей С—С вокруг средней связи С—С на угол 120° . Схема этого поворотного изомера также изображена на рис. 147. В отличие от первого изомера он не имеет плоскости и центра симметрии, а обладает лишь одной осью второго порядка. Согласно результатам рентгенографического анализа большинство молекул находится в первой симметричной форме. Однако нет никаких оснований утверждать, что известная доля молекул не

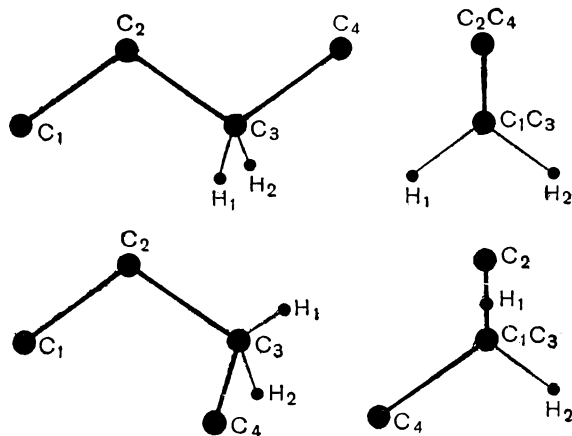


Рис. 147. Поворотные изомеры нормального бутана.

находится во второй форме. Подобное предположение впервые сделано Кольраушем и Кёпплем. Колебательный спектр изомера несомненно отличается от спектра основной молекулы, ввиду различия углов между связями. Кассель¹⁾ сделал первую попытку произвести расчёт частот для двух изомеров бутана и трёх изомеров пентана. При вычислении он исходил из атомов углерода, различным образом рас-

положенных в одной плоскости. Эти предположения слишком грубы и ему не удалось получить удовлетворительных результатов. В настоящей главе мы ставим целью использовать для такого расчёта упрощённые методы и, в частности, таблицу 74. Эти методы позволяют не только рассчитать спектр поворотного изомера нормального бутана, но и выяснить основные изменения в спектрах более сложных молекул.

В таблице 84 приведено вековое уравнение для частот колебаний исследуемого изомера. Она составлена наложением таблиц 72 и 74. Как и в таблице 77 (основной изомер) исключены те строки и столбцы, которые соответствуют изменениям связей q и углов α_{CH_2} . Корни уравнения для этих координат отделяются без всяких вычислений. Они совершенно одинаковы для обоих изомеров.

Для сравнения обоих уравнений в таблице 84 обведены жирными линиями те элементы, которые отличаются от соответствующих элементов таблицы 77. Они относятся к взаимодействию координат $Q_a, Q_c, \varphi, \psi, \chi, \gamma_{ab}, \gamma_{bc}$ разных групп CH_2 . Естественно, что разные вековые уравнения будут иметь разные корни. Строго говоря,

¹⁾ L. S. Kassel, J. Chem. Phys. 3, 326 (1935).

для сильно взаимодействующей системы достаточно изменить связь между любыми её двумя координатами и все корни векового уравнения будут различны. Изменённое взаимодействие в одной части системы передаётся всем другим частям системы. В нашем случае изменение векового уравнения невелико. Тем не менее многие частоты поворотного изомера могут отличаться от соответствующих частот основного бутана. Провести решение уравнения таблицы 84 проще всего приближённым методом, сопоставляя последовательность операций с решением уравнения таблицы 77. Это позволит выяснить различие частот, относимых к тем или иным колебаниям в разных изомерах. Мы не приводим здесь подробного решения, хотя оно и не очень громоздко и может быть выполнено в течение часа. Ограничимся лишь рассмотрением корней γ , так как оно позволяет сделать выводы принципиального характера. Корни уравнения в данном случае получаются непосредственно

$$\nu^2(\gamma) = 0,20 + 0,02 \text{ (от } \psi) - 0,05 \text{ (от } \beta_{\text{CH}_3}^1) \mp 0,06 \text{ (от } \gamma) = \frac{0,11(\gamma_1 + \gamma_2)}{0,23(\gamma_1 - \gamma_2)}$$

$$\nu(\gamma_1 + \gamma_2) = 332 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu(\gamma_1 - \gamma_2) = 480 \text{ см}^{-1}.$$

Значения корней γ двух изомеров сильно отличаются друг от друга. Это связано с изменением величины взаимодействия с координатой Q , новым взаимодействием с координатой ψ и изменением знака взаимодействия координат γ между собой. Последнее обстоятельство имеет весьма существенное значение. В основном изомере симметричная и более высокая частота 426 (5) значительно интенсивнее, чем меньшая несимметричная частота 222 (0). В поворотном изомере симметричное колебание обладает меньшим значением частоты. Именно эта частота и наблюдается экспериментально: $\nu = 319$ ($1/2$). Её малая интенсивность по сравнению с интенсивностью частоты 426 (5) соответствует значительно меньшей доли молекул нормального бутана. Несимметричная частота очень слаба и в основном изомере. Следовательно, нет оснований ожидать появления в спектре изомера второй частоты γ . И, действительно, частота 480 не наблюдается. Отсюда можно сделать и более общий вывод — в спектре нормального бутана можно ожидать появления только наиболее интенсивных линий поворотного изомера. Это утверждение вполне оправдывается на опыте.

В таблице 85 приведены результаты решения уравнения таблицы 84. В большинстве случаев частоты изомера или совпадают с частотами нормального бутана или недостаточно интенсивны и не наблюдаются. Экспериментально обнаружено только 5 частот, которые не принадлежат спектру основного изомера. Наличие этих линий безусловно доказывает тот факт, что химически чистый бутан при обычных температурах является смесью двух различных молекул, обладающих разными физическими свойствами и, прежде всего, различным характером колебаний.

Сравнение экспериментальных значений частот двух изомеров бутана со значениями частот, вычисленных приближённым методом
(в см⁻¹)

ν _{набл}		Основн. изомер		Поворотн. изомер	
комбинационные	инфракрасные	ν _{выч}	координаты	ν _{выч}	координаты
222(0)		245	γ (-)		
319(1/2)				332	γ (+)
426(5)		425	γ (+)	480	γ (-)
	689(9)	671	ψ (-)	700	ψ (-)
	750(2)			762	ψ (+)
785(2)		806	ψ (+)		
833(8)	833(4)	813	Q (+), Q _b	825	Q (+), Q _b
	892(1)				
952(1)	954(4)	995	β ¹ _{ОН₃}		
978(1)		995	β ¹ _{ОН₃} , φ ₁ , Q	1000	β ¹ _{ОН₃} , φ, Q
				1010	β ¹ _{ОН₃} , φ
	1004(3)			1000	Q (-)
	1042(1)			1025	β ² _{ОН₃} , ψ
1057(6)	}	1030	β ² _{ОН₃} , ψ		
		1030	Q (-)		
1070(1)				1077	β ² _{ОН₃} , ψ
		{1114	β ² _{ОН₃} , ψ		
1145(2)	1132(4)	{1145	Q (+), Q _b	1140	Q (+), Q _b
	1205(4)	1237	χ (-)	1229	χ (-)
	1281(2)	{1292	φ (-)		
1300(6)		{1308	χ (+)	{1293	χ (+)
				{1319	φ (-)
		1338	φ (+)	1327	φ (+)
		1368	α _{ОН₃} = -β _{ОН₃}	1368	α _{ОН₃} = -β _{ОН₃}
		1368	»	1368	»
		1450	α _{СН₂} (2 част.)	1450	α _{СН₂} (2 част.)
1450		1470	α _{СН₃} (4 част.)	1470	α _{СН₃} (4 част.)

Следует упомянуть, что одна слабая линия поглощения с частотой 892 (1) не интерпретирована. Её нельзя приписать спектру бутана. Точность наших расчётов достаточно велика, чтобы показать, что в области 900 см^{-1} не может лежать ни одна линия обоих изомеров.

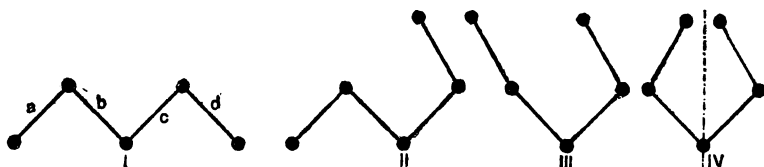


Рис. 148. Поворотные изомеры нормального пентана.

Методы приближённых вычислений позволяют решить ещё один существенный вопрос теории поворотной изомерии. В молекуле бутана возможны и реально существуют 2 поворотных изомера. В молекуле нормального пентана возможны 4 изомера.

Таблица 80

Частоты различных поворотных изомеров пентана

$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{вычисл}}$			
	I	II	III	IV
	200			
338 (2)	350	280	330	330
364 (0)		375		410
377 (0)			410	
401 (5)	450			
469 (2)		500		
			540	540

На рисунке 148 приведено их схематическое изображение. Для простоты, связи С—Н опущены. Второй изомер получается из первого поворотом связи *d* вокруг связи *c*, третий и четвёртый — поворотом связей *c* и *d* вокруг связи *b*. Нас интересует вопрос, — можно ли из спектроскопических данных установить, какие из этих изомеров существуют при нормальных температурах. В первом параграфе мы рассчитали спектр пентана основного изомера. Большинство экспериментальных частот совпало с вычисленными значениями. Это доказывает, что данная конфигурация пентана наиболее вероятна. Не приписаны лишь частоты 364 (0), 377 (0), 469 (2), 795 (0), 867 (5), 910 (1). Они принадлежат спектрам изомеров. Рассчитать их не представляет очень большого труда. Однако некоторые результаты легко получить и без такого расчёта. Прежде всего необходимо отметить, что линия с частотой 867 (5) обладает высокой интенсивностью. Её необходимо приписать симметричному колебанию связей С—С изомера. Соответствующая частота

основного изомера 840 (7) обладает лишь несколько большей интенсивностью. Поэтому вероятность того, что молекула пентана находится в одной из несимметричных конфигураций, весьма велика. Выяснить вопрос, какая из трёх конфигураций осуществляется в действительности—проще всего из положения частот γ . Эти частоты в разных изомерах никогда не совпадают и являются хорошим индикатором на присутствие поворотных изомеров. С другой стороны, расчёт частот не представляет трудностей и для молекулы пентана сводится (после учёта всех взаимодействий) к решению кубических уравнений, характеризующих связь координат γ между собой. Матрицы вековых определителей для всех четырёх случаев имеют вид:

$$\begin{array}{c}
 \text{I} \\
 \left| \begin{array}{ccc|c}
 0,12 & 0,06 & 0 & 0,04 \text{ (200 см}^{-1}\text{)}, \\
 0,06 & 0,13 & 0,06 & 0,12 \text{ (350 см}^{-1}\text{)}, \\
 0 & 0,06 & 0,12 & 0,21 \text{ (450 см}^{-1}\text{)}.
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{II} \\
 \left| \begin{array}{ccc|c}
 0,17 & -0,06 & 0 & 0,14 \text{ (375 см}^{-1}\text{)}, \\
 -0,06 & 0,18 & 0,06 & 0,25 \text{ (500 см}^{-1}\text{)}, \\
 0 & 0,06 & 0,12 & 0,08 \text{ (280 см}^{-1}\text{)}.
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{III} \\
 \left| \begin{array}{ccc|c}
 0,17 & -0,06 & 0 & 0,11 \text{ (330 см}^{-1}\text{)}, \\
 -0,06 & 0,23 & -0,06 & 0,29 \text{ (540 см}^{-1}\text{)}, \\
 0 & -0,06 & 0,17 & 0,17 \text{ (410 см}^{-1}\text{)}.
 \end{array} \right. \\
 \\
 \text{IV} \\
 \left| \begin{array}{ccc|c}
 0,17 & -0,06 & 0 & 0,11 \text{ (330 см}^{-1}\text{)}, \\
 -0,06 & 0,23 & -0,06 & 0,29 \text{ (540 см}^{-1}\text{)}, \\
 0 & -0,06 & 0,17 & 0,17 \text{ (410 см}^{-1}\text{)}.
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Справа от матрицы приведены решения соответствующих уравнений. В скобках даны значения частот. Точность расчёта для частот γ невысока. Следует полагать, что все значения могут быть несколько завышены, так как даже небольшие взаимодействия, исключённые при составлении таблиц 73—75, могут привести к добавочному «отталкиванию» со стороны больших частот. В таблице 86 приведены экспериментальные частоты γ и сделана попытка приписать их различным изомерам нормального пентана. Наиболее интенсивные частоты принадлежат основному изомеру I. Интенсивная линия 469 (2) должна быть приписана изомеру II. Если предположить, что обычный нормальный пентан является смесью только двух изомеров I и II,

то невозможно объяснить природу линии 377 (0). Естественно предположить, что она свидетельствует о присутствии ничтожной доли одного из двух изомеров III или IV или обоих одновременно. Эти изомеры образуются поворотом более тяжёлых групп C_2H_5 или двумя последовательными вращениями групп лёгких крайних групп CH_3 и вероятность образования их значительно ниже. Такое предположение, хорошо согласующееся с расчётами частот γ молекулы пентана, сразу объясняет очень небольшое увеличение числа линий при переходе от пентана к гексану, гептану и т. д. Если бы все изомеры были равновероятны, то число линий уже в гексане, имеющем более 10 поворотных изомеров, было бы очень велико. Такое увеличение числа частот в действительности не наблюдается. Во всех молекулах имеется две-три лишних линии в области частот γ и несколько линий в области частот Q и ψ .

Таким образом, поворотная изомерия во всех предельных углеводородах несомненно существует. Однако наиболее вероятно, что при нормальной температуре кроме основного изомера существует ещё только один изомер, образуемый выходом из плоскости симметрии крайней группы CH_3 .

Полученные результаты подтверждаются экспериментальными исследованиями Мицushima и сотрудников¹⁾. Они получали спектры н-бутана, н-пентана, н-гексана, н-гептана при очень низких температурах. Естественно, что при понижении температуры доля различных поворотных изомеров в смеси изменяется. Они обладают минимумами энергии различной глубины и равновесие смещается в сторону более устойчивого изомера. Ввиду этого интенсивность линий всех остальных изомеров понижается. В предельном случае спектр содержит линии только одного изомера, а именно транс-формы (атомы углерода лежат в одной плоскости).

Исследование температурной зависимости интенсивностей линий позволяет, таким образом, отделить друг от друга спектры основного и поворотного изомера экспериментально.

Изобутан

Молекулы изобутана и изопентана представляют собой очень сложные системы. Первая имеет 33 колебательных степени свободы, вторая — 41. Структура молекул и обозначения координат приведены на рисунке 149 и 150. Они являются простейшими представителями разветвлённых парафинов и их исследование позволяет определить основные особенности спектров молекул этого типа. Первые и малоудачные попытки такого исследования были сделаны Кольраушем и Кёпплем²⁾ и Мекке³⁾. Они поставили себе весьма ограничен-

1) S. Mizushima, Y. Morino, M. Takeda, J. Chem. Phys. 9, 826 (1941).

2) R. N. K. Kohrausch u. F. Köppl, Zs. f. Phys. Chem. B. 26, 202 (1934).

3) R. Mecke, Zs. f. Phys. Chem. B. 36, 347 (1937).

ную задачу — найти в спектре частоты, соответствующие изменениям связей С—С и углов С—С—С. При анализе изобутана в обоих работах правильно приписана частота 749 (9) (полносимметричное колебание Q) и неправильно — частота 962 (4). Эта частота в действительности относится к деформационным колебаниям β_{CH_3} . Вырожденным колебаниям Q соответствует частота 1168 (4). Совершенно аналогичные ошибки допустил Мекке при анализе спектра изопентана. Частота 796 (8) действительно является полносимметричным колебанием углеродной цепи. Однако частоты 954 (3) и 909 (5), приписанные Мекке связям С—С, относятся к углам β .

Полную интерпретацию спектра этих молекул можно получить только путём систематического исследования более простых систем и используя

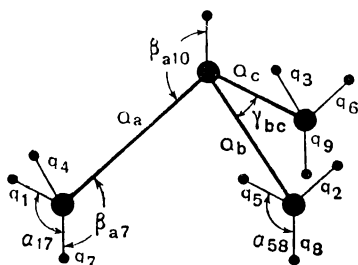


Рис. 149. Координаты молекулы изобутана.

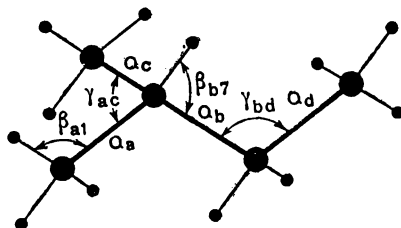


Рис. 150. Координаты молекулы изопентана.

методы расчёта, описанные в настоящей книге. Молекула изобутана обладает высокой симметрией C_{3v} и благодаря этому нетрудно провести строгий расчёт. Для расчёта частот изопентана мы используем упрощённые таблицы главы 13.

Рассмотрим сначала молекулу изобутана. Общее число естественных координат равно 37. После преобразований к координатам симметрии вековое уравнение резко упрощается. Коэффициенты симметрии для группы C_{3v} , характеризующие переход от естественных координат к координатам симметрии, приведены в таблице 13. В данном случае необходимо лишь применить их к конкретной конфигурации связей изобутана. Координата q_{10} преобразуется сама в себя. Тройки эквивалентных координат $Q, q, \alpha, \beta, \gamma$ преобразуются по следующему рецепту:

$$\left. \begin{aligned} Q_a &= Q^+ & + Q^2 & & q_7 &= q_1^+ & + q_1^2 & & \beta_{a7} &= \beta_1^+ & + \beta_1^2 \\ Q_b &= Q^+ - Q^1 - \frac{1}{2} Q^2 & & & q_8 &= q_1^+ - q_1^1 - \frac{1}{2} q_1^2 & & & \beta_{b7} &= \beta_1^+ - \beta_1^1 - \frac{1}{2} \beta_1^2 \\ Q_c &= Q^+ + Q^1 - \frac{1}{2} Q^2 & & & q_9 &= q_1^+ + q_1^1 - \frac{1}{2} q_1^2 & & & \beta_{c7} &= \beta_1^+ + \beta_1^1 - \frac{1}{2} \beta_1^2 \\ \beta_{a10} &= \beta_{CH}^+ & + \beta_{CH}^2 & & \alpha_{14} &= \alpha_1^+ & + \alpha_1^2 & & \gamma_{bc} &= \gamma^+ & + \gamma^2 \\ \beta_{b10} &= \beta_{CH}^+ - \beta_{CH}^1 - \frac{1}{2} \beta_{CH}^2 & & & \alpha_{25} &= \alpha_1^+ - \alpha_1^1 - \frac{1}{2} \alpha_1^2 & & & \gamma_{ac} &= \gamma^+ - \gamma^1 - \frac{1}{2} \gamma^2 \\ \beta_{c10} &= \beta_{CH}^+ + \beta_{CH}^1 - \frac{1}{2} \beta_{CH}^2 & & & \alpha_{36} &= \alpha_1^+ + \alpha_1^1 - \frac{1}{2} \alpha_1^2 & & & \gamma_{ab} &= \gamma^+ + \gamma^1 - \frac{1}{2} \gamma^2 \end{aligned} \right\} (14.1)$$

Мы применяем ненормированные координаты симметрии. Как уже неоднократно упоминалось, они удобнее для решения частных задач. Значки «1»

и «2» сверху обозначают два независимых вырожденных колебания, т. е. колебания с одинаковой частотой, значок «+» — симметричные колебания.

Преобразование шестёрок эквивалентных координат несколько сложнее. Мы приводим для примера преобразование координат q :

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_2^+ + q_2^- + q_2^1 && + q_3^2 \\ q_2 &= q_2^+ + q_2^- - \frac{1}{2} q_2^1 - q_3^1 + q_2^2 - \frac{1}{2} q_3^2 \\ q_3 &= q_2^+ + q_2^- - \frac{1}{2} q_2^1 + q_3^1 - q_2^2 - \frac{1}{2} q_3^2 \\ q_4 &= q_2^+ - q_2^- - q_2^1 && + q_3^2 \\ q_5 &= q_2^+ - q_2^- + \frac{1}{2} q_2^1 - q_3^1 - q_2^2 - \frac{1}{2} q_3^2 \\ q_6 &= q_2^+ - q_2^- + \frac{1}{2} q_2^1 + q_3^1 + q_2^2 - \frac{1}{2} q_3^2 \end{aligned} \right\} \quad (14.2)$$

Здесь + и — обозначают симметричные и антисимметричные колебания, значки «1» и «2» сверху — вырожденные колебания, не взаимодействующие между собой. В данном случае имеются по четыре вырожденных колебания q , β , α . Координаты со значком «2» и «3» внизу и с одинаковым значком сверху взаимодействуют друг с другом.

Общий план решения задачи не сложен. Первоначально выписывается матрица векового уравнения в естественных координатах. Для этой цели используются таблицы полных коэффициентов взаимодействия (глава 13). Вся операция исключительно проста. Следует отметить, что составление векового уравнения 37-го порядка нормальным путём без таких таблиц занимало бы несколько сот часов. Полученную матрицу необходимо преобразовать к координатам симметрии. В результате она разбивается на четыре: матрицу 10-го порядка для полносимметричных колебаний, матрицу 3-го порядка для колебаний, симметричных относительно оси и антисимметричных относительно трёх плоскостей, проходящих через ось, и две совершенно одинаковые матрицы 12 порядка для дважды вырожденных колебаний. Перед решением вековых уравнений используются 4 условия углов:

$$\left. \begin{aligned} \beta_{a10} + \beta_{b10} + \beta_{c10} + \gamma_{ab} + \gamma_{bc} + \gamma_{ac} &= 0, \\ \beta_{a1} + \beta_{a1} + \beta_{a7} + \alpha_{14} + \alpha_{17} + \alpha_{47} &= 0, \\ \beta_{b2} + \beta_{b5} + \beta_{b8} + \alpha_{25} + \alpha_{28} + \alpha_{58} &= 0, \\ \beta_{c3} + \beta_{c6} + \beta_{c9} + \alpha_{36} + \alpha_{39} + \alpha_{69} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (14.3)$$

что понижает степень векового уравнения для полносимметричных колебаний на два порядка, а для вырожденных колебаний на один порядок.

Уравнения (14.3) дают соотношения углов в естественных координатах. Чтобы получить соотношения углов в координатах симметрии, нужно подставить в (14.3) значения α и β из (14.1) и (14.2). Это даёт:

$$\beta_{CH}^+ + \gamma^+ = 0; \quad (14.4)$$

$$(2\beta_2^+ + \beta_1^+ + 2\alpha_2^+ + \alpha_1^+) + (2\beta_3^+ + \beta_1^2 + 2\alpha_3^2 + \alpha_1^2) = 0; \quad (14.5)$$

$$(2\beta_2^+ + \beta_1^+ + 2\alpha_2^+ + \alpha_1^+) - (2\beta_3^+ + \beta_1^1 + 2\alpha_3^1 + \alpha_1^1) - \frac{1}{2} (2\beta_3^2 + \beta_1^2 + 2\alpha_3^2 + \alpha_1^2) = 0; \quad (14.6)$$

$$(2\beta_2^+ + \beta_1^+ + 2\alpha_2^+ + \alpha_1^+) - (2\beta_3^1 + \beta_1^1 + 2\alpha_3^1 + \alpha_1^1) - \frac{1}{2} (2\beta_3^2 + \beta_1^2 + 2\alpha_3^2 + \alpha_1^2) = 0. \quad (14.7)$$

В скобках собраны координаты, переходящие при преобразовании симметрии сами в себя. Три последних уравнения удовлетворяются, если

$$2\beta_2^+ + \beta_1^+ + 2\alpha_2^+ + \alpha_1^+ = 0, \quad (14.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\beta_3^2 + 2\beta_1^2 + 2\alpha_3^2 + \alpha_1^2 = 0, \\ 2\beta_3^1 + \beta_1^1 + 2\alpha_3^1 + \alpha_1^1 = 0. \end{array} \right. \quad (14.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 2\beta_3^1 + \beta_1^1 + 2\alpha_3^1 + \alpha_1^1 = 0. \end{array} \right. \quad (14.10)$$

Уравнения (14.4) и (14.8) представляют собой условия углов для симметричных координат, аналогичные уравнения (14.9) и (14.10) — для вырожденных.

Вековое уравнение для полносимметричных координат значительно упрощается при использовании приближённой симметрии трёх групп CH_3 относительно осей a, b, c . Если бы в молекуле имелась одна изолированная группа CH_3 , то было бы целесообразно ввести координаты точной симметрии по формулам

$$\left. \begin{array}{l} q_7 = q^+ + q'; \\ q_1 = q^+ - \frac{1}{2}q' - q''; \\ q_4 = q^+ - \frac{1}{2}q' + q''. \end{array} \right\} \quad (14.11)$$

На самом деле мы ввели другие координаты (без вырожденных):

$$\left. \begin{array}{l} q_7 = q_1^+; \\ q_1 = q_2^+ + q_2^-; \\ q_4 = q_2^+ - q_2^-. \end{array} \right\} \quad (14.12)$$

Приравнивая правые части (14.11) и (14.12), легко получить формулы перехода от координат q_1^+, q_2^+ и q_2^- к координатам q^+, q' и q'' :

$$\left. \begin{array}{l} q^+ = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} q_1^+ + q_2^+ \right), \quad q_1^+ = q^+ + q', \\ q' = \frac{2}{3} (q_1^+ - q_2^+), \quad q_2^+ = q^+ - \frac{1}{2} q', \\ q'' = q_2^-. \quad q_2^- = q''. \end{array} \right\} \quad (14.13)$$

Соотношения угловых координат $\beta^+, \beta', \beta'', \alpha^+, \alpha'$ и α'' аналогичны.

Условие (14.8) принимает в новых координатах вид

$$\beta^+ = -\alpha^+. \quad (14.14)$$

В таблице 87 приведены элементы вековых уравнений по отношению к новой системе координат и с учётом условий (14.4), (14.9), (14.14).

В таблице 88 приведены решения вековых уравнений и сравнение наблюдаемых и вычисленных значений частот. Во всех случаях отклонения $\gamma_{\text{вмч}} - \gamma_{\text{набл}}$ невелико. Интерпретация спектра вполне однозначна.

Таблица 87

Элементы вековых уравнений молекулы изобутана (в 10^6 см^{-1})
с учётом приближённой симметрии и условий углов

A₁. Полносимметричные колебания

	q^+	β^+	q'	α'	β'	q_{10}	Q	γ
q^+	8,41	-0,25	0	0	0	0	-0,25	-0,03
β^+	0,27	1,90	0	0	0,07	0	-0,08	0,03
q'	0	0	8,90	-0,27	0,26	-0,02	0	0,14
α'	0	0	0,51	1,99	0,43	0	0	0,11
β'_s	0	0,07	-0,75	0,32	1,21	-0,49	0,41	-0,65
q_{10}	0	-0,02	-0,07	0	0,14	8,22	-0,54	-0,78
Q	-0,30	0,11	0	0	0,06	-0,21	0,70	-0,05
γ	0	-0,02	0,50	-0,02	-0,23	0,41	-0,35	0,21

A₂. Антисимметричные колебания

	q''	α''	β''
$q_2^- = q''$	8,90	-0,27	0,25
$\alpha_2^- = \alpha''$	0,51	1,99	0,43
$\beta_2^- = \beta''$	-0,77	0,32	1,15

E. Вырожденные колебания

	q_2^2	α_2^2	β_2^2	q_3^2	α_3^2	q_1^2	α_1^2	β_1^2	Q	β_{CH}	γ^2
q_2^2	8,90	-0,27	0,26	0	0	0	0	0	0	0	0,08
α_2^2	0,51	1,99	0,43	0	0	0	0	0	0	0	0,07
β_2^2	-0,77	0,32	1,15	0	0	0	0	0	-0,35	0,14	-0,25
q_3^2	0	0	0	8,57	-0,01	-0,17	0,13	-0,13	-0,18	0,04	0,03
α_3^2	0	0	0	0,01	1,78	-0,25	-0,10	-0,21	0,07	0,03	0,01
q_1^2	0	0	0	-0,34	0,52	8,74	-0,01	0,26	-0,18	-0,08	-0,03
α_1^2	0	0	0	-0,50	0,22	0,26	2,10	0,43	0,07	-0,05	-0,04
β_1^2	0	0	0	0,68	-0,70	-0,41	-0,03	1,15	-0,22	0,19	0,07
Q	0	0	-0,18	-0,42	0,06	-0,21	0,03	-0,05	1,24	-0,06	0,06
β_{CH}	0	0	0,06	0,40	0,29	-0,40	0,08	0,31	-0,26	1,61	-0,04
γ^2	1,22	0,12	-0,36	0,21	-0,06	-0,20	-0,06	-0,01	0,70	-0,06	0,13

Сравнение вычисленных и наблюдаемых значений частот молекулы изобутана (в $см^{-1}$)

$\nu_{набл}$	Симметричные		Антисимметричные		Вырожденные	
	$\nu_{выч}$	интерпр.	$\nu_{выч}$	интерпр.	$\nu_{выч}$	интерпр.
370 (4) 438 (?) 794 (9) 962 (4)	~300 808	γ^+ Q			~100 922 975	γ' $\beta_2(Q, \gamma)$ $\beta_1(Q)$
1098 ($1/2$) 1168 (4) 1322 (3)	1123	β'	1013	ξ''	1188 1315	Q (β_2) β_{CH}
1355 (?) 1452	1387 1470	β^+ α'			1393 1460 1473	$\alpha_3(= -\beta_3)$ α_1 α_2

Изопентан

Перейдём теперь к расчёту частот более сложной молекулы изопентана (рис. 150). Точная симметрия в этой молекуле отсутствует и вековое уравнение нельзя разбить на несколько более простых. Ввиду этого целесообразно использовать приближённую методику решения и, в частности, таблицы 72, 73, 75, 76. Общее время решения составляет всего 10—15 часов, что является новым доказательством плодотворности такой методики.

Вековое уравнение изопентана приведено в таблице 89. Обозначения координат были приведены в таблицах 72—76. Как и прежде, в нём опущены строки и столбцы, корни которых отделяются без каких-либо преобразований: $g, \alpha_{CH_2}^+ = -\beta_{CH_2}^+, \alpha_{CH_3}$. Приближённое решение уравнения начнём с частот γ . После учёта взаимодействия с удалёнными частотами β и Q получим:

γ^+	0,18	0	0	0	0,18 (425)
γ^1	0	0,11	0	0	0,11 (322)
γ^2	0	0	0,16	-0,07	0,22 (469)
γ_{bd}	0	0	-0,07	0,14	0,08 (283).

Экспериментальные значения частот 271 (0), 367 (3), 461 (6) объясняются полностью.

Легко отделяются корни, характеризующие полностью симметричное колебание углеродных связей и изменение координаты ψ :

$$\nu^2(Q^+) = 0,71 - 0,04 [\text{от } \beta_{CH_2}^2(1)] - 0,04 [\text{от } \beta_{CH_2}^2(2)] + \\ + 0,03 (\text{от } \gamma_{bd}) - 0,03 (\text{от } Q_d) = 0,63.$$

Значение частоты $\nu_{\text{выч}} = 794 \text{ см}^{-1}$ соответствует интенсивной частоте 764 (10).

$$\nu^2(\psi) = 0,76 - 0,12 [\text{от } \beta_{\text{CH}_3}^2(3)] = 0,64; \quad \nu_{\text{выч}} = 800; \quad \nu_{\text{набл}} = 796(8).$$

Легко рассчитать все частоты в области 1200—1350. В эту область попадают корни уравнений для координат β_{CH}^1 , β_{CH}^2 , φ и χ . После учёта взаимодействия с другими координатами, имеющими много меньшие значения частоты, матрица примет вид:

$$\begin{array}{c|cccc|c} \beta_{\text{CH}}^1 & 1,68 & 0 & 0,06 & 0,12 & 1,80 \text{ (1342)} \\ \beta_{\text{CH}}^2 & 0 & 1,74 & 0 & 0 & 1,74 \text{ (1319)} \\ \varphi & 0,06 & 0 & 1,72 & 0 & 1,69 \text{ (1300)} \\ \chi & 0,12 & 0 & 0 & 1,61 & 1,52 \text{ (1233)} \end{array}$$

Решения уравнения хорошо согласуются с экспериментальными значениями частот: 1267 (1), 1295 (2), 1337 (3), 1353 (2).

Рассмотрим теперь частоты $\beta_{\text{CH}_3}^{1,2}$, $\beta_{\text{CH}_3}^{1,2}$, Q^1 и Q^2 . Расположение этих частот определяет наиболее характерные особенности спектра изопентана. Учтём сначала их взаимодействия с другими координатами. Наиболее велико взаимодействие координат β_{CH_3} и α_{CH_3} . Оно приводит к необходимости изменить не только диагональные, но и недиагональные элементы (подобно тому, как это сделано при расчёте частот бутана), умножая их на множитель $\cos \alpha = 0,90$. После таких преобразований получим:

$$\begin{array}{c|cccccc|c} \beta_{\text{CH}_3}^1(1) & 1,04 & 0 & 0 & 0 & -0,31 & -0,12 & \\ \beta_{\text{CH}_3}^2(1) & 0 & 1,03 & 0 & 0 & 0,12 & 0,22 & \\ \beta_{\text{CH}_3}^1(2) & 0 & 0 & 1,04 & 0 & -0,31 & 0,12 & \\ \beta_{\text{CH}_3}^2(2) & 0 & 0 & 0 & 1,03 & -0,12 & 0,22 & \\ Q^1 & -0,08 & 0,03 & -0,08 & -0,03 & 1,25 & 0 & \\ Q^2 & -0,03 & 0,05 & 0,03 & 0,05 & 0 & 1,21 & \end{array}$$

Вводя координаты $\beta^1(1) \pm \beta^1(2)$ и $\beta^2(1) \pm \beta^2(2)$, легко разложить эту матрицу на две независимых:

$$\begin{array}{c|ccc|c} 1,04 & 0 & -0,31 & 0,87 \text{ (933)} \\ 0 & 1,03 & 0,12 & 1,03 \text{ (1015)} \\ -0,16 & 0,06 & 1,25 & 1,42 \text{ (1192)} \\ \hline 1,03 & 0 & 0,22 & 0,92 \text{ (960)} \\ 0 & 1,04 & -0,12 & 1,03 \text{ (1015)} \\ 0,10 & -0,06 & 1,21 & 1,32 \text{ (1150)} \end{array}$$

Решение кубических уравнений нетрудно. Полученные решения объясняют экспериментальные значения 909 (5), 954 (3), 1014 (3), 1147 (4), 1177 (4).

Рассмотрим теперь частоты Q_d , $\beta_{\text{CH}_3}^1(3)$ и $\beta_{\text{CH}_3}^2(3)$ для крайней группы, не имеющей разветвления. Все они получаются простым приближённым

Продолжение

	ψ	χ	γ_{bd}	Q_d	$\beta_{\text{CH}_3}^+(3)$	$\beta_{\text{CH}_3}^1(3)$	$\beta_{\text{CH}_3}^2(3)$	$\alpha_{\text{CH}_3}^1(3)$	$\alpha_{\text{CH}_3}^2(3)$
$\beta_{\text{CH}_3}^1(1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^2(1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^1(1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^2(1)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^1(2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^2(2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^1(2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^2(2)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Q^+	0	0	-0,05	-0,10	0,11	0	0	0	0
Q^1	0	0	0	-0,10	0	0	0	0	0
Q^2	0	0	-0,10	0	0	0	0	0	0
β_{CH}^1	0	0,12	0	0	0	0	0	0	0
β_{CH}^2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
γ_{CH}^+	0	0	0	0	0	0	0	0	0
γ_{CH}^1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
γ_{CH}^2	0	0	-0,07	0,38	0	0	0	0	0
φ	0	0	0	0,27	0	-0,29	0	0	0
ψ	0,76	0	0	0	0	0	-0,28	0	0
χ	0	1,53	0	0	0	0	-0,18	0	0
γ_{bd}	0	0	0,20	0	0	-0,15	0	0	0
Q_d	0	0	0	1,04	-0,11	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^+(3)$	0	0	0	-0,10	1,86	0	0	0	0
$\beta_{\text{CH}_3}^1(3)$	0	0	-0,28	0	0	1,17	0	0,32	0
$\beta_{\text{CH}_3}^2(3)$	-0,28	-0,18	0	0	0	0	1,17	0	-0,32
$\alpha_{\text{CH}_3}^1(3)$	0	0	0	0	0	0,41	0	2,00	0
$\alpha_{\text{CH}_3}^2(3)$	0	0	0	0	0	0	-0,44	0	2,00

расчётом:

$$\nu^2(Q_d) = 1,04 + 0,03 (\text{от } Q^+) - 0,05 (\text{от } Q^1) + 0,04 (\text{от } \gamma^2) - 0,04 (\text{от } \varphi) - \\ - 0,01 [\text{от } \beta_{\text{CH}_3}^+ (3)] = 1,01; \nu_{\text{выч}} = 1005; \nu_{\text{набл}} = 1014.$$

$$\nu^2(\beta_{\text{CH}_3}^1) = 1,17 - 0,15 (\text{от } \alpha_{\text{CH}_3}^1) - 0,08 (\text{от } \varphi) + 0,03 (\text{от } \gamma_{bd}) = 0,97; \\ \nu_{\text{выч}} = 985; \nu_{\text{набл}} = 986.$$

$$\nu^2(\beta_{\text{CH}_3}^2) = 1,17 - 0,15 (\text{от } \alpha_{\text{CH}_3}^2) + 0,12 (\text{от } \psi) - 0,06 (\text{от } \chi) = 1,08; \nu_{\text{выч}} = 1039.$$

$$\nu^2(\beta_{\text{CH}_3}^+) = 1,86 + 0,01 (\text{от } Q_d) = 1,87; \nu_{\text{выч}} = 1368.$$

Этими вычислениями расчёт частот изопентана заканчивается. Несмотря на заведомую неточность метода, согласование результатов расчёта и результатов эксперимента очень хорошее и позволяет полностью объяснить весь спектр. В таблице 90 приведена интерпретация частот. Она почти однозначна. Сомнение вызывает лишь интерпретация частот 1014 (3) и 1035 (5). В этой области имеются 4 вычисленные частоты. Их можно сопоставить друг другу произвольным образом. Одна из экспериментальных частот 887 (0) не объяснена. Она принадлежит, по видимому, спектру примеси.

Таблица 90

Сравнение вычисленных и наблюдаемых частот изопентана (в см⁻¹)

$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$	Основные координаты	$\nu_{\text{набл}}$	$\nu_{\text{выч}}$	Основные координаты
271 (0)	283	γ^2, γ_{bd}	1035 (5)	1039	$\beta^2 (3), \psi$
367 (3)	332	γ^1	1147 (4)	1150	$Q^2, \beta (1), \beta (2)$
461 (6)	425	γ^+	1177 (4)	1192	$Q^1, \beta (1), \beta (2)$
	469	γ_{bd}, γ^2	1267 (1)	1233	χ
764 (10)	794	Q^+	1295 (2)	1300	φ
796 (8)	800	ψ	1337 (3)	1319	β_{CH}^2
887 (0)			1353 (2)	1342	β_{CH}^1
909 (5)	933	$\beta^1 (1) + \beta^1 (2), Q^1$		1364	$\beta^+ (1)$
954 (3)	960	$\beta^1 (1) - \beta^1 (2), Q^2$		1364	$\beta^+ (2)$
986 (0)	985	$\beta^1 (3)$		1368	$\beta^+ (3)$
	1015	$\beta^2 (1) - \beta^2 (2), Q^2$	1446 (9)	1450	α_{CH_2}
1014 (3)	1005	$\beta^2 (1) + \beta^2 (2), Q^1$	1462 (9)	1470	α_{CH_3} (6 частот)
	1005	Q_d			

В заключение сравним спектры изобутана и изопентана в области 500—1400, наиболее интересной для аналитических целей (см. гл. 30). Полносимметричная частота изобутана 794 (9) снижается до 764 (10). В изопентане имеется, кроме того, интенсивная частота 796 (8). Однако она, безусловно, не связана с колебаниями связей С—С и должна быть приписана координате ψ группы CH_2 . Вырожденная интенсивная частота 962 (4) расщепляется в изопентане на две 909 (5) и 954 (3). Это и следовало ожидать, так как симметрия молекулы изобутана нарушена. Аналогичное положение имеет место с вырожденными

частотами Q : 1168 (4) и β_{CH} : 1322 (3), расщепляющимися на 1147 (4), 1177 (4) и 1337 (3), 1353 (2). Частоты 1014, 1035, 1267, 1295 изопентана не имеют аналогов в изобутане, но полностью тождественны частотам β_{CH_2} , Q , φ , χ , появляющимся в спектрах нормальных парафинов, т. е. характеризуют неразветвленную часть молекулы.

Тетраметилметан

Молекула тетраметилметана подобно молекулам изобутана и изопентана представляет собой очень сложную молекулу. Она является простейшим примером парафина с разветвлением тетраэдрического типа, когда один из атомов углерода связан с четырьмя другими атомами углерода. Вместе с тем, в молекуле тетраметилметана это разветвление имеется в чистом виде и молекула обладает очень высокой симметрией T_d , благодаря чему решение колебательной задачи сильно упрощается. В соответствии с симметрией возможны невырожденные, дважды вырожденные и трижды вырожденные колебания; последние могут быть двух типов F_1 и F_2 (см. табл. 17), причём частоты типа F_1 запрещены и в комбинационных и в инфракрасных спектрах. Расчёт колебаний молекул типа тетраметилметана производился Сильвером¹⁾, который, однако, решил задачу до конца только для полностью симметричных и для дважды вырожденных колебаний. Для тетраметилметана он правильно приписал частоту 734 (20) полностью симметричным колебаниям, но неправильно отнёс очень интенсивную частоту 925 (15) к дважды вырожденным колебаниям.

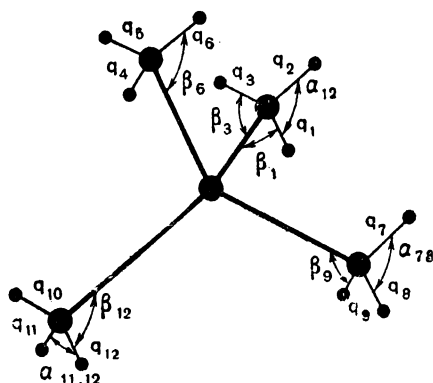


Рис. 151. Схема молекулы тетраметилметана.

Молекула тетраметилметана имеет 41 степень свободы (так же, как и молекулы пентана и изопентана, которые изомерны с ней). Её структура и обозначения координат приведены на рис. 151. Мы имеем четверку эквивалентных координат Q и шестёрку эквивалентных координат γ , относящихся к тому же роду эквивалентных координат, что четверка координат q и шестёрка координат α для метана. Остальные координаты — изменения q длин связей С—Н, изменения α углов Н—С—Н и изменения β углов С—С—Н образуют совокупности 12 эквивалентных координат, обладающих собственной симметрией C_s (см. табл. 17). Всего мы имеем 46 координат Q , γ , q , α , β . Угловые координаты подчинены пяти дополнительным условиям. Для координат γ дополнительное условие имеет вид

$$\gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{14} + \gamma_{23} + \gamma_{24} + \gamma_{34} = 0. \quad (14.15)$$

Для координат α и β получаются четыре условия:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 &= 0, \\ \alpha_{45} + \alpha_{46} + \alpha_{56} + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 &= 0, \\ \alpha_{78} + \alpha_{79} + \alpha_{89} + \beta_7 + \beta_8 + \beta_9 &= 0, \\ \alpha_{10\ 11} + \alpha_{10\ 12} + \alpha_{11\ 12} + \beta_{10} + \beta_{11} + \beta_{12} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (14.16)$$

¹⁾ S. Silver, J. Chem. Phys. 8, 919 (1940).

Согласно таблице 17 сразу находим, что четырём координатам Q соответствует одно колебание A_1 и одно колебание F_2 , шести координатам γ — одно колебание A_1 , одно колебание E и одно колебание F_2 и каждой совокупности двенадцати координат q , α и β — по одному колебанию A_1 , E и F_1 и по два колебания F_2 . Всего мы получаем, учитывая, что в силу условий (14.15) и (14.16) отпадают два колебания A_1 и одно колебание F_2 , 3 колебания A , 4 колебания E , 3 колебания F_1 и 7 колебаний F_2 . Соответствующие вековые уравнения могут быть составлены по методу, описанному выше, применяя таблицу полных коэффициентов взаимодействия и учитывая затем свойства симметрии. Для тетраметилметана был применён как этот метод, так и метод непосредственного составления симметризованных вековых уравнений, учитывая свойства симметрии для коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия в отдельности (см. стр. 265). По обоим способам получаются практически совпадающие вековые уравнения, что служит хорошим контролем правильности составления уравнений. В таблице 91 приведены результаты решения вековых уравнений и сравнение наблюдаемых и вычисленных частот ¹⁾. Частота 734 несомненно относится к симметричным колебаниям. Интенсивные частоты 925 и 1252 соответствуют трижды вырожденным колебаниям; в результате очень сильного взаимодействия координат Q и β мы имеем два колебания, при которых сильно изменяются и координаты Q и координаты β ²⁾. Большая интенсивность несомненно связана с изменением координат Q , т. е. длин связей $C-S$. Именно эта пара частот является характерной для разветвления тетраэдрического типа (см. гл. 30).

Таблица 91

Сравнение вычисленных и наблюдаемых значений частот для молекулы тетраметилметана

Наблюдённые частоты	Вычисленные частоты		
	симметричные	дважды вырожденные	трижды вырожденные
355 (10)	710 Q, β	345 γ	—
415 (3)			360 Q
734 (20)		1010 β	900 Q, β
925 (15)			1300 β, Q
1252 (20)	1380 $\alpha-\beta$		1405 $\alpha-\beta$
1465	1470 α		1460 α

¹⁾ Данные для колебаний типа F_1 , являющихся неактивными, в таблице не приведены.

²⁾ Решение уравнения для частот F_2 было рассмотрено в качестве примера в главе 8. Из (8.101) и (8.102) видно, что в нулевом приближении частоты колебаний Q и γ очень близки — $\nu^2 = 1,25$ и $1,31$ соответственно, а взаимодействие очень велико. В силу резкой асимметрии взаимодействия $[(Q, \beta) = 0,14, (\beta, Q) = -1,42]$ ошибка в (Q, β) будет резко сказываться на результатах, что определяет малую точность расчёта. Однако для интерпретации частот совпадения вычисленных и наблюдаемых значений в пределах 50 см^{-1} уже вполне достаточно.

Частоты групп CH_3 , CH_2 и CH

При интерпретации спектров пропана, бутана, изобутана, пентана, изопентана и тетраметилметана мы не рассматривали частот q . Интерпретация этих частот представляет особый интерес, но связана со значительными трудностями, не разрешёнными и в настоящее время. В таблице 92 мы приводим значения частот, интенсивностей и степени поляризации n -пентана, n -гексана, n -гептана и n -октана, полученные Сущинским¹⁾ с помощью весьма прецизионной методики. Из сравнения этих данных прежде всего следует, что частоты всех этих

Таблица 92

Частоты, интенсивности и степени деполяризации частот q нормальных парафинов

	н-пентан	н-гексан	н-гептан	н-октан
ν	2967	2966	2963	2964
I	47	53	53	53
ρ	0,90	0,90	0,85	0,80
ν	2938	2940	2937	2939
I	81	87	90	95
ρ	0	0	0	0
ν	2915	2916	2912 (дв.)	2904 (дв.)
I	10,6	10,3	8,2	4,0
ρ	0	0	0	0
ν	2908	2908	2908	2908
I	68	81	98	128
ρ	0,55	0,55	0,70	0,80
ν	2900	2901	—	—
I	9,2	8,0	—	—
ρ	0	0	—	—
ν	2879	2877	2878	2878
I	110	114	127	139
ρ	0,25	0,25	0,25	0,25
ν	2853	2852	2854	2853
I	51	70	97	124
ρ	0,4	0,4	0,4	0,4

1) М. Сущинский, Изв. АН, сер. физ. 11, 341 (1947).

молекул совершенно одинаковы. Однако их число заведомо превышает число частот, которое можно было бы ожидать на основании проведённых расчётов. В самом деле, мы установили, что частоты групп CH_2 и CH_3 парафиновых углеводородов должны быть строго характеристичными. Полные коэффициенты взаимодействия координат q с координатами α , β , Q и γ весьма малы, а разности $D_{qq} - D_{ii}$ очень велики. Столь же мало взаимодействие координат q разных групп CH_2 и CH_3 и им можно пренебречь. Существенное значение может иметь лишь взаимодействие координат q внутри одной группы CH_3 или CH_2 и поэтому частоты CH_3 и CH_2 должны быть разными.

Как мы видели, все эти очевидные соображения хорошо подтверждаются на опыте и частоты молекул с разным числом групп CH_2 не отличаются друг от друга. Общее число частот q нормальных парафинов должно равняться четырём (две — групп CH_2 — симметричная и антисимметричная, две — групп CH_3 — симметричная и вырожденная). Нетрудно подсчитать значения этих частот. Так как в настоящее время нас интересует лишь качественная картина, то мы огляекаемся от взаимодействия координат q с остальными координатами молекулы. Из таблицы 65 следует, что вековые уравнения изолированных групп CH_2 и CH_3 имеют вид

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \left| \begin{array}{ccc} 8,74 - \nu^2 & -0,16 & -0,16 \\ -0,16 & 8,74 - \nu^2 & -0,16 \\ -0,16 & -0,16 & 8,74 - \nu^2 \end{array} \right| = 0; \quad \left| \begin{array}{cc} 8,48 - \nu^2 & -0,16 \\ -0,16 & 8,48 - \nu^2 \end{array} \right| = 0. \end{array}$$

Корни уравнений (в 10^6 см^{-2}) для группы CH_3 : 8,42 и 8,90; для группы CH_2 : 8,32 и 8,54. Значения частот ν^+ (CH_3) = 2902; $\nu^{\text{выр}}$ (CH_3) = 2983; ν^+ (CH_2) = 2884; ν^- (CH_2) = 2922 см^{-1} . Под влиянием взаимодействия с остальной частью молекулы абсолютные значения частот немного изменятся, но их разности должны быть примерно те же самые.

В наблюдаемых спектрах нормальных парафинов мы имеем (см. табл. 92), однако, не четыре, а семь частот. К ним следует добавить одну или две частоты в области 2750 см^{-1} , не приведённые в работе Сушинского. Четыре наблюдаемые частоты нетрудно сопоставить только что вычисленным.

$\nu_{\text{набл}}$	Интерпретация
2853 см^{-1}	ν^+ (CH_2)
2879 см^{-1}	ν^+ (CH_3)
2908 см^{-1}	ν^- (CH_2)
2967 см^{-1}	$\nu^{\text{выр}}$ (CH_3).

Таблица 93

Частоты парафиновых молекул в области 2800—3000 см⁻¹

									Примечание	Ссылки ¹⁾
н-октан		2853 (22)	2878 (25)	2904 (23)	2939 (16)	2964 (10)	Бажулин			
изобутан		2868 (14)		2906 (7)	2936 (5)	2959 (12)	Кольрауш	нет групп СН ₂		
изопентан		2854 (12)	2875 (31)	2909 (13)	2935 (17)	2965 (18)	Бажулин			
2-метилгептан		2852 (15)	2873 (35)	2901 (22)	2938 (16)	2964 (17)	Бажулин			
2-этилгексан		2857 (17)	2876 (45)	2909 (32)	2936 (31)	2964 (23)	Бажулин			
2,4-диметилгексан		2849 (3)	2876 (45)	2908 (20)	2936 (18)	2965 (26)	Бажулин			
2,3-диметилбутан		2858 (50)	2872 (120)	2903 (15)	2936 (75)	2960 (100) 2977 (40)	Бажулин	нет групп СН ₂		
2,3,4-триметилпентан		2853 (55)	2872 (130)	2905 (105)	2935 (85)	2963 (110) 2974 (100)	Бажулин	нет групп СН ₂		

Продолжение

							Примечание	Ссылки ¹⁾
тетраметил-метан		2866 (7)	2892 (5) 2908 (10)	2938 (3)	2954 (7)	нет групп CH_2	Сильвер	
2, 2-диметил-гексан		2844? (38) 2861 (75)	2874 (85) 2883 (95) 2907 (120)	2937 (90)	2954 (110) 2966 (110)		Бажулин	
2, 3-диметил-гексан		2850 (7)	2873 (16) 2907 (24)	2939 (19)	2967 (22)		Бажулин	
2, 2, 4-триметил-пентан		2947 (2)	2870 (17) 2906 (22)	2936 (4)	2960 (27)		Бажулин	
2, 2, 3, 3-тетра-метилбутан			2880 (18) 2909 (30)	2932 (22)	2957 (34) 2978 (30)	нет групп CH_2	Бажулин	
2, 2, 3-триметил-бутан			2871 (60) 2909 (80)	2948 (90)	2965 (90) 2981 (90)	нет групп CH_2	Бажулин	
Интерпр. по Сушинскому Наша интерпретация		CH_2 CH_2 и CH_3	CH_2 CH_2 и CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3			

¹⁾ П. А. Бажулин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1, 13, 1941; 3, 198, 1943; К. W. К. Kohlrausch, F. Корр I Zs. f. Phys. Chem. B, 26, 209, 1934; S. Silver, J. Chem. Phys., 8, 919, 1940.

Разность $\nu_{\text{выч}} - \nu_{\text{набл}}$ равна во всех случаях $20 - 30 \text{ см}^{-1}$. Её можно отнести за счёт взаимодействий с остальными координатами, или же за счёт неточности определения полных коэффициентов взаимодействия, полученных в таблице 64. Последнее, как мы увидим в дальнейшем, вполне возможно.

Приведённая интерпретация частот полностью согласуется с экспериментальными значениями интенсивностей и деполаризаций линий. Из таблицы 92 видно, что интенсивность линий 2853 см^{-1} и 2908 см^{-1} быстро растёт при переходе от нормального пентана к нормальному гексану. Это вполне естественно, так как при таком переходе быстро увеличивается число групп CH_2 , которые являются независимыми источниками рассеяния падающего излучения. С другой стороны, число групп CH_3 во всех нормальных парафинах равно двум и интенсивности соответствующих линий почти сохраняют своё значение. Далее в обоих случаях полносимметричные частоты обладают значительно меньшей степенью деполаризации по сравнению с антисимметричной частотой группы CH_2 и вырожденной частотой группы CH_3 . Степень деполаризации этих последних близка $6/7$, что вполне соответствует теоретическому значению (см. гл. 20).

Несмотря на получающееся соответствие между теоретическими и экспериментальными результатами, приведённая интерпретация частот не может считаться окончательной. Прежде всего, необходимо объяснить возникновение в спектре не четырёх, а семи — девяти достаточно интенсивных линий. Такое увеличение нельзя объяснить увеличением числа групп CH_2 или CH_3 , так как значение частот каждой отдельной группы одинаково. Маянц ¹⁾ сделал попытку объяснить это явление, предполагая, что в сложной молекуле нарушается симметрия группы CH_3 , причём равновесные значения углов отклоняются от тетраэдрических, вследствие чего происходит расщепление вырожденной частоты. Таким образом, согласно Маянцу, вырожденному колебанию CH_3 соответствуют две частоты 2967 и 2938 см^{-1} . Это неправильно по двум причинам. Во-первых, нельзя объяснить существование всех остальных лишних частот в области $2700 - 3000 \text{ см}^{-1}$. Во-вторых, и это главное, предположение Маянца противоречит наличию расщепления этой же линии в спектре молекулы тетраметилметана, у которой симметрия каждой группы CH_3 полностью сохраняется. Если даже углы $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ в молекуле тетраметилметана почему-либо отклоняются от тетраэдрических, то это может лишь сместить значение частоты, но не нарушить её вырождения. Более естественно объяснить расщепление частоты с помощью резонанса Ферми с обертонами частот α ($\sim 1450 \text{ см}^{-1}$), лежащими примерно в той же самой области спектра. Под влиянием резонанса может произойти, во-первых, расщепление вырожденной частоты группы CH_3 , а во-вторых, заметное увеличение интенсивности обертонов. Строгого расчёта подобного взаимодействия, применимого

¹⁾ Л. С. Маянц, ДАН 54, 27 (1946).

к данному случаю, пока ещё не произведено. Однако наличие точно таких же явлений доказано для многих молекул и, в частности, для молекулы CO_2 (см. подробнее гл. 16).

Значительно большие затруднения представляет интерпретация частот q в спектрах разветвлённых парафинов. Особенно поразительно, что частоты в области $2700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ для всех парафинов практически одинаковы, несмотря на наличие разветвлений. В частности, частоты 2853 и 2908 см^{-1} , которые мы на основании данных Сущинского отнесли к группе CH_2 , встречаются в молекулах, заведомо не имеющих этой группы. Далее, при наличии разветвления молекулы имеют изолированную связь C—H , которая должна была бы характеризоваться своей особенной частотой. Однако обнаружить её в спектре не удаётся. Всё это становится наглядным, если рассмотреть таблицу 93, в которой мы приводим значения частот C—H для некоторых наиболее типичных молекул. Во всех остальных молекулах общий характер спектра повторяется. В таблице приведены спектры шести молекул, которые не имеют групп CH_2 . Из них в двух частота $\sim 2857\text{ см}^{-1}$ группы CH_2 совершенно отсутствует. В двух других имеется частота $\sim 2865\text{ см}^{-1}$, которая по всем признакам представляет собой наложение двух частот 2855 и 2875 см^{-1} . В двух последних бесспорно имеются частоты 2860 (3) и 2853 (5), которые не совпадают с частотами 2874 см^{-1} . Во всех шести молекулах имеется частота 2908 см^{-1} . Таким образом, создаётся впечатление, что все пять наиболее интенсивных частот q , приведённых в таблице 93, принадлежат к основным частотам q и обертонам частот a группы CH_3 , причём частота $\sim 2855\text{ см}^{-1}$ наиболее слаба и иногда не проявляется. Далее, чтобы согласовать это со всеми другими экспериментальными фактами, необходимо предположить, что частоты групп CH_3 почти точно совпадают с двумя частотами группы CH_2 , в результате чего происходит заметное увеличение относительной интенсивности соответствующих комбинационных линий. Кроме того, ни в одном спектре не удаётся обнаружить характеристической частоты изолированной связи C—H . Поэтому следует полагать, что она совпадает с одной из частот групп CH_2 или CH_3 , вероятнее всего с частотой 2870 см^{-1} 1). Наконец, исходя из этого предположения, нетрудно объяснить и деполаризацию линий в спектре молекулы 2, 2, 3-триметилбутана. Сущинский нашёл, что частота 2909 см^{-1} является полностью поляризованной ($p=0$) и на этом основании приписал её полносимметричным колебаниям группы CH_3 , хотя по его собственным данным эта же частота в спектрах нормальных парафинов равна 2937 см^{-1} . Такое изменение частоты при переходе от одной молекулы к другой ничем не оправдано. Гораздо естественнее предположить, что и частота 2937 см^{-1} и частота 2909 см^{-1} соответствуют полно-

1) Это следует из того, что она должна быть равна примерно полусумме симметричной и антисимметричной частот группы CH_2 .

симметричному колебанию группы CH_3 , причём одна из них — колебанию q , а другая — обертому колебания α . Тот факт, что в нормальных парафинах частота 2908 сильно деполаризована, объясняется наложением антисимметрической частоты q_{CH_3} , причём, как и следует ожидать, степень деполаризации растёт с увеличением числа групп CH_2 .

Таким образом, качественно можно объяснить все экспериментальные данные, имеющиеся в настоящее время. Тем не менее, этот вопрос не может считаться решённым окончательно, и необходимо дальнейшее исследование. Наиболее существенным является прецизионное измерение интенсивностей и поляризации линий комбинационного рассеяния разветвлённых молекул. К сожалению, теоретический расчёт частот достаточно затруднителен. Причина этого состоит в том, что при расчёте частот q групп CH_2 и CH_3 необходимо учитывать резонанс Ферми, сильно изменяющий значение частот. Однако при определении постоянных из спектров метана и этана мы пренебрегали этим явлением, вследствие чего значения постоянных K_q , полученные нами в главе 10, не являются истинными и в скрытой форме уже как-то учитывают его. Таким образом, мы не можем пока определить значения невозмущённых частот q и, следовательно, найти их смещение при взаимодействии с обертонами частот α . Все эти трудности не являются принципиальными, и можно надеяться, что в дальнейшем удастся дать полную интерпретацию всех спектральных линий в этой области спектра.

Галоидозамещённые этана

Колебательные спектры хлоро- и бромозамещённых этана исследовались многими авторами. Найдены значения частот 16 молекул этого типа. Наиболее полно изучены спектры $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$, $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_3$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$.

Для первых двух молекул произведены измерения степеней поляризации, а также исследован спектр при низких температурах.

Полная интерпретация спектров столь сложных молекул, имеющих 17 степеней свободы, весьма затруднительна и производилась лишь для молекул $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ¹⁾ и $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ ²⁾.

Во всех случаях допущены серьёзные ошибки, несомненно, связанные с большим многообразием частот и отсутствием строгой характеристичности линий.

Правильный путь при интерпретации галоидозамещённых этана состоит в использовании методов расчёта частот. Составление вековых уравнений и учёт свойств симметрии для молекул с 17 степенями

¹⁾ Та-Юо-У-У, J. Chem. Phys. 7, 965 (1939); K. W. K. Kohlrusch, G. P. Yosilanti, Zs. f. Phys. Chem. B. 29, 274 (1935); J. Cabannes, J. Chem. Phys. 3, 534 (1935).

²⁾ G. F. Hull, J. Chem. Phys. 5, 534, 1935.

свободы не представляет большого труда. Численное значение кинематических коэффициентов для всех случаев взаимодействия легко найти из таблицы 19.

Получить численное значение динамических коэффициентов значительно труднее. Непосредственное определение постоянных из спектров столь сложных молекул практически невозможно, и поэтому приходится использовать постоянные, полученные при расчёте частот этана и галоидопроизводных метана. В исследуемых молекулах значение этих постоянных будет, конечно, несколько изменённое. Однако, так как мы не ставим целью строгое вычисление частот и желаем получить значения, лишь помогающие разбору спектров, то их применение вполне допустимо. При таком вычислении весьма важно выбрать путём интерполяции значения постоянных взаимодействия, которые не встречались ни в этане, ни в галоидопроизводных метана, например, взаимодействия изменения связи $C-C(Q)$ с углом $X-C-C(\beta_x)$. Из колебательного спектра молекулы этана было получено, что постоянные взаимодействия связей $C-C$ с другими связями и углами весьма близки к постоянным взаимодействиям связей $C-H$ с теми же координатами. Ввиду этого естественно предполагать, что постоянные взаимодействия связей $C-C$ и углов, образуемых этими связями со связями $C-X$, и углами, содержащими связь $C-X$, будут близки к постоянным взаимодействиям связи $C-H$ и углов $X-C-H$ с теми же элементами. Эти последние постоянные были получены в главе 12. Используя их значения, можно получить все динамические коэффициенты исследуемых молекул, кроме $K_{\beta_x}(C-C-X)$ и $A_{\beta_x}^Q(C-C, C-C-X)$. По аналогии с другими постоянными они приняты для углов, содержащих атомы хлора $K_{\beta_{Cl}} = 1,10$; $A_{\beta_{Cl}}^Q = 0,7$.

Получив таким образом всю совокупность динамических постоянных, можно составить и решить вековые уравнения любого галоидозамещённого этана. Мы ограничимся вычислением частот для 7-хлорэтанов. Спектры бромэтанов и смешанных молекул хлорбромэтанов удаётся интерпретировать путём аналогии и без расчётов.

Чтобы не загромождать изложения, приведём более подробные вычисления лишь для молекулы $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, наиболее тщательно исследованной другими авторами и представляющей ввиду этого наибольший интерес. Во всех других случаях ограничимся приведением значений частот, полученных совершенно аналогичными методами.

Колебательный спектр молекулы $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ содержит число частот, значительно превышающее число степеней свободы. Это находит своё объяснение в существовании двух поворотных изомеров данной молекулы. Кольрауш и Ипсиланти, Кабанн и, наконец, Та-Ю-Ву предположили существование цис- и транс-форм и в соответствии с условиями симметрии таких молекул производили интерпретацию частот.

Эджел и Глоклер¹⁾, изучая число линий, проявляющихся в спектрах, и сравнивая его с теоретически ожидаемым, показали, что цис-формы не существует. В действительности, молекула может находиться в двух формах, изображённых на рис. 152. Первая форма (транс) обладает центром, осью и плоскостью симметрии, вторая (изогнутая) — только осью симметрии второго порядка.

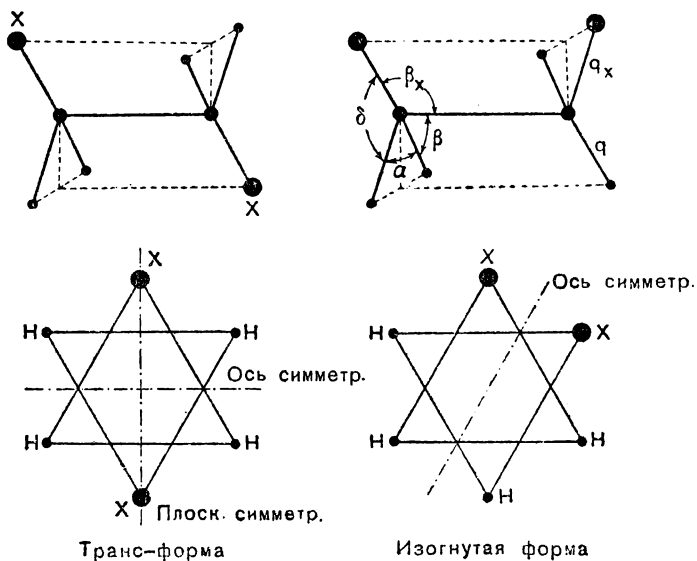


Рис. 152. Поворотные изомеры молекулы $\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CH}_2\text{X}$.

при низких температурах, Мицushima, Морино и Такеда²⁾ однозначно подтвердили выводы Эджела и Глоклера. Таким образом, этот вопрос, долгое время дебатировавшийся в литературе, решён окончательно.

Изучение комбинационного спектра молекулы $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ при низких температурах имеет важнейшее значение для его интерпретации. Транс-форма этой молекулы обладает более глубоким минимумом потенциальной энергии. При понижении температуры вероятность найти молекулу в изогнутой форме быстро падает до нуля. Это позволяет разделить спектры двух форм молекулы друг от друга и интерпретировать их отдельно.

Расчёты частот колебаний проводились также для двух различных форм. Были использованы следующие значения постоянных (в 10^6 см^{-2}).

¹⁾ W. D. Edgell, G. Glockler, J. Chem. Phys. 9, 375 (1941).

²⁾ S. Mizushima, Y. Morino, M. Takeda, J. Chem. Phys. 9, 826 (1941)

Обозначения координат даны на рис. 152¹⁾.

$$\begin{aligned}
 K_{q_h} &= 8,3; & K_{q_{Cl}} &= 5,8; & K_Q &= 7,0; \\
 K_\alpha &= 0,75; & K_{\beta_{Cl}} &= 1,10; & K_\beta &= 0,92; & K_{\beta_{Cl}} &= 1,10; \\
 h_{q_h q_h} &= 0,05; & h_{q_h q_{Cl}} &= 0,15; & h_{q_h Q} &= 0; \\
 h_{q_{Cl} Q} &= 0; \\
 a_\alpha &= 0,35; & a_{\beta_{Cl}} &= 0,60; & a_\beta &= 0,35; \\
 A_{\alpha_{Cl}}^{Cl} &= 0,80; & A_{\beta_{Cl}}^{Cl} &= 0,80; & A_\beta^Q &= 0,43; & A_{\beta_{Cl}}^Q &= 0,60; \\
 l_{\alpha\beta} &= 0,07; & l_{\alpha\beta} &= -0,04; & l_{\beta\beta}^{Cl} &= 0,08; \\
 l_{\beta\beta} &= 0,07; & l_{\beta\beta_{Cl}} &= 0,08; & l_{\beta\beta} &= -0,04; & l_{\beta\beta_{Cl}} &= 0,07; \\
 m_{\beta\beta} &= 0,12; & m_{\beta_{Cl}\beta_{Cl}} &= 0,12; & n_{\beta\beta} &= -0,02; \\
 n_{\beta_{Cl}\beta_{Cl}} &= -0,02.
 \end{aligned}$$

Вековые уравнения 17-го порядка для частот всех колебаний молекулы (кроме вращательно-колебательного движения) составляются обычным способом по формуле

$$\| D_{ik} - \nu^2 \delta_{ik} \| = 0^2).$$

Упрощение уравнений производится использованием свойств симметрии. Вековое уравнение изогнутой формы молекулы распадается при этом на два уравнения, транс-формы — на четыре уравнения. Если учесть, что сумма изменений углов вокруг каждого атома углерода равна нулю, то можно исключить соответствующие строки и столбцы вековых определителей и произвести дальнейшее упрощение. Результат этих преобразований приведён в таблице 94.

Таблица 94

Элементы вековых уравнений для частот колебаний молекулы $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (в 10^6 см^{-2})

1. Транс-форма
 A_g . Симметричные колебания

q_h	8,78	0,07	-0,17	0,12	-0,28	-0,24
q_{Cl}	-0,47	0,46	-0,20	0,01	0,13	-0,05
Q	-0,74	-0,23	1,06	0,13	-0,23	0,14
α	-0,71	-0,52	0,04	1,93	-0,19	0,18
β	-0,86	-0,82	-0,09	-0,09	0,86	0,32
β_{Cl}	1,25	-0,35	-0,27	-0,29	-0,09	0,21

1) Именно эти значения постоянных были использованы для вычисления полных коэффициентов взаимодействия, приведённых в табл. 69.

2) Коэффициенты D_{ik} легко получить непосредственно из таблиц полных коэффициентов взаимодействия (64) и (69).

B_u. Колебания, симметричные относительно плоскости

q_h	8,81	0,02	0,11	0,19	-0,22
q_{Cl}	-0,50	0,55	0,33	-0,04	0,04
α	-0,82	-0,49	2,19	0,20	0,48
δ	0,23	0,42	-0,05	1,61	0,21
β_{Cl}	0,42	0	-0,19	-0,32	0,01

A_u. Колебания, симметричные относительно оси

q	9,15	0,54	0,37
δ	-0,45	1,06	-0,30
β	-0,27	-0,45	0,79

B_g. Колебания, симметричные относительно центра

q	9,09	0,54	0,13
δ	-0,45	1,06	-0,29
β	-1,50	-0,22	1,47

2. Изогнутая форма

A. Колебания, симметричные относительно оси

q_{h1}	8,94	-0,15	0,06	-0,17	0,31	0,54	0,20	0,05	0,04
q_{h2}	-0,15	8,97	-0,01	-0,17	-0,26	0,54	-0,49	-0,23	-0,64
q_{Cl}	-0,23	-0,28	0,53	-0,18	-0,05	0	0,08	-0,02	0
Q	-0,42	-0,42	-0,24	1,06	0	0	-0,12	-0,12	-0,04
α	-0,41	-0,41	-0,49	0,06	2,09	0	-0,04	-0,18	0,32
δ	-0,11	0,34	0,49	0,19	-0,33	1,06	-0,45	-0,06	-0,09
β_1	-0,98	0,53	-0,06	-0,09	-0,24	-0,22	1,50	0,03	0,12
β_2	0,53	-0,36	-0,47	-0,09	0,35	0,35	-0,32	1,45	0,41
β_{Cl}	0,61	0	-0,09	-0,29	-0,07	-0,05	-0,09	0,07	0,06

B. Колебания, антисимметричные относительно оси

q_{h1}	8,98	-0,17	0,02	0,28	0,56	0,36	-1,01	-0,04
q_{h2}	-0,17	8,95	-0,09	-0,26	-0,56	-0,01	0,25	0,10
q_{Cl}	-0,25	-0,22	0,49	0,05	0	0,02	0,12	0
α	-0,41	-0,41	-0,49	2,09	0	-0,10	0,04	0,22
δ	-0,11	0,34	0,49	-0,33	1,06	-0,41	-0,18	0,05
β_1	-0,14	0,13	-0,24	-0,36	-0,48	1,00	0,20	0,26
β_2	0,13	-0,76	0,17	0,10	0,35	0,61	1,75	0,67
β_{Cl}	0,21	0,83	-0,27	-0,09	0,04	0,09	-0,07	0,20

Рассмотрение полученных определителей позволяет оценить полное взаимодействие различных связей и углов и выяснить вопрос о наличии характеристических частот. Недиагональные элементы во всех определителях

телями обладают значительной величиной. Отсюда следует, что точное приписывание данной частоте колебания какого-либо определённого угла или связи невозможно и идентификация частот может носить лишь приближённый ориентировочный характер. В каждом нормальном колебании в различной степени участвуют все связи и все углы. Наибольшей независимостью в данной молекуле обладают, кроме колебаний связи $C-H$, колебания $C-Cl$ и $C-C$. Координата q_{Cl} взаимодействует при симметричных колебаниях с координатами Q и β и почти независима от других координат при антисимметричных колебаниях. Несмотря на высокую величину взаимодействия с Q и β колебание связи приближённо характеристично. В данном нормальном колебании частота определяется колебаниями связи q_{Cl} на 75%. Остальные 25% определяются колебаниями всех остальных элементов молекулы.

Такой же приближённой характеристичностью обладает колебание связи $C-C$ (Q). Взаимозависимость колебаний углов значительно больше, и все углы изменяются одновременно. Ряду частот, лежащих в области 1450, можно сопоставить изменения углов $H-C-H$, однако при этом их доля в колебании составляет не более 65%. С такой же степенью характеристичности можно приписать малые частоты (200—400 cm^{-1}) колебаниям углов $C-C-Cl$ (β_{Cl}). Колебания углов $H-C-C$ (β) и $H-C-Cl$ (δ) принципиально не отделимы друг от друга.

Таким образом, составление вековых уравнений, приведённых в таблице 94, позволяет охарактеризовать взаимодействие координат даже в том случае, если постоянные потенциальной энергии имеют лишь приближённое значение и решение уравнений не может дать точных результатов.

В нашем случае постоянные потенциальной энергии получены надёжной экстраполяцией постоянных для молекул, близких по строению, и расчёт частот приводит к хорошему совпадению с экспериментальными значениями. Все вычисления производились методом последовательной диагонализации. Результаты расчёта частот приведены в таблице 95. В первом столбце приведены комбинационные частоты. Звёздочкой отмечены частоты, относящиеся по данным Мицусима и сотрудииков к спектру транс-формы. В скобках указаны интенсивность и поляризация линий. Во втором столбце приведены значения инфракрасных частот. В третьем—шестом столбцах приведены вычисленные значения частот колебаний и их идентификация (свойство симметрии данного нормального колебания и основные координаты, определяющие его частоту). В седьмом и восьмом столбцах приведена ошибочная интерпретация Та-Ю-Ву. Интерпретация спектра, полученная расчётом, повидимому, однозначна. Совпадение вычисленных и экспериментальных значений не всегда достаточно хорошее и разность $\nu_{выч.} - \nu_{набл.}$ иногда превышает 50 cm^{-1} . Однако такая ошибка при сравнительно большом расстоянии частот друг от друга не вредит

Таблица 95

Сравнение вычисленных и наблюдаемых частот колебаний молекулы $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (в см^{-1})

$\nu_{\text{набл}}$		Транс.		Изогн. форма		Транс.	Цис.
комбинационные	инфракрасные	$\nu_{\text{выч}}$	интерпрет.	$\nu_{\text{выч}}$	интерпрет.	интерпретация Та-Ю-Бу	
123 (4 деп.)	—		крут.		крут.		
263 (2 пол.)	—			230	$A \beta_{\text{Cl}}$		$A_1 \beta_{\text{Cl}}$
* 302 (1 пол.)	—	330	$A_g \beta_{\text{Cl}}$			$A_g \beta_{\text{Cl}}$	
		320	$B_u \beta_{\text{Cl}}$				
411 (3 деп.)	—			460	$B \beta_{\text{Cl}}$		$B_1 \beta_{\text{Cl}}$
654 (10 пол.)	656 (с.)			675	$A q_{\text{Cl}}$		$A_1 \beta_{\text{Cl}}$
675 (3 деп.)	676 (с.)			705	$B q_{\text{Cl}}$		$B_1 q_{\text{Cl}}$
—	707 (с.) ¹⁾	765	$B_u q_{\text{Cl}}$			$B_u q_{\text{Cl}}$	
* 754 (15 пол.)	—	775	$A_g q_{\text{Cl}}$			$A_g q_{\text{Cl}}$	
—	759 (сл.) ¹⁾	730	$A_u \beta\delta$			$A_u \beta$	
880 (1 деп.)	878 (ср.)			800	$B \beta\delta$		$B_2 \beta$
940 (2 пол.)	940 (ср.)			970	$A \delta$		$A_1 Q$
* 989 (1?)	—	985	$B_g \delta\beta$			$A_g Q$	
1031 (1)	1015 (сл.)			1055	$A Q$		$A_1 \beta\delta$
* 1052 (1 пол.)	—	1055	$A_g Q$			$A_g \beta$	
—	1092 (сл.)	1150	$A_u \delta\beta$				
1144 (1/2 деп.)	—			1175	$B \delta\beta$		$A_1 \beta\delta$
1206 (2 деп.)	—			1235	$B \beta\delta$		$A_2 \beta$
	1243 (сл.)	1260	$B_u \beta\beta$			$A_u \delta\beta$	
* 1262 (1 деп.)	—	1270	$B_g \beta\delta$			$B_g \beta$	
* 1302 (3 пол.)	—	1300	$A_g \beta\delta$	1275	$A \delta\beta$	$A_g \alpha$	
1393 (1/2)	—			1375	$B \beta\delta$		$A_1 \alpha$
1429 (3 деп.)	—			1440	$A \alpha$		
* 1440 (1/2 деп.)	1400	1430	$A_g \alpha$	1450	$B \alpha$	$B_g \delta\beta$	
		1450	$B_u \alpha$			$B_u \alpha$	

¹⁾ Л. С. Маянц считает, что интерпретация частот 707 и 759 см^{-1} должна быть обратной. Для доказательства он применяет метод численного анализа зависимости частот от силовых постоянных. При такой интерпретации и в наших расчётах достигается лучшее совпадение $\nu_{\text{выч}}$ и $\nu_{\text{набл}}$. Однако в этом случае трудно объяснить очень малую интенсивность линии 759 см^{-1} .

интерпретации, а ожидать лучших результатов при допущенных приближениях вряд ли возможно. Обращает внимание полное совпадение спектра, полученного при низких температурах, со спектром, полученным при расчёте транс-формы молекулы, а всех остальных линий, наблюдаемых при нормальных температурах, со спектром изогнутой формы, что в значительной мере подтверждает правильность всего расчёта.

Интерпретация спектра, данная Та-Ю-Ву, неправильна. Так как Та-Ю-Ву пользовался обычными методами анализа спектров, то рассмотрение причин его ошибок позволяет провести убедительную критику самих методов и показать границы их применимости. Такое исследование приведено в работе Степанова¹⁾.

Перейдём к молекулам $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ и $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Расчёт частот этих молекул не проводился, однако интерпретация спектра не представляет труда, ввиду большой аналогии со спектром дихлорэтана. В таблице 96 приведена полная идентификация всех частот. Результаты, полученные Та-Ю-Ву, содержат аналогичные ошибки и поэтому здесь не выписаны. В спектре $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ он допустил, в частности, неправильную интерпретацию важных характеристичных частот связей $\text{C}-\text{Br}$ и $\text{C}-\text{Cl}$: 630 (8) и 662 (2). Этот пример показывает трудности анализа спектров при наличии нескольких поворотных изомеров одного и того же вещества. Разность частот связи $\text{C}-\text{X}$ двух изомеров в молекулах 1, 2-дихлорэтана и 1, 2-дибромэтана составляет примерно 100 см^{-1} . Такую же величину имеет разность частот колебаний $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{Br}$. Таким образом, в области 650 см^{-1} лежат частоты колебаний связи $\text{C}-\text{Br}$ транс-формы молекулы и частоты колебаний связи $\text{C}-\text{Cl}$ изогнутой формы, что весьма сильно затрудняет интерпретацию. Та-Ю-Ву приписал частоту 662 (2 деп.) связи $\text{C}-\text{Br}$ молекулы в транс-форме. Между тем это значение по величине, интенсивности и степени деполяризации полностью соответствует значению частоты 675 (3 деп.) связи $\text{C}-\text{Cl}$ молекулы $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ в изогнутой форме. При интерпретации Та-Ю-Ву нельзя объяснить малую интенсивность этой частоты. Приписывание полностью симметричному колебанию связи $\text{C}-\text{Br}$ транс-формы молекулы частоты 630 (8 пол.) уничтожает это противоречие.

Рассмотрим теперь другие молекулы галоидоэтанов. В таблице 97 дана сводка числа ожидаемых частот колебаний каждого типа симметрии для всех хлоро- и бромэтанов, спектры которых изучены экспериментально. Она получена методами, которые будут описаны в главе 18. Из общего числа 18 частот мы не рассматриваем одну частоту, которая связана с крутильными колебаниями относительно оси $\text{C}-\text{C}$. Многие молекулы обладают изомерами²⁾. Уже исследованная

1) Б. И. Степанов, Диссертация, ГОИ, 1947.

2) Вопросу о поворотной изомерии посвящена 28 глава. Здесь мы приводим лишь самые общие сведения, необходимые для понимания спектров галоидоэтанов.

Таблица 96

Интерпретация спектров молекул $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ и $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl}$

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$		$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHCl}$					
комбинационные	инфракрасные	Транс.	Изогнут.	у набл.		Транс.	Изогнут.
				комбинационные	инфракрасные		
92 (2 деп.) 230 (1 пол.) * 189 (10 пол.) 359 (2 деп.) 551 (8 пол.) 583 (2 деп.) * 659 (15 пол.)		A_g	крут. A B A B	211 ($1/2$ пол.) 249 (8 пол.) 386 (1 деп.) 568 (8 пол.) 630 (8 пол.) 662 (2 деп.) 720 (15 пол.)	569 (с.)	A' β_{Cl} q_{Br} A' q_{Br} A' q_{Cl} A'' $\delta\beta$	β_{Cl} β_{Br} q_{Br} q_{Cl}
834 (2 деп.) 897 (1 пол.) * 930 (1 пол.) 1019 ($1/2$) * 1052 (6 деп.?) 1086 (?)	750 (с.) 834 (с.) 896 (ср.)	A_u B_g	B A	852 (0) 915 (1 пол.)	858 (ср.) 917 (ср.)	A' q_{Br} A' q_{Cl} A'' $\delta\beta$	β δ_{Br} δ_{Cl} β δ_{Br} δ_{Cl}
* 1169 ($1/2$) * 1256 (10 пол.) 1295 (1 пол.) 1419 (1 деп.) * 1436 (2 деп.)	1075 (сл.) 1191 (с.)	A_g A_u B_u B_g A_g	A B A B $A\alpha$; $B\alpha$	1019 (00) 1052 (3) 1120 (0) 1180 (0) 1200 (3) 1288 (4) 1343 (00) 1425 (3)	1020 1090 (сл.) ? 1201	A' Q A'' $\delta\beta$ A' $\beta\delta$ $A''\delta_{\text{Cl}}$ $\beta\delta_{\text{Br}}$ A' $\beta\delta$ $A'\alpha$, $A''\alpha$	Q δ δ_{Br} $\beta\delta_{\text{Cl}}$ δ_{Br} $\beta\delta$ $\beta\delta$ α , α

молекула типа $\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CH}_2\text{X}$ имеет два изомера (с симметрией C_{2h} и C_2). Такое же число изомеров возможно для молекулы $\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CHX}_2$ (рис. 153). Один из изомеров обладает плоскостью симметрии, проходящей через связи $\text{C}-\text{X}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$. Другой изомер симметрией не обладает. Молекула $\text{CHXY} \cdot \text{CHXY}$ обладает 5 изомерами, изображенными на рис. 154. При повороте вокруг оси $\text{C}-\text{C}$ первый изомер

Таблица 97

Число частот для различных типов симметрии колебания

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{X}$		$\text{CH}_3 \cdot \text{CHX}_2$		$\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CH}_2\text{X}$				$\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CH}_2\text{Y}$			
C_{2h}		C_{2h}		C_{2h} (транс.)		C_2 (изогн.)		C_s (транс.)		Изогнут.	
A'	11	A'	11	A_g	6	A	9	A'	11	—	17
A''	6	A''	6	B_g	3	B	8	A''	6		
				A_u	3						
				B_u	5						

$\text{CH}_3 \cdot \text{CX}_3$		$\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CHX}_2$				$\text{CHXY} \cdot \text{CHXY}$					
C_{3v}		C_s (симм.)		Асимметр.		C_i (транс.)		C_2 1)		Асимметр.	
A	5	A'	11	—	17	A_g	9	A	9	—	17
E	6	A''	6			A_u	8	B	8		

$\text{CHX}_2 \cdot \text{CHX}_2$				$\text{CHX}_2 \cdot \text{CX}_3$				C_2X_6	
C_{2h} (транс.)		C_2 (изогн.)		C_s				D_{3d}	
A_g	6	A	9	A'	11			A_g	3
B_g	3	B	8	A''	6			A_u	2
A_u	3						E_g	3	
B_u	5						E_u	3	

1) В молекуле $\text{CHXY} \cdot \text{CHXY}$ с осью симметрии C_2 имеются три изомера. В первом — в одной плоскости лежат связи $\text{C}-\text{H}$, во втором $\text{C}-\text{X}$, в третьем $\text{C}-\text{Y}$.

переходит в пятый, второй — в третий и четвёртый. Первый изомер ни при каких поворотах во второй не переходит. Таким образом

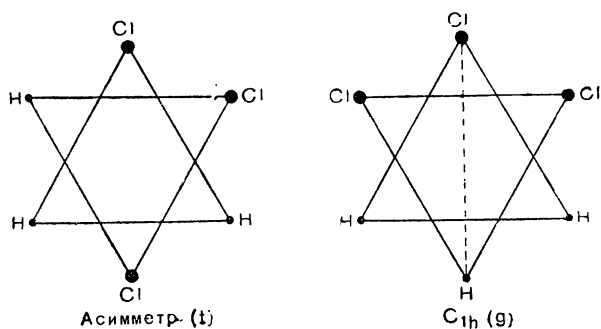


Рис. 153. Поворотные изомеры молекулы $\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CHX}_2$.

здесь имеется обычная стереоизомерия. При низких температурах во всех случаях будет сохранено не меньше двух изомеров. Первый

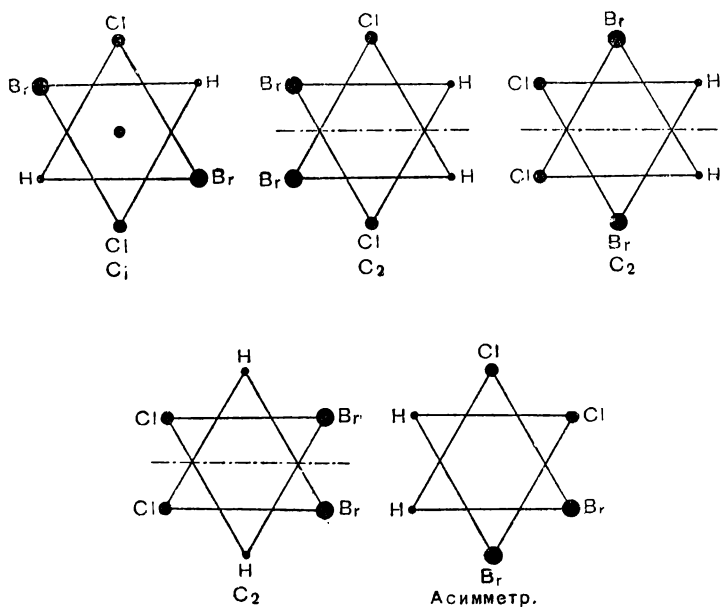


Рис. 154. Поворотные изомеры молекулы $\text{CHXY} \cdot \text{CHXY}$.

изомер (транс), очевидно, устойчивее пятого и обладает большей вероятностью существования. Установить относительную устойчивость

остальных трёх изомеров на основании общих соображений затруднительно и требуются экспериментальные данные.

Молекула $\text{СНХ}_2 \cdot \text{СНХ}_2$ обладает двумя поворотными изомерами с симметрией C_{2h} и C_2 , аналогичными изомерам молекулы $\text{СН}_2\text{X} \cdot \text{СН}_2\text{X}$. Другие молекулы, спектры которых исследованы экспериментально, изомеров не имеют. В таблице 98 приведены результаты расчёта частот и интерпретация колебательного спектра (комбинационное рассеяние) хлорозамещённых этана. Все расчёты проводились методом, описанным ниже. Точность решения составляет 50 см^{-1} и позволяет правильно идентифицировать частоты.

В спектре молекулы $\text{СН}_3 \cdot \text{СН}_2\text{Cl}$ 13 частот. Одна из них принадлежит обертону, одна какой-то примеси, остальные 11 — симметричным колебаниям. Наблюдены все симметричные частоты и ни одной из антисимметричных. Интерпретация вполне однозначна (степень характеристичности частот обсуждена ниже).

В спектре молекулы $\text{СН}_3 \cdot \text{СНCl}_2$ наблюдается 14 частот. Все они совпадают (с указанной точностью) с вычисленными значениями частот. Три частоты оказываются совпадением двух близких частот. Не интерпретированных частот не имеется.

Несколько сложнее разобраться в спектре молекулы $\text{СН}_3 \cdot \text{СCl}_3$. Из симметрии молекулы можно ожидать пять симметричных и 6 вырожденных частот. Повороты групп СН_3 и СCl_3 вокруг оси $\text{C}—\text{C}$ не образуют каких-либо изомеров. Между тем в спектре наблюдается 14 частот. Подобное же явление имеет место в молекуле СCl_4 , где некоторые частоты оказываются двойными. Как известно, это расщепление объяснялось резонансом Ферми или какой-то асимметрией молекулы, приводящей к нарушению вырождения. Для молекулы $\text{СН}_3 \cdot \text{СCl}_3$ возникновение новых частот нельзя объяснить асимметрией, так как расщеплена частота 1384, несомненно относящаяся к симметричному невырожденному колебанию, и, кроме того, существуют частоты 1242 ($1/2$) и 1592 ($1/2$) вдали от других частот.

Таким образом наиболее вероятно образование обертонов, указанных в таблице, причём увеличение интенсивности за счёт резонанса Ферми¹⁾ имеет место лишь в одном случае. Очевидно, что молекула с большим числом связей $\text{C}—\text{Cl}$ обладает повышенной ангармоничностью, усиливающей интенсивность обертонов.

За исключением 4 добавочных частот — остальные 10 частот прекрасно объясняются сравнением с расчётными данными. Полученная интерпретация полностью противоречит интерпретации, которую произвёл Хэлл²⁾. Данные Хэлла заведомо не соответствуют действительности. Указав на возникновение обертонов, Хэлл приписал им почти все линии спектра и не счёл необходимым найти 11 основных частот. Кроме того, Хэлл интерпретировал частоту 714 см^{-1} , как

1) Подробности о резонансе Ферми см. в главе 16.

2) См. ссылку на стр. 514.

Расчёт и интерпретация частот хлороэа

CH ₃ ·CH ₂ Cl			CH ₃ CCl ₃			
ν _{набл}	ν _{выч}	Интерпрет.	ν _{набл}	ν _{выч}	Интерпрет.	
355 (5)	315	A' β _{Cl}	241 (7)	225	E β _{Cl} ^μ	
439 (1/2)	—	примесь	345 (10)	375	A β _{Cl} ^μ	
656 (10)	685	A' q _{Cl}		385	E μ	
968 (3)	980	A' β, Q	523 (9)	565	A q _{Cl} (β _{Cl} ^μ)	
1071 (3)	1025	A' Q, β	714 (7)	750	E q _{Cl}	
1238 (0)	1195	A' δβ	1071 } (2)	1065	A Q	
1281 (0)	1295	A' δβ	1086 } (2)	1070	E β	
1385 (3)	1430	A' α	1242 (1/2)		714 + 523	
1447 (3)	1460	A' α	1361 } (1/2)		?	
2877 (4)	—	обертон	1384 } (1/2)	1385	A αβ	
2932 (8)	2945	A' q	1424 } (2)		1086 + 345	
2966 (8)	2960	A' q	1451 } (2)	1460	E α	
	3030	A' q	1592 (1/2)		1071 + 523	
			2943 (7)	2940	A q	
			3011 (6)	3015	E q	
CH ₃ CHCl ₂			C ₂ Cl ₆			
			ν _{набл}	Степ. депол.	ν _{выч}	Интерпрет.
274 (8)	315	A' β _{Cl} ^μ	162 (1/2)	0,7	170	E _g μβ _{Cl}
316 (3)	345	A'' β _{Cl}	223 (6)	0,8	225	E _g μβ _{Cl}
404 (7)	445	A' β _{Cl} ^μ	340 (5)	0,8	375	A _g μβ _{Cl} (q _{Cl})
641 (12)	640	A' q _{Cl}	431 (8)	0,3	421	A _g q _{Cl} (μβ _{Cl})
689 (5)	705	A'' q _{Cl}	859 (5)	0,9	845	E _g q _{Cl} (μβ _{Cl})
878 (3)	905	A' βδ	975 (2)	0,4	1020	A _g Q (q _{Cl})
1054 (1)	1050	A' Q				
1086 (2)	1050	A'' δβ				
1225 (1/2)	1255	A' βδ				
	1220	A'' βδ				
1276 (1)	1285	A' β				
1438 (36)	1465	A' α				
	1465	A'' α				
2934 (10)	2940	A' q				
2989 (9)	2985	A' q				
3607 (4)	3020	A' q				
	3020	A'' q				

мещённых этана (частоты в см⁻¹)

CHCl ₂ · CHCl ₂				CHCl ₂ · CCl ₃		
ν _{набл}	ν _{выч}	Интерпретация		ν _{набл}	ν _{выч}	Интерпрет.
		Изогн. форма	Транс-форма			
88 (7)	>100	—	A _g β _{Cl} ^μ	87 (10)	< 100	A' μβ _{Cl}
173 (0)	—	88 + 88	A _u β _{Cl} [?]	150 (2)	~ 100	A'' μβ _{Cl}
184 (3)	>200	A β _{Cl} ^μ		174 (8)	~ 200	A' μβ _{Cl}
226 (2)	~200	A β _{Cl} ^μ		226 (10)		
242 (5)	250	—	B β _{Cl}	238 (10)	265	A' μβ _{Cl}
289 (5)	300	B μβ _{Cl}		276 (4)	300	A'' μβ _{Cl}
295 (3)	345	B μβ _{Cl}		325 (12)	350	A' μβ _{Cl}
353 (8)	410	—	A _g μβ _{Cl}	405 (15)	425	A' μβ _{Cl}
367 (4)	415	A β _{Cl} ^μ		433 (2)	400	A'' μβ _{Cl}
546 (3)	550	B β _{Cl}		557 (2)		232 + 325
648 (7)	680; 650; 650; 680	A q _{Cl}	A _g q _{Cl}	580 (10)	540	A' q _{Cl}
		A q _{Cl}	B _g q _{Cl}			
765 (2)	730	A q _{Cl}		616 (1)		?
802 (8)	800	B q _{Cl}		654 (1)		580 + 87
812 (2)	846		B _g δ _{Cl} ^β	727 (5)	690	A'' q _{Cl}
1018 (3)	1035		A _g Q	822 (8)	800	A' q _{Cl}
1028 (1)	1076	A Q		837 (10)	810; 825	A' q _{Cl} A'' q _{Cl}
1118	—	802 + 353		1021 (3)	1060	A' Q
1171	—		A _u δ _{Cl}	1254 (2)	1280	A' δβ
1203 (1)	1215	B βδ _{Cl}			1290	A'' δβ
1217 (3)	1230	A βδ _{Cl}		2978 (20)	2990	A' q
1245 (2)	1245	A βδ _{Cl}				
1279 (1)	1265	B βδ _{Cl}				
1307 (3)	1315		A _g βδ			
	2995, 2950	A q	q			
2989 (1)	2980	B q	q			

Интерпретации спектра молекулы $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$

$\nu_{\text{набл}} (\text{см}^{-1})$	Изомер		Частоты $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	Частоты $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$
255 (4)	<i>t</i>	$\mu\beta_{\text{Cl}}$		242
283 (2)	<i>t</i>	β_{Cl}	302	
332 (10)	<i>t, g</i>	$\mu\beta_{\text{Cl}}$	335	353
395 (3)	<i>g</i>	β_{Cl}	411	
441 ($1/2$)	<i>t</i>	$\mu\beta_{\text{Cl}}$?
525 (1)	<i>g</i>	$\mu\beta_{\text{Cl}}$		546
638 (3)	<i>t</i>	q_{Cl}		648
664 (5)	<i>t</i>	q_{Cl}		648
772 } (10)	<i>t</i>	q_{Cl}	754	802 812
781 }	<i>t, g</i>	$q_{\text{Cl}}, \delta\beta$		
931 (1)	<i>g</i>	$\beta\delta$	940	
1056 (1)	<i>t</i>	<i>Q</i>	1050	
1207 (2)	<i>g</i>	$\beta\delta$	1206	1203
1260 (2)	<i>t</i>	$\beta\delta$	1262	
1304 (2)	<i>t</i>	$\beta\delta$	1302	1307
1428 (2)	<i>t</i>	<i>a</i>	1429	
1575 ($1/2$)	<i>t</i>	772 + 781	обертон	
2960 (8)	<i>t</i>	<i>q</i>	2956	
2996 (7)	<i>t</i>	<i>q</i>	—	2989
3021 (5)	<i>t</i>	<i>q</i>	3002	

Частоты связей C—Cl, C—Br

	$\text{HC}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$	CH_3CHBr_2	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$		$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	
					транс-форма	изогн. форма	транс-форма	изогн. форма
q_{Cl}	656	—	641 689	—	707 754	654 675	720	662
q_{Br}	—	560	—	546 606	—	—	630	568
<i>Q</i>	1071	1069	1054	1043	1052	1031	1052	1019

частоту колебания связи С—С, что заведомо противоречит всем экспериментальным данным самых различных авторов. Нет никаких причин, по которым частота 990 см^{-1} в молекуле этана могла бы понизиться до 714 см^{-1} в молекуле $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$. Более того, численный расчёт взаимодействия показывает, что частота, характерная для связи С—С, увеличивается до 1071 см^{-1} .

Спектр молекулы C_2Cl_8 содержит всего 6 частот. Все они совпадают со значениями частот, полученными для колебаний симметричных относительно центра. Антисимметричные частоты не наблюдаются. Данная молекула содержит наибольшие взаимодействия связей и углов. Характеристичности частот, строго говоря, совершенно не существует. В скобках после указания главной координаты, изменяющейся при нормальном колебании, указаны связи и углы, непосредственно связанные с ней и составляющие до 50% энергии колебания. В частности, в отличие от всех других случаев, взаимодействие связи С—С с углами и связями С—Cl приводит к уменьшению частоты, характерной для этой связи, до 975 см^{-1} . Во втором столбце таблицы для C_2Cl_8 (табл. 98) приведены хорошо измеренные значения деполаризации линий. Они подтверждают данную интерпретацию спектра¹⁾. Все вырожденные частоты обладают максимальной деполаризацией.

Перейдём к молекуле $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$. Весь спектр за исключением трёх частот полностью объясняется спектром изогнутой формы и частотами транс-формы, симметричными относительно центра. Все рассчитанные частоты в спектре наблюдаются. Однако очень слабые частоты 173, 1118 и 1171 остаются не интерпретированными.

¹⁾ Подробное описание методов использования деполаризации линий для анализа спектра будет дано в главе 22.

и С—С в хлоробромозамещённых этана

Т а б л и ц а 100

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$		CH_3CCl_3	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$		$\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$		$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$	$\text{CHClBr} \cdot \text{CHClBr}$
транс-форма	изогн. форма			транс-форма	изогн. форма	транс-форма	изогн. форма		
—	—	523 714	638 664 772	648	648 765 802	—	—	580 822 837	633 690 822
659	551 583	—	—	—	—	538	538 665 713	—	539 598 725
1052	1019	1071	1056	1018	1028	1012	1035	1021	1027

Эти частоты могут быть обертонами сильных частот, указанных в таблице, либо принадлежат запрещённым антисимметричным колебаниям (расчёт даёт три частоты $\sim 100, 795, 1215$). Более вероятно первое объяснение, так как появление обертонов имеет место и в других молекулах с большим числом атомов хлора.

Аналогично положение и при интерпретации спектра молекулы $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$.

Этими молекулами исчерпывается список молекул, частоты колебаний которых определялись расчётом. Спектры остальных хлоро- и бромпроизводных этана интерпретировались без вычислений, с использованием аналогии со спектрами уже рассмотренных молекул. Эта аналогия в большинстве случаев весьма полная, и идентификация линий достаточно точна.

В таблице 99 дан анализ спектра молекулы $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$, имеющей два изомера (рис. 153). Первый изомер не обладает симметрией. Он по своей структуре ближе подходит к молекулам транс-формы, и мы обозначим его буквой *t*. Второй изомер (*g*) обладает плоскостью симметрии. Все атомы хлора лежат в одной плоскости с атомами водорода противоположной группы. При попытке подойти к интерпретации спектра, имеющего 20 частот, необходимо прежде всего установить, какой из изомеров содержится в смеси в большем количестве. Для этого весьма важно определить происхождение наиболее интенсивной частоты 332(10). Сравнение со спектрами молекул, близких по строению ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$), показывает, что подобная очень интенсивная частота 353(8) содержится только в транс-форме молекулы $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$. Естественно в качестве первоначальной гипотезы сделать предположение, что изомер *t* исследуемой молекулы содержится в большом количестве и затем дальнейшей идентификацией частот подтвердить это предположение. Спектр асимметричного изомера *t* должен содержать 17 частот. Остальные наблюдаемые частоты должны принадлежать изомеру *g*. Путём сравнения спектров транс-форм молекул $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ с исследуемым спектром удалось установить, что подавляющее большинство частот последнего близко по значениям к некоторым из частот первых двух. Это сравнение приведено в четвёртом и пятом столбцах таблицы 99.

Таким образом удаётся приписать частоты изомера *t* определённым колебаниям внутри групп CH_2Cl или CHCl_2 . Общее число частот прекрасно совпадает с возможным числом частот внутри каждой из этих групп. Пять остальных частот хорошо совпадают с частотами изогнутых форм сравниваемых молекул. Полученная интерпретация, по видимому, близка к действительности и, по крайней мере, полностью соответствует всем известным экспериментальным данным.

Аналогично можно было бы провести интерпретацию спектров молекул бромозамещённых этана, известных экспериментально. Она не представляет больших трудностей ввиду большой аналогии со

спектрами хлорэтанов. Результаты такого анализа приведены в работе Степанова¹⁾.

В заключение рассмотрим вопрос — возможно ли найти какие-либо характеристичные признаки в спектрах хлоро- и бромэтанов, отличающих их друг от друга и от галоидозамещённых метанов.

К сожалению, на этот вопрос нельзя дать однозначного ответа. Взаимодействия колебаний связей и углов очень велики, часто весьма неупорядочены и это обуславливает отсутствие вполне характерных линий. Прежде всего необходимо отметить, что не существует характеристической частоты связи С—Х в группе СZXY. Частота колебаний С—Х этой группы чрезвычайно сильно зависит не только от атомов Y и Z, но особенно и от строения другой группы STUW. Это особенно наглядно видно в изменении частоты С—С1 от 650 см^{-1} до 750^{-1} при переходе от изогнутой формы к транс-форме 1,2 дихлорэтана. Если число связей С—С1 в молекуле увеличивается, то эти пределы сильно раздвигаются. Частоты С—С1 в молекуле $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}_3$ лежат, например, в области $580\text{—}840\text{ см}^{-1}$. Эта область перекрывается и с частотами С—Br и с частотами углов μ , β_x снизу и с частотами углов δ_x , β сверху. Однако некоторые закономерности существуют. Применение этих закономерностей позволило, например, провести интерпретацию частот молекулы $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (таблица 99). В ряде сходных молекул некоторые частоты сохраняют свои значения (таблица 100), и использование этого явления может помочь спектральному анализу сложных молекул.

Спектры галоидоэтаноов можно отличить от галоидометанов по наличию слабой частоты $\sim 1050\text{ см}^{-1}$, характеризующей связь С—С. Эти связи (как показывает и расчёт и экспериментальные данные) меньше всего взаимодействуют с другими элементами, и частота весьма характеристична (см. табл. 93). К сожалению, она мало интенсивна и не всегда наблюдается.

1) Б. И. Степанов, Диссертация, ГОИ, 1947.

ГЛАВА 15

СИЛОВАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ¹⁾

Расчёт и интерпретация колебательных спектров сложных молекул требуют возможно более точных сведений о потенциальной функции молекулы. Вид этой функции определяется состоянием электронного облака и, прежде всего, электронами, образующими химическую связь. Однако получить такую функцию из каких-либо квантовомеханических расчётов не удаётся и вряд ли удастся. Наоборот, изучая колебательные спектры, можно найти численное значение потенциальной энергии и использовать эти сведения для исследования вопроса о свойствах электронного облака. Таким образом, определение постоянных потенциальной энергии имеет значение не только для чисто практических вопросов, связанных с расчётом частот и интенсивностей колебательного спектра, но и с вопросами строения вещества и, в частности, природы химической связи. Более подробное изложение этих вопросов будет дано в главе 24. В настоящей главе рассматривается лишь одна из сторон этой проблемы, тесно связанная с возможными методами расчёта частот.

Модели валентных и центральных сил

Общее выражение для потенциальной энергии гармонических колебаний можно написать в виде

$$V = \sum K_{ij} q_i q_j. \quad (15.1)$$

Чем точнее определены коэффициенты K_{ij} , тем более точен расчёт частот колебаний молекулы. Если бы нам были известны совершенно строгие значения постоянных, то было бы легко рассчитать значения основных частот для самых различных молекул²⁾ и не производить экспериментальных исследований. К сожалению, определение всей

¹⁾ Б. И. Степанов, Acta Physic. USSR 10, 243, 1946.

²⁾ Разумеется, они будут немного отличаться от истинных частот до тех пор, пока мы не будем учитывать аугармоничность потенциальной энергии (см. главу 16).

совокупности постоянных невозможно, так как число частот молекулы, проявляющихся в спектрах, значительно меньше общего числа независимых постоянных K_{ij} . Поэтому обычно прибегают к построению некоторой приближённой функции, более или менее точно соответствующей функции (15.1). При таких приближениях естественно исходить из некоторых модельных представлений, т. е. в качестве независимых переменных выбрать координаты, соответствующие природе сил, действующих между различными элементами молекулы. Чем больше эта модель соответствует реальной молекуле, тем меньшее значение имеют перекрёстные числа (15.1), тем лучше выбрано нулевое приближение и тем проще решать задачу о взаимодействии координат друг с другом.

Первоначально большинство исследователей применяло так называемую модель центральных сил. При этом предполагалось, что силы

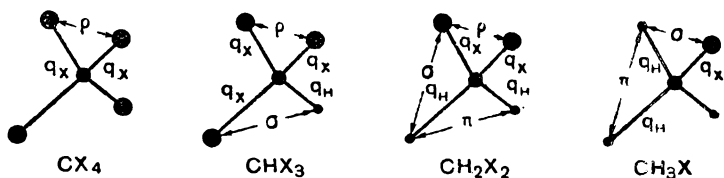


Рис. 155. Координаты молекул галоидометанов (модель центральных сил).

действуют в основном между атомами вдоль линий, соединяющих их центры. Для частного случая молекулы CX_4 потенциальная энергия имеет вид:

$$V = \frac{1}{2} F_x \sum q_{xi}^2 + \frac{1}{2} E_p \sum \rho_{ik}^2 + \\ + (D \sum q_{xi} \rho_{ik} + G \sum q_{xi} q_{xj} + M \sum \rho_{ik} \rho_{il}). \quad (15.2)$$

В качестве переменных выбраны изменения расстояний между различными атомами (рис. 155). Часть потенциальной функции, отмеченная скобками, характеризует потенциальную энергию взаимодействия.

В последнее время, в соответствии с представлениями квантово-химической теории направленных валентностей, большинство исследователей пользуется моделью валентных сил. Эта модель принята и во всех предшествующих расчётах. Предполагается, что имеются главным образом упругие силы, действующие вдоль валентного штриха, и деформационные силы, препятствующие изменениям валентных углов.

Потенциальная энергия молекулы CX_4 в этих координатах имеет вид:

$$V = \frac{1}{2} K_x \sum q_{xi}^2 + \frac{1}{2} K_\mu \sum \mu_{ik}^2 + \\ + \left(A \sum q_{xi} \mu_{ik} + \hbar \sum q_{xi} q_{xj} + i \sum \mu_{ik} \mu_{ij} \right). \quad (15.3)$$

Как и в формуле (15.2), скобками обозначены члены, характеризующие взаимодействия координат. Основной вопрос, который нам предстоит решить — в какой из этих двух моделей потенциальная энергия взаимодействия имеет меньшее значение. Пусть, например, такой моделью будет модель валентных сил. Тогда естественно, что пренебрежение членами взаимодействия в этой модели приведёт к значительно меньшим ошибкам в расчётах частот, чем аналогичная операция в выражении для потенциальной энергии модели центральных сил. Так как пренебрежение постоянными требуется в любом случае, то решение этого вопроса имеет первостепенное значение. Однако до последнего времени применимость той или иной модели в качестве нулевого приближения не была сколько-нибудь обоснована или проверена экспериментально. Только для молекулы воды Шефер и Ньютон¹⁾ доказали полную непригодность модели центральных сил. Для других молекул такого доказательства не существовало.

Вычисление постоянных галоидметанов для модели центральных сил

Единственный путь для решения вопроса о применимости той или иной силовой модели состоит в следующем. Необходимо определить точное выражение потенциальной энергии со всеми постоянными и в обеих системах координат и сравнить члены, характеризующие силы взаимодействия. Кроме того, нужно рассмотреть роль отдельных постоянных потенциальной энергии обеих форм в образовании частот колебаний. Данная модель (координатная системы) выгоднее, если пренебрежение взаимодействиями приводит к меньшим изменениям частот.

Выполнение этой программы стало возможным только в результате систематического изучения постоянных взаимодействия. Для решения задачи особенно целесообразно рассмотреть молекулы галоидометанов. Они содержат как лёгкие, так и тяжёлые атомы, что позволяет сделать общие выводы. Выражения для потенциальной энергии галоидозамещённых метана и значения постоянных в координатах модели валентных сил были приведены в главе 11. Чтобы сравнить модели валентных и центральных сил, необходимо получить выражение для потенциальной энергии и во втором случае, т. е. для координат, опре-

¹⁾ W. H. Chaffer, R. R. Newton, J. Chem. Phys. **10**, 405 (1942).

деляемых изменением расстояний всех атомов друг от друга:

$$\begin{aligned}
 \text{CHX}_3 \quad V &= \frac{1}{2} F_x \sum q_{xi}^2 + \frac{1}{2} F_\sigma \sum \sigma_i^2 + \frac{1}{2} F_\rho \sum \rho_{ik}^2 + \\
 &+ \frac{1}{2} F_h q_h^2 + G_{xh} \sum q_h q_{xi} + G_x \sum q_{xi} q_{xj} + \\
 &+ D_\rho \sum q_{xi} \rho_{ik} + D_\sigma \sum q_{xi} \sigma_i + d_\sigma \sum q_h \sigma_i + \\
 &+ M_{\sigma\sigma}^h \sum \sigma_i \sigma_j + M_{\sigma\rho} \sum \sigma_i \rho_{ik} + M_{\rho\rho} \sum \rho_{ik} \rho_{jk} + \\
 &+ E_\rho \sum q_{xi} \rho_{ikl} + E_\sigma \sum q_{xi} \sigma_k + e_\rho \sum q_h \rho_{ik}. \\
 \text{CH}_2\text{X}_2 \quad V &= \frac{1}{2} F_x \sum q_{xi}^2 + \frac{1}{2} F_h \sum q_{hi}^2 + \frac{1}{2} F_\sigma \sum \sigma_{ij}^2 + \\
 &+ \frac{1}{2} F_\rho \rho^2 + \frac{1}{2} F_\pi \pi^2 + G_x q_{x1} q_{x2} + G_h q_{h1} q_{h2} + \\
 &+ \sum G_{xh} q_{xi} q_{hj} + D_\sigma \sum q_{xi} \sigma_{ik} + D_\rho \sum q_{xi} \rho_{ik} + \\
 &+ d_\pi \sum q_{hi} \pi + d_\sigma \sum q_{hi} \sigma_{ik} + M_{\sigma\sigma}^x \sum \sigma_{ik} \sigma_{jk} + \\
 &+ M_{\sigma\sigma}^h \sum \sigma_{ik} \sigma_{ij} + M_{\sigma\rho} \sum \sigma_{ik} \rho + M_{\sigma\pi} \sum \sigma_{ik} \pi + \\
 &+ E_\sigma \sum q_{xi} \sigma_{kl} + E_\pi \sum q_{xi} \pi + e_\sigma \sum q_{hi} \sigma_{kl} + \\
 &+ e_\rho \sum q_{hi} \rho. \\
 \text{CH}_3\text{X} \quad V &= \frac{1}{2} F_h \sum q_{hi}^2 + \frac{1}{2} F_x q_x^2 + \frac{1}{2} F_\sigma \sum \sigma_i^2 + \\
 &+ \frac{1}{2} F_\pi \sum \pi_{ik}^2 + G_{xh} \sum q_x q_{hi} + G_h \sum q_{hi} q_{hj} + \\
 &+ d_\pi \sum q_{hi} \pi_{ik} + d_\sigma \sum q_{hi} \sigma_i + D_\rho \sum q_x \sigma_i + \\
 &+ M_{\sigma\sigma}^x \sum \sigma_i \sigma_k + M_{\sigma\pi} \sum \sigma_i \pi_{ik} + M_{\pi\pi} \sum \pi_{ik} \pi_{ij} + \\
 &+ e_\pi \sum q_{hi} \pi_{kl} + e_\sigma \sum q_{hi} \sigma_k + E_\pi \sum q_x \pi_{ik}. \\
 \text{CH}_4 \quad V &= \frac{1}{2} F_h \sum q_{hi}^2 + \frac{1}{2} F_h \sum \pi_{ij}^2 + G_h \sum q_{hi} q_{hj} + \\
 &+ d_\pi \sum \pi_{ij} q_{hi} + M_\pi \sum \pi_{ik} \pi_{il} + e_\pi \sum q_{hi} \pi_{kl}.
 \end{aligned}
 \tag{15.4}$$

Обозначения координат приведены на рис. 155.

Вычисление постоянных потенциальной энергии для этой модели легче всего произвести подстановкой значений α , δ и μ через q_x , q_h ,

ρ , σ и π в уравнения (11.1) и сравнением коэффициентов (11.1) и (15.4) при одинаковых переменных.

Зависимость между μ и ρ определяется дифференцированием формулы

$$r_{xx}^2 = s_{xi}^2 + s_{xj}^2 - 2 s_{xi} s_{xj} \cos \theta,$$

где s_x — расстояние между атомами углерода и водорода, r_{xx} — расстояние между атомами водорода, θ — угол между связями i и j . Так как $\mu = d\theta$, $q_x = ds_x$, $\rho_{xx} = dr_{xx}$, то

$$\mu_{ik} = \frac{1}{s_x^0 \cos \frac{\theta^0}{2}} \left\{ \rho_{ik} - (q_{xi} + q_{xj}) \sin \frac{\theta^0}{2} \right\}. \quad (15.5)$$

Совершенно аналогично получаем выражение для δ и α ($\sigma = dr_{xh}$; $\pi = dr_{hh}$):

$$\delta = \frac{1}{s_x^0 s_h^0 \sin \theta^0} \left\{ r_{xh}^0 - s_x^0 q_x - s_h^0 q_h + (q_x s_h^0 + q_h s_x^0) \cos \theta^0 \right\}; \quad (15.6)$$

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{s_h^0 \cos \frac{\theta^0}{2}} \left\{ \pi_{ik} - (q_{hi} + q_{hk}) \sin \frac{\theta^0}{2} \right\}. \quad (15.7)$$

Значком «0» обозначены равновесные значения s_x , s_h , θ ($s_F^0 = 1,42 \text{ \AA}$; $s_{Cl}^0 = 1,77 \text{ \AA}$; $s_{Br}^0 = 1,91 \text{ \AA}$; $s_H^0 = 1,09 \text{ \AA}$; $\cos \theta^0 = -\frac{1}{3}$).

В таблице 101 приведены значения постоянных потенциальной энергии модели центральных сил, полученные в результате вычисления. Точность постоянных определяется точностью постоянных таблицы 41. Систематический ход изменения постоянных при переходе от брома к фтору и $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CX}_4$ подтверждает их правильность.

Зависимость частот колебаний от величины постоянных взаимодействия

При сравнении выражений для потенциальной энергии моделей валентных и центральных сил необходимо ответить на два вопроса — какая из этих моделей лучше отражает реальные силы в молекуле и наиболее удобна для вычисления частот колебаний. Строго говоря, при расчётах частот оба выражения дадут одинаковые значения. Однако модель, более близкая к действительности, даёт правильное нулевое приближение, и вековые уравнения будут обладать малыми недиагональными членами, что сильно упростит процесс вычисления.

Данные таблицы 101 показывают, что абсолютная величина постоянных модели центральных сил значительно больше, чем в модели ва-

лентных сил. Но этот факт ещё не даёт ответа на поставленный вопрос. Чисто количественное решение задачи можно было бы получить лишь после определения доли отдельных постоянных в образовании конкретных частот различных колебаний. Такое решение достаточно сложно, и мы ограничимся более грубой оценкой. Как известно, одно из уравнений движения имеет вид

$$(D_{11} - \nu^2) q_1 + D_{12} q_2 + D_{13} q_3 + \dots = 0. \quad (15.8)$$

Отсюда следует

$$\nu^2 = D_{11} + D_{12} \frac{q_2}{q_1} + D_{13} \frac{q_3}{q_1} + D_{14} \frac{q_4}{q_1} + \dots \quad (15.9)$$

Численные значения $\frac{q_2}{q_1}$, $\frac{q_3}{q_1}$ были получены в главе 11. Они определяют форму данного нормального колебания с частотой ν . Так как полные коэффициенты взаимодействия выражаются формулой $D_{ij} = \sum A_{i1} K_{1j}$, то (15.9) может быть переписано в виде

$$\nu^2 = \sum A_{11} K_{11} + \sum A_{12} K_{12} \frac{q_2}{q_1} + \sum A_{13} K_{13} \cdot \frac{q_3}{q_1} + \dots$$

Собирая члены при одинаковых постоянных K_{1i} , легко получить ¹⁾:

$$\nu^2 = \sum y_i K_i, \quad (15.10)$$

где y_i — некоторое число, определённое кинематическими коэффициентами и величинами $\frac{q_j}{q_1}$. Формулу (15.10) удобно переписать, чтобы отделить диагональные (K'_i) и недиагональные постоянные (a_j):

$$\nu^2 = \sum y_i K'_i + \sum z_j a_j = y_1 K_1 + y_2 K_2 + \dots + z_1 a_1 + z_2 a_2 + \dots \quad (15.11)$$

Каждый член (15.11) определяет долю данной постоянной в ν^2 . Результаты подобных вычислений для обеих моделей молекулы CH_4 ($X = \text{H}, \text{D}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) и CNH_3 ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) собраны в таблицах 102 и 103. Каждая клеточка содержит одно из слагаемых (15.11). В столбце под рубрикой ν_0^2 приведена сумма членов, зависящих от диагональных элементов матрицы постоянной энергии; в следующем столбце полное значение $\nu_{\text{выч}}^2$. Сравнение этих величин даёт вполне достаточный критерий допустимости пренебрежения постоянными взаимодействия.

Однако наиболее надёжным и наглядным является отношение $\frac{\nu^2 - \nu_0^2}{\nu_0^2}$,

¹⁾ Этот результат лишь приближённый, так как значения $\frac{q_j}{q_1}$ также зависят от значений постоянных. Более строгую трактовку можно получить методами, разработанными Маянцем, вычислявшим производные от частот по постоянным (см. главу 8).

Коэффициенты потенциальной энергии

	F_x			F_h			F_p			F_σ		
	Br	Cl	F	Br	Cl	F	Br	Cl	F	Br	Cl	F
CH ₄		—	—		9,5		—	—	—	—	—	—
CH ₃ X	4,95	5,8	9,5	9,70	9,85	10,25	—	—	—	1,85	2,20	3,70
CH ₂ X ₂	3,9	4,9	10,3	9,40	9,50	10,90	1,30	1,85	3,45	1,85	2,25	4,15
CHX ₃	3,8	5,0	10,6	9,05	9,40	11,25	1,30	1,85	4,05	1,85	2,25	4,20
CX ₄	3,2	4,6	11,3	—	—	—	1,35	1,85	4,40	—	—	—

	D_p			D_σ			d_σ			d_π		
	Br	Cl	F	Br	Cl	F	Br	Cl	F	Br	Cl	F
CH ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-0,95
CH ₃ X	—	—	—	-1,00	-1,15	-1,80	-0,85	-1,10	-1,95	-1,20	-1,26	-1,40
CH ₂ X ₂	-0,45	-0,70	-1,90	-0,75	-0,90	-2,30	-0,85	-1,10	-2,65	-1,40	-1,50	-1,80
CHX ₃	-0,45	-0,70	-2,00	-0,70	-0,85	-2,80	-0,90	-1,25	-3,35	—	—	—
CX ₄	-0,25	-0,55	-2,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	$M_{\sigma\pi}$			M_π			E_p			E_σ		
	Br	Cl	F	Br	Cl	F	Br	Cl	F	Br	Cl	F
CH ₄	—	—	—	—	-0,10	—	—	—	—	—	—	—
CH ₂ X	0,10	0,15	0,30	-0,10	-0,10	-0,10	—	—	—	—	—	—
CH ₂ X ₂	0,15	0,20	0,35	—	—	—	—	—	—	-0,25	-0,40	-1,50
CHX ₃	—	—	—	—	—	—	-0,15	-0,25	-0,65	-0,35	-0,45	-1,50
CX ₄	—	—	—	—	—	—	-0,15	-0,25	-0,85	—	—	—

Таблица 102
Роль отдельных постоянных при расчёте частот молекул. Модель валентных сил CH_4

	$\nu_{\text{набл}}$	K_x	K_h	$K_{\mu(e)}$	K_δ	$h_{\mu(e)}$	h_δ	$A_{\mu(e)}$	A_δ	a_δ	$I_{\mu,\delta}$	$f_{\delta\delta}^h$	ν_0^2	ν^2	$\frac{\nu^2}{\nu_0^2}$	$\frac{VBs}{V_0}$
A	H	2914	—	8,34	—	0,15	—	—	—	—	—	—	8,34	8,49	1,02	0,02
	D	2085	—	4,27	—	0,08	—	—	—	—	—	—	4,27	4,35	1,02	0,02
	F	904	0,705	—	—	0,112	—	—	—	—	—	—	0,705	0,817	1,16	0,16
	Cl	459	0,190	—	—	0,041	—	—	—	—	—	—	0,190	0,231	1,21	0,21
	Br	265	0,068	—	—	0,010	—	—	—	—	—	—	0,068	0,078	1,09	0,09
B	H	—	—	—	2,13	—	—	—	—	—	—	—	2,13	1,92	0,91	-0,09
	D	—	—	—	1,09	—	—	—	—	—	—	—	1,09	0,98	0,91	-0,09
	F	437	—	—	0,250	—	—	—	—	—	—	—	0,250	0,192	0,77	-0,23
	Cl	217	—	—	0,057	—	—	—	—	—	—	—	0,057	0,047	0,82	-0,18
	Br	123	—	—	0,018	—	—	—	—	—	—	—	0,018	0,015	0,83	-0,17
C	H	1304	—	0,10	1,76	—	—	-0,18	—	—	—	—	1,86	1,68	0,90	-0,10
	D	988	—	0,065	1,067	—	—	-0,144	—	—	—	—	1,13	0,99	0,88	-0,12
	F	630	-0,169	—	0,871	—	0,008	-0,341	—	—	—	—	0,702	0,369	0,53	-0,47
	Cl	313	0,002	—	0,386	—	—	-0,248	—	—	—	—	0,338	0,090	0,27	-0,73
	Br	183	0,003	—	0,227	—	—	-0,196	—	—	—	—	0,230	0,034	0,15	-0,85
D	H	3022	—	9,36	0,01	—	-0,08	-0,18	—	—	—	—	9,37	9,13	0,98	-0,02
	D	2258	—	5,21	0,05	—	-0,05	-0,21	—	—	—	—	5,26	5,04	0,97	-0,03
	F	1265	2,19	—	0,58	—	-0,12	-1,04	—	—	—	—	2,77	1,61	0,58	-0,42
	Cl	790	0,986	—	0,108	—	-0,068	-0,352	—	—	—	—	1,044	0,624	0,60	-0,40
	Br	667	0,672	—	0,160	—	-0,034	-0,365	—	—	—	—	0,832	0,433	0,52	-0,48

Продолжение

СНХ₃

Набл	K_{Σ}	K_h	$K_{\mu(z)}$	K_{Σ}	$h_{\mu(z)}$	h_{δ}	$A_{\mu(\sigma)}$	A_{δ}	σ_{δ}	$l_{\mu(\sigma)}$	l_{δ}	l_{Σ}	ν_0^{δ}	ν^{δ}	$\frac{\nu^{\delta}}{\nu_0^{\delta}}$	$\frac{V_{B\delta}}{V_0}$
F	697	-0,09	0,25	0,40	0,31	0	-0,13	-0,07	-0,36	0,08	0,05	0,03	0,87	0,46	0,53	-0,47
A	Cl	-0,15	0,08	0,17	0,12	0,01	-0,03	0,02	-0,10	0,03	-0,04	0,04	0,22	0,13	0,71	-0,29
	Br	-0,15	0,06	0,11	0,08	0,01	0,01	0	-0,03	0,02	-0,03	0,02	0,10	0,18	0,86	-0,14
F	937	0,95	0,18	0,16	0,13	-0,06	-0,55	0,27	-0,20	0,03	-0,10	-0,01	1,42	1,00	0,70	-0,30
A	Cl	0,47	0,08	0,10	0,07	-0,02	-0,37	0,13	-0,07	0,02	-0,02	-0,03	0,72	0,41	0,57	-0,43
	Br	0,24	0,05	0,09	0,07	-0,01	-0,18	0,08	-0,07	0,01	-0,02	-0,03	0,45	0,25	0,56	-0,44
F	3062	0,02	9,30	0,02	0,01	-0,06	-0,03	0,01	-0,44	0	0	0	9,35	8,83	0,95	-0,05
A	Cl	0,01	9,30	0,01	0,01	-0,03	-0,02	0,01	-0,21	0	0	0	9,33	9,08	0,97	-0,03
	Br	0,01	9,30	0,01	0,01	0	-0,02	0	-0,09	0	0	0	9,33	9,22	0,99	-0,01
F	508	-0,064	-	0,517	0,131	-	-0,208	0,111	-	-0,052	0,034	0,049	0,322	0,257	0,80	-0,20
E	Cl	-0,026	-	0,195	-0,024	-	-0,101	0,023	-	-0,017	0,011	0,001	0,145	0,066	0,44	-0,56
	Br	-0,019	-	0,120	-0,022	-	-0,080	0,019	-	-0,001	0,001	0,003	0,080	0,023	0,29	-0,71
F	1116	2,19	-	0,27	0,45	-	-0,53	-0,71	-	-0,03	0,12	-0,10	2,91	1,54	0,53	-0,47
E	Cl	0,92	-	0,12	0,16	-	-0,22	-0,30	-	-0,01	0,02	-0,02	1,20	0,60	0,50	-0,50
	Br	0,66	-	0,08	0,12	-	-0,16	-0,22	-	-0,01	0,02	-0,02	0,86	0,44	0,51	-0,49
F	1376	-0,14	-	0	2,07	-	-0,01	-0,02	-	0	0,06	-0,14	1,93	1,81	0,94	-0,06
E	Cl	0,01	-	0	1,91	-	0	-0,02	-	0	0,04	-0,29	1,92	1,65	0,86	-0,14
	Br	0,02	-	0	1,65	-	0	-0,17	-	0	0,01	-0,23	1,67	1,27	0,78	-0,22

Роль отдельных постоянных при расчёте частот молекул. Модель центральных сил

CX ₄																
$\nu_{\text{набл}}$	F_x	F_h	F_p	F_σ	G_x	G_{xh}	D_p	D_σ	d_σ	M_p	$M_{p\sigma}$	$M_{\sigma\sigma}^h$	ν_0^2	ν^2	ν^3/ν_0	$\frac{V_{\text{вв}}}{V_0}$
2914		9,20	8,52	—	0,18	—	-9,31						17,72	8,59	0,48	-0,52
904	0,65	—	1,00	—	0,29	—	-1,12						1,65	0,82	0,50	-0,50
459	0,14	—	0,20	—	0,01	—	-0,14						0,36	0,21	0,59	-0,41
265	0,04	—	0,07	—	0	—	-0,03						0,11	0,08	0,73	-0,27
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
437	—	—	2,13	—	—	—	—	—	—	0,21	—	—	2,13	1,92	0,91	-0,09
217	—	—	0,25	—	—	—	—	—	—	-0,06	—	—	0,25	0,19	0,76	-0,24
123	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	-0,01	—	—	0,06	0,05	0,83	-0,17
—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	0	—	—	0,02	0,02	1,00	0
1304	—	0,13	1,12	—	0	—	0,20	—	—	0,02	—	—	1,25	1,57	1,26	0,26
630	-0,11	—	0,27	—	0,02	—	0,38	—	—	-0,15	—	—	0,16	0,41	2,57	1,57
313	0	—	0,04	—	0	—	0,10	—	—	-0,05	—	—	0,04	0,09	2,25	1,25
183	0	—	0,02	—	0	—	0,04	—	—	-0,03	—	—	0,02	0,03	1,50	0,50
3022	—	10,30	2,68	—	-0,07	—	-3,20	—	—	-0,56	—	—	12,98	9,16	0,70	-0,30
1265	2,02	—	0,09	—	-0,29	—	-0,33	—	—	0,12	—	—	2,11	1,61	0,76	-0,24
790	0,70	—	0,05	—	-0,05	—	-0,12	—	—	0,05	—	—	0,75	0,63	0,84	-0,16
667	0,43	—	0,02	—	0	—	-0,02	—	—	0,01	—	—	0,45	0,44	0,97	-0,03

Продолжение

СНХ ₃																
$\gamma_{\text{набл}}$	F_x	F_h	F_p	F_g	G_x	G_{xh}	D_p	D_g	d_g	M_p	M_{pg}	M_{gg}^h	ν_0^2	ν^2	ν^2/ν_0^2	$\frac{V_{\text{вз}}}{V_0}$
F 697	-0,09	0,33	0,21	0,02	-0,04	-0,01	0,24	-0,02	0,15	0,05	-0,21	-0,08	0,47	0,55	1,17	0,17
Cl 366	-0,12	0,08	0,01	0,04	-0,03	0,03	0,12	0	0,05	0,02	-0,05	-0,01	0,01	0,14	?	?
Br 222	-0,12	0,07	0,01	0,09	-0,01	0,01	0,09	0	-0,07	0,02	-0,07	0,03	0,05	0,08	1,60	1,60
F 937	0,87	0,23	0,36	0,26	0,36	-0,44	-0,67	-0,35	0,39	-0,05	0,26	-0,22	1,72	1,00	0,88	-0,42
Cl 668	0,31	0,08	0,06	0,08	0,09	-0,06	-0,12	-0,10	0,19	-0,01	-0,01	-0,04	0,53	0,48	0,91	-0,09
Br 539	0,19	0,06	0,01	0,04	0,04	0,02	-0,04	-0,07	0,15	-0,01	-0,01	-0,08	0,30	0,29	0,98	-0,02
F 302	0,02	12,15	0,04	6,88	0,01	-0,44	0	0,23	-15,56	0	0,11	5,36	19,09	8,80	0,46	-0,54
Cl 3019	0,01	10,25	0,02	3,11	0	-0,11	0	0,10	-5,34	0	0,03	1,04	13,39	9,12	0,68	-0,32
Br 3021	0,01	9,87	0,02	2,53	0	-0,08	0	0,09	-3,78	0	0,03	0,75	12,43	9,45	0,76	-0,24
F 508	-0,06	-	0,13	0,01	0,01	-	+0,20	-0,07	-	-0,08	0,02	0,05	0,08	0,20	2,50	1,50
Cl 262	-0,02	-	0,05	0	0	-	0,07	-0,01	-	-0,03	0	0	0,03	0,06	2,00	1,00
Br 154	-0,01	-	0,03	0	0	-	0,04	-0,01	-	-0,01	0	0	0,02	0,04	2,00	1,00
F 1116	2,01	-	0,20	0,04	-0,38	-	-0,19	-0,14	-	-0,03	-0,03	0,04	2,25	1,52	0,67	-0,33
Cl 761	0,76	-	0	0,05	-0,10	-	-0,04	-0,06	-	0	0	0,02	0,81	0,63	0,78	-0,22
Br 655	0,51	-	-0,02	0,02	-0,04	-	0	-0,03	-	-0,01	-0,01	0,02	0,51	0,44	0,87	-0,13
F 1376	-0,13	-	-0,12	2,93	-0,02	-	0,13	0,08	-	0	0	-1,12	2,68	1,75	0,65	-0,35
Cl 1215	0,01	-	0	1,86	0	-	0	0,01	-	0	0,04	-0,30	1,87	1,61	0,86	-0,14
Br 1144	0,02	-	-0,01	1,55	0	-	0	0,09	-	0	-0,02	-0,23	1,56	1,40	0,90	-0,10

приведённое в последнем столбце, так как оно равно отношению потенциальной энергии взаимодействия к потенциальной энергии молекулы при пренебрежении взаимодействием. Это вытекает из следующих рассуждений.

Потенциальная энергия данного нормального колебания определяется формулой

$$V = \frac{1}{2} \nu^2 Q^2. \quad (15.12)$$

Подставляя значение ν^2 из (15.11), получим:

$$V = \frac{1}{2} \sum y_i K_i Q^2 + \frac{1}{2} \sum z_j a_j Q^2 = \frac{1}{2} \nu_0^2 Q^2 + \frac{1}{2} \nu_{\text{вз}}^2 Q^2 = V_0 + V_{\text{вз}}.$$

Отсюда следует

$$\frac{V_{\text{вз}}}{V_0} = \frac{\nu_{\text{вз}}^2 Q^2}{\nu_0^2 Q^2} = \frac{\nu^2 - \nu_0^2}{\nu_0^2}. \quad (15.13)$$

Так как потенциальная энергия зависит от формы колебаний, то очевидно, что эта величина различна для разных ν .

Полученные результаты позволяют ответить на вопрос, сформулированный в начале главы. Если бы в модели валентных сил $\frac{V_{\text{вз}}}{V}$ было равно нулю для всех колебаний, то такая модель полностью соответствовала бы природе сил молекулы. Данные таблицы 102 показывают, что для молекул CH_4 , CD_4 , а также молекулы C_2H_6 (см. табл. 104) эта модель физически обоснована. Если пренебречь $\nu_{\text{вз}}^2$, то погрешность составит не более 10%. Так как полученные значения $\frac{V_{\text{вз}}}{V_0}$ для CH_4 и CD_4 равны друг другу, то, следовательно $\frac{V_{\text{вз}}}{V_0}$ не зависит от масс атомов и отражает лишь свойства электронного облака и потенциальной функции. При этом они вычислены из нормальных колебаний, определяемых и потенциальной энергией и массой колеблющихся частиц.

Аналогичные данные таблицы 103 показывают, что для метана модель центральных сил абсолютно непригодна. Пренебрежение постоянными взаимодействия приводит к ошибке в расчёте некоторых частот в два раза (частота 2914).

Для молекул, содержащих связи $\text{C}-\text{F}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$, ни одна из моделей не даёт хорошего приближения. Для CF_4 , CHF_3 несколько лучше модель валентных сил, для CBr_4 , CBrF_3 — модель центральных сил. Пренебрежение постоянными взаимодействия во всех случаях даёт ошибки до 100%. Истинные силы, препятствующие отклонению от равновесия, не пропорциональны ни изменениям углов, ни изменению расстояний между центрами атомов. Потенциальное поле молекулы должно рассматриваться в целом и даже в грубом прибли-

жении не может быть разбито на отдельные элементы. Тем не менее, в ряду H, F, Cl, Br несомненно имеется тенденция к переходу от угловых сил к центральным. Она связана с увеличением электронной оболочки атомов, соединённых с углеродом. Чем больше их электронная оболочка, тем меньше роль направленных валентностей центрального атома.

Для конкретных расчётов органических молекул необходимо рекомендовать применение модели валентных сил. Прежде всего техника расчётов для этой модели исключительно проста и все взаимодействия могут быть учтены. Во-вторых, в наиболее часто встречающихся соединениях число атомов типа Br, Cl весьма мало по сравнению с числом атомов C и H и модель валентных сил физически оправдана.

В таблице 104 приведены значения $\frac{V_{вз}}{V_0}$ для молекул CH_2X_2 , CH_3X , C_2H_6 . При переходе $CX_4 \rightarrow CH_4$ они сильно уменьшаются.

Таблица 104

Отношение потенциальной энергии взаимодействия к энергии нулевого приближения
Модель валентных сил

C_2H_6		CH_2F_2		CH_2Cl_2		CH_2Br_2		CH_3F		CH_3Cl		CH_3Br	
ν	$\frac{V_{вз}}{V_0}$	ν	$\frac{V_{вз}}{V_0}$	ν	$\frac{V_{вз}}{V_0}$	ν	$\frac{V_{вз}}{V_0}$	ν	$\frac{V_{вз}}{V_0}$	ν	$\frac{V_{вз}}{V_0}$	ν	$\frac{V_{вз}}{V_0}$
827	-0,14	532	-0,45	284	-0,41	173	-0,68	1049	0,07	732	-0,38	610	-0,41
993	-0,16	1078	-0,25	700	-0,31	576	-0,13	1200	-0,19	1020	-0,15	957	-0,13
1170	0,05	—	-0,29	735	-0,39	638	-0,35	1475	-0,21	1355	-0,18	1306	-0,18
1375	-0,06	1261	0,08	896	0	806	-0,16	1476	0,01	1460	0,01	1450	0,01
1380	-0,07	1294	-0,37	1149	-0,21	1090	-0,18	2965	0	2967	0	2973	0
1460	0,04	1508	-0,33	1266	-0,22	1183	-0,20	2987	-0,02	3047	-0,02	3061	-0,02
1465	0,03	1508	-0,10	1425	-0,10	1390	-0,18						
2865	0,01	2964	-0,01	2985	-0,01	2988	-0,01						
2925	0,01	3026	-0,05	3046	-0,03	3054	-0,03						
2960	-0,03												
2980	-0,02												

Следует подчеркнуть, что при расчётах частот и определении постоянных из различных молекул необходимо пользоваться одной и той же системой координат. В противном случае мы получим результаты, которые нельзя сравнивать друг с другом. В самом деле, в главе 5 было показано, что постоянные потенциальной энергии для той или иной связи или угла не инвариантны относительно преобразования координат. Так, например, квазиупругая постоянная связи C—H в моделях валентных и центральных сил должна иметь совер-

шенно различное значение, которое определяется не только природой сил, действующих в молекуле, но и тем или иным выбором координатной системы. Этот общий вывод нетрудно проиллюстрировать с помощью результатов расчёта, полученных в данной главе. В таблице 105 приведены значения квазиупругих постоянных связей С—Н, С—Х и постоянных взаимодействия связей С—Н и С—Н, С—Н и С—Х, С—Х и С—Х как для модели валентных сил (K_h , K_x , h_h , h_{hx} , h_x), так и модели центральных сил (F_h , F_x , g_h , g_{hx} , g_x). Они взяты из таблиц 41 и 101. Легко видеть, что значения соответствующих постоянных отнюдь не совпадают друг с другом, хотя они и относятся

Таблица 105

Сравнение постоянных потенциальной энергии в моделях валентных и центральных сил

	С—Н		С—Х		(С—Н)·(С—Н)		(С—Х)·(С—Н)		(С—Х)·(С—Х)	
	K_h	F_h	K_x	F_x	h_h	g_h	h_{hx}	g_{hx}	h_x	g_x
CH ₄	8,34	9,5	—	—	0,05	0,05	—	—	—	—
CH ₃ Br	8,53	9,70	4,7	4,9	0,05	0,50	0,10	0,55	—	—
CH ₂ Br ₂	8,53	9,40	4,8	3,9	0,05	1,00	0,10	0,45	0,25	0,45
CNBr ₃	8,53	9,05	4,9	3,8	—	—	0,10	0,40	0,25	0,25
CBr ₄	—	—	5,0	3,2	—	—	—	—	0,25	0
CH ₃ Cl	8,53	9,85	5,8	5,8	0,05	0,60	0,15	0,75	—	—
CH ₂ Cl ₂	8,53	9,50	5,9	4,9	0,05	1,15	0,15	0,65	0,45	0,85
CNCl ₃	8,53	9,40	6,1	5,0	—	—	0,15	0,60	0,45	0,60
CCl ₄	—	—	6,2	4,6	—	—	—	—	0,45	0,35
CH ₃ F	8,53	10,25	9,8	9,5	0,05	0,95	0,30	1,40	—	—
CH ₂ F ₂	8,53	10,90	10,7	10,3	0,05	1,95	0,30	2,20	0,60	3,20
CHF ₃	8,53	11,25	10,9	10,6	—	—	0,40	3,20	0,60	2,05
CF ₄	—	—	12,3	11,3	—	—	—	—	0,65	1,70

к тем же самым элементам молекулы. Таким образом, мы не имеем права говорить о значении силовых постоянных, не оговаривая при этом, для какой системы координат они вычислены. Тем более не имеет никакого смысла сравнивать значения постоянных для какой-нибудь одной связи, встречающейся в разных молекулах, если они вычислены, исходя из разных систем координат. Вместе с тем, если силовые постоянные изучаемой связи (например, С—Cl) вычислены для всех молекул в одной и той же системе координат, то такое сравнение сохраняет своё значение, хотя и встречает некоторые возражения. Как мы видели в главе 5, истинными величинами, характеризующими данную связь или угол или взаимодействие связей и углов, являются соответствующие элементы обратной матрицы потенциальной энергии. Только эти элементы совершенно не зависят от выбора той

или иной системы координат. Однако, если при вычислении силовых постоянных всех молекул исследуемого ряда мы пользуемся одной и той же системой координат, то влияние координат во всех случаях более или менее одинаково и значения постоянных разных молекул можно сопоставлять друг с другом.

Рассмотрим теперь роль отдельных постоянных взаимодействия модели валентных сил в образовании частот. Наибольшее значение имеет постоянная взаимодействия связей и углов A . Учёт этой постоянной намного повышает точность расчётов. Из таблицы 41 следует, что её численное значение, например, в случае CF_4 составляет $A = 1,80$, в то время как упругая постоянная деформационного колебания $K = 2,47$. Пренебрегая постоянными h и l , энергию молекулы можно записать в виде (в 10^6 $с.м^{-2}$):

$$V = \frac{12,3}{2} \sum q_{xi}^2 + \frac{2,47}{2} \sum \mu_{ik}^2 + 1,80 \sum q_{xi} \mu_{ik},$$

т. е. энергия взаимодействия углов и связей по порядку величины соответствует энергии колебаний самих связей и углов.

Таким образом, колебания углов принципиально неотделимы от колебания связей. Всякое изменение в состоянии электронного облака молекулы в одном месте неизбежно приводит к перераспределению заряда всей молекулы в целом.

Можно рассмотреть взаимодействия связей и углов ещё с одной стороны. Производная по координате даёт значение силы, возникающей при отклонениях от положения равновесия,

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial V}{\partial q_{xi}} &= -K_x q_{xi} - \sum_j A \mu_{ij}, \\ -\frac{\partial V}{\partial \mu_{ij}} &= -K_{\mu} \mu_{ik} - A (q_{xi} + q_{xj}). \end{aligned} \right\} \quad (15.14)$$

Так как A всегда положительно, то при положительном μ_{ij} возникает сила, уменьшающая q_{xi} , и наоборот. Это и служит причиной того, что во всех исследованных нами молекулах при колебаниях связей углы изменяются в обратных направлениях, т. е. увеличение длин связей вызывает уменьшение смежных углов. Однако опыт показывает, что углы и связи действуют друг на друга в самой различной степени. Большие изменения углов в чисто деформационных колебаниях не сопровождаются обычно изменениями связей. С другой стороны, при валентных колебаниях возникают очень значительные изменения углов. Объяснение этого факта непосредственно вытекает из формул (15.14). Сила, действующая на связь (1-е уравнение), определяется в основном первым членом, так как $A \ll K_x$ и доля сил, возникающих от изменения углов, сравнительно мала. Сила, действующая на угол, определяется обоими членами в равной степени,

так как $A \cong K_{\mu}$, т. е. изменение длин связи очень сильно влияет на характер колебания углов.

Постоянные h и l , характеризующие взаимодействие связей между собой и углов между собой, играют в образовании частот значительно меньшую роль. Однако в ряде случаев, особенно в молекулах, содержащих атомы F, эти взаимодействия дают значительный вклад в общую энергию (до 50%) и при всяком сколько-нибудь точном расчёте их нужно учитывать.

Влияние постоянных взаимодействия на величины полных коэффициентов

До сих пор мы рассматривали только одну сторону вопроса о целесообразности применения той или иной силовой модели молекулы. Нас интересовало, в какой из двух моделей матрица динамических коэффициентов имеет вид, более близкий к диагональному. Этот вопрос весьма существен при определении системы постоянных потенциальной энергии из конкретных расчётов. Если в модели валентных сил постоянные взаимодействия играют меньшую роль, то ошибки в их определении или простое приравнение нулю приводят к меньшей погрешности в точности определения частот. Так как пренебрежение теми или иными постоянными необходимо всегда, то вопрос о выборе правильной модели чрезвычайно существен. Однако динамическое взаимодействие не исчерпывает полного взаимодействия различных координат. Весьма большую роль играет и кинематическое взаимодействие, т. е. взаимодействие, связанное с участием одного и того же атома в колебаниях различных связей и углов. Если выбором координатной системы уменьшают кинематическое взаимодействие, то динамическое взаимодействие обычно возрастает. В частности, в декартовых координатах кинематическое взаимодействие отсутствует, но динамическое взаимодействие очень велико и решение задачи сильно усложняется. Подобный случай разобран Ельяшевичем, причём в качестве переменных выбирались расстояния между центрами тяжести¹⁾. С другой стороны, при выборе модели с небольшим динамическим взаимодействием кинематическое взаимодействие может сильно возрасти. Следовательно, вопрос о пригодности модели валентных сил по сравнению с моделью центральных сил имеет и другую сторону. Важно установить, в какой из двух моделей мало полное взаимодействие координат. Этот вопрос имеет и чисто практическое значение при решении колебательной задачи. Для получения векового уравнения мы перемножаем таблицы кинематических и динамических коэффициентов. Коэффициенты $D_{ij} = \sum_k A_{ik} K_{kj}$ были названы нами коэффициентами полного взаимодействия координат. Диагональные элементы D_{ii} дают

¹⁾ М. А. Ельяшевич, ЖФХ 14, 478 (1940).

значение квадрата частоты в нулевом приближении, т. е. при пренебрежении всеми взаимодействиями координат, определяемыми коэффициентами D_{ij} ($i \neq j$). Если коэффициенты D_{ij} действительно малы, то значения D_{ii} очень близки к истинным значениям частот и практическое решение задачи методом последовательной диагонализации сильно облегчается. Опыт показывает, что эта часть всего расчёта частот представляет значительные трудности и требует большой затраты времени. Кроме того, если D_{ij} ($i \neq j$) малы, то для грубых целей (например, только для интерпретации частот спектра) можно оценить решения векового уравнения, не производя никаких расчётов.

Таблица 106

Допустимость применения нулевого приближения

CH ₄				
$\nu_{\text{набл}}^2$	Модель центральных сил		Модель валентных сил	
	$\nu_0^2 = D_{ii}$	$\nu_0^2 - \nu_{\text{набл}}^2$	$\nu_0^2 = D_{ii}$	$\nu_0^2 - \nu_{\text{набл}}^2$
8,491	7,709	-0,782	9,001	0,510
9,132	7,709	-1,423	9,001	-0,131
9,132	9,022	-0,110	9,001	-0,131
9,132	9,022	-0,110	9,001	-0,131
2,359	2,519	0,160	1,634	-0,725
2,359	2,519	0,160	2,002	-0,357
1,700	2,519	0,819	2,002	0,302
1,700	2,519	0,819	2,002	0,302
1,700	2,519	0,819	2,002	0,302
CBr ₄				
0,070	0,286	0,211	0,352	0,282
0,445	0,286	-0,159	0,352	-0,097
0,445	0,332	-0,113	0,352	-0,097
0,445	0,332	-0,113	0,352	-0,097
0,016	0,011	-0,005	0,024	0,008
0,016	0,025	0,009	0,024	0,008
0,033	0,025	-0,008	0,024	-0,009
0,033	0,025	-0,008	0,024	-0,009
0,033	0,025	-0,008	0,031	-0,002

Таким образом, весьма важно определить, в какой силовой модели коэффициенты D_{ij} меньше или, что то же, в какой модели коэффи-

циенты D_{ii} дают лучшее приближение к истинным значениям частот. Этот вопрос, как и предыдущий, можно решить, сопоставляя расчёты в обоих моделях для разных молекул. Мы ограничимся только двумя молекулами с очень большим различием масс: CH_4 и CBr_4 . Промежуточные молекулы CF_4 и CCl_4 не могут дать принципиально иных результатов. Во втором и четвёртом столбцах таблицы 106 приведены значения коэффициентов D_{ii} , т. е. значения частот в нулевом

Таблица 107

Погрешность приближённых расчётов

	CH_4		CBr_4	
	модель центральных сил (в %)	модель валентных сил (в %)	модель центральных сил (в %)	модель валентных сил (в %)
Средняя погрешность валентных колебаний	6,7	2,5	41,4	41,5
Средняя погрешность деформационных колебаний	28,2	20,2	29,0	27,5
Полная средняя погрешность	14,4	6,4	40,4	40,3

приближении. При этом учтены условия, которые связывают одну из 10 естественных координат с другими ($\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34} = 0$ в модели валентных сил; условия $\rho_{12} + \rho_{13} + \rho_{14} + \rho_{23} + \rho_{24} + \rho_{34} = \sin \frac{\psi}{2} (q_1 + q_2 + q_3 + q_4)$ в модели центральных сил). В первом столбце приведены экспериментальные значения квадратов частот, в третьем и пятом — разности $\nu_0^2 - \nu_{\text{набл}}^2$, количественно характеризующие ошибку, допускаемую при пренебрежении взаимодействием координат друг с другом. Рассмотрим молекулу CH_4 . При применении валентных сил средняя погрешность $\frac{\sum D_{ii} - \nu_{\text{набл}}^2}{\sum \nu_{\text{набл}}^2}$ равна 6,4%, при применении модели центральных сил — равна 14,4%. Весьма важно отметить, что для метана нулевое приближение неплохо определяет валентные колебания и значительно хуже — деформационные колебания. Это видно из таблицы 107.

В молекуле CBr_4 общая погрешность возрастает для обеих моделей, составляя 40% истинного значения частот. Таким образом, если для молекулы метана можно утверждать, что модель валентных сил даёт несколько лучшее нулевое приближение, то для молекулы CBr_4 обе модели дают одинаково неудовлетворительный результат. Нулевое приближение очень грубо, взаимодействия координат очень велики.

Следует указать, что деформационные колебания определяются нулевым приближением несколько лучше валентных.

Итак, модель валентных сил более удовлетворительна не только с точки зрения возможности пренебрегать малыми постоянными взаимодействиями, но и с точки зрения решений векового уравнения. Модель даёт точные результаты лишь для молекул с лёгкими атомами. Для молекул с тяжёлыми атомами (типа $СВг_4$) она даёт плохие результаты. Однако модель центральных сил отнюдь не лучше. Поэтому для конкретных расчётов во всех случаях следует рекомендовать координатную систему модели валентных сил. Этим достигается единство методики расчёта частот любых молекул.

ГЛАВА 16

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КОЛЕБАНИЙ И УЧЁТ АНГАРМОНИЧНОСТИ

До сих пор мы рассматривали колебания молекул согласно классической теории малых колебаний. Применимость классических методов тесно связана с предположением о малости колебаний. Для молекул потенциальная энергия является в действительности сложной функцией расстояний между атомами и лишь для малых отклонений от положений равновесия можно ограничиться одними квадратичными членами в потенциальной энергии [ср. введение, формула (3)] и применять теорию гармонических колебаний. А именно, для гармонических колебаний в квантовомеханической теории и в классической теории получаются те же самые значения частот колебаний (см. стр. 15, частота для квантового перехода $\nu \rightarrow \nu \pm 1$ совпадает с классической частотой колебаний).

Естественно встаёт вопрос о пределах применимости для молекул теории гармонических колебаний и об отступлениях от этой теории, иначе говоря, вопрос об ангармоничности колебаний молекул. Одновременно необходимо детальнее рассмотреть квантовомеханическую теорию колебаний и сопоставить её с классической теорией. Для учёта ангармоничности колебаний наиболее рационально применять как раз квантовомеханические методы.

В настоящей главе мы рассмотрим ряд результатов квантовомеханической теории колебаний молекул, а также сравним их с результатами классической теории. На этой основе мы разберём ангармоничность колебаний, определяемую отступлением закона сил взаимодействия атомов в молекуле от линейного закона. В качестве важного частного случая, в котором проявляется ангармоничность, будет исследован случай обусловленных ею резонансных расщеплений. Влияния ангармоничности на интенсивность колебательных спектров мы в этой главе касаться не будем, ограничившись разбором её влияния на значения колебательной энергии¹⁾.

Результаты квантовомеханической теории колебаний, которые мы здесь приведём, будут применяться также и в дальнейших главах книги.

¹⁾ Вопрос о влиянии ангармоничности на интенсивности будет рассмотрен в гл. 23.

Решение квантовомеханической задачи для гармонических колебаний двухатомной молекулы

Наиболее отчётливо особенности решения квантовомеханической задачи колебаний видны на примере теории колебаний двухатомной молекулы.

Волновое уравнение для колебаний такой молекулы может быть записано в виде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \right\} u(r) = Eu(r), \quad (16.1)$$

где $V(r)$ — функция расстояния между ядрами r , играющая роль потенциальной энергии и имеющая хорошо известный вид, изображённый на рис. 156. При $r \rightarrow \infty$ $V(r)$ стремится к определённому значению, соответствующему диссоциации молекулы на атомы, при некотором значении $r = r_0$ (r_0 — равновесное расстояние ядер) она имеет минимум и при дальнейшем уменьшении r резко возрастает в соответствии с быстрым ростом сил отталкивания между атомами, стремясь практически к бесконечности при $r \rightarrow 0$.

Разлагая потенциальную энергию в ряд по степеням колебательной координаты

$$Q = r - r_0 \quad (16.2)$$

вблизи r_0 , мы получаем:

$$V(r) = V(r_0 + Q) = V(r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 V}{dr^2} \right)_0 Q^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 V}{dr^3} \right)_0 Q^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4 V}{dr^4} \right)_0 Q^4 + \dots = V_0 + \frac{1}{2} k Q^2 + a Q^3 + b Q^4 + \dots, \quad (16.3)$$

что соответствует в классической теории силе

$$F = -\frac{dV}{dQ} = -kQ - 3aQ^2 - 4bQ^3 - \dots, \quad (16.4)$$

где первый, линейный, член в правой части даёт квазиупругую силу, а последующие члены являются нелинейными и определяют ангармоничность.

При подстановке выражения (16.3) в (16.1) мы получаем волновое уравнение в виде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} k Q^2 + a Q^3 + b Q^4 + \dots \right\} u(Q) = Eu(Q), \quad (16.5)$$

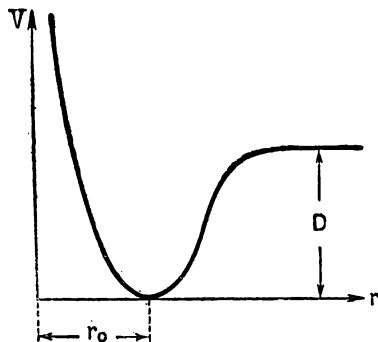


Рис. 156. Кривая потенциальной энергии для двухатомной молекулы.

где энергия колебаний E отсчитывается от значения V_0 . Для малых колебаний, ограничиваясь квадратичным членом в потенциальной энергии, мы получаем обычное волновое уравнение гармонического осциллятора

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} kQ^2 \right\} u(Q) = Eu(Q), \quad (16.6)$$

которое уже приводилось в введении [см. формулу (6)]. Вводя оператор импульса

$$p = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d}{dQ}, \quad (16.7)$$

мы можем записать (16.6) в виде

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kQ^2 \right\} u(Q) = Eu(Q). \quad (16.8)$$

Возможные значения энергии, как известно, будут

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (v = 0, 1, 2, 3, \dots), \quad (16.9)$$

где

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (16.10)$$

и совпадает с классической частотой колебаний, а соответствующие собственные функции выражаются через полиномы Чебышева-Эрмита $H_v(\sqrt{\gamma} Q)$ и имеют вид

$$u_v = \frac{1}{N_v} H_v(\sqrt{\gamma} Q) e^{-\gamma \frac{Q^2}{2}}, \quad (16.11)$$

где N_v — нормирующий множитель, а γ — постоянная, равная

$$\gamma = 2\pi \frac{M\nu}{\hbar}. \quad (16.12)$$

Полиномы Чебышева $H_v(\sqrt{\gamma} Q)$ представляют собой полиномы степени v . Для малых v они равны, с точностью до множителя,

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= 1, \\ H_1 &= 2(\sqrt{\gamma} Q), \\ H_2 &= 4(\sqrt{\gamma} Q)^2 - 2, \\ H_3 &= 8(\sqrt{\gamma} Q)^3 - 12(\sqrt{\gamma} Q), \\ H_4 &= 16(\sqrt{\gamma} Q)^4 - 48(\sqrt{\gamma} Q)^2 + 12 \end{aligned} \right\} \quad (16.13)$$

и являются попеременно чётными и нечётными функциями координаты Q . Вид первых пяти собственных функций (16.11) изображён на рис. 157.

Множитель $e^{-\frac{Q^2}{2}}$ определяет экспоненциальное спадание функции; благодаря ему вероятность значений Q , лежащих за пределами классических границ движения (точки, лежащие на кривой потенциальной энергии рис. 157 на уровне соответствующих ступенек, отвечающих возможным значениям энергии), быстро убывает с увеличением Q . Этот множитель не зависит от знака Q и поэтому чётность или нечётность функции (16.11) определяется чётностью или нечётностью полиномов Чебышева. Колебательные волновые функции с чётными ν являются чётными, с нечётными ν — нечётными функциями координаты Q .

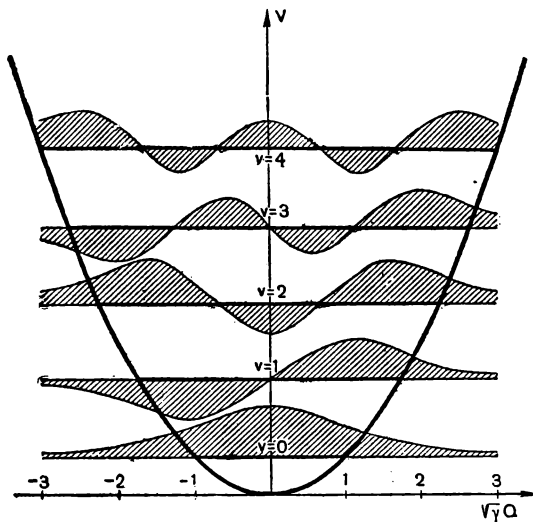


Рис. 157. Уровни энергии и собственные функции для гармонического осциллятора.

С помощью волновых функций (16.11) можно образовать матричные элементы различных степеней колебательной координаты Q , которые необходимы при решении ряда задач. В таблице 108 приведены матричные элементы для Q^m для значений показателя m от 1 до 4. Они выражены через постоянную

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 M \nu}}. \quad (16.14)$$

Матричные элементы нечётных степеней координаты равны всегда нулю при изменении колебательного квантового числа ν на чётное число, а матричные элементы чётных степеней координаты — при изменении ν на нечётное число.

Мы имеем

$$(Q^m)_{\nu'}^{\nu} = (Q^m)_{\nu}^{\nu + \Delta\nu} = 0 \quad \begin{cases} m - \text{чётное, } \Delta\nu - \text{нечётное,} \\ m - \text{нечётное, } \Delta\nu - \text{чётное.} \end{cases} \quad (16.15)$$

Таблица 108

Матричные элементы степеней колебательной координаты по волновым функциям гармонического осциллятора

$(Q^0)_v^v = 0$	$(Q^0)_v^{v+1} = \alpha(v+1)^{1/2}$ $(Q^0)_v^{v-1} = \alpha v^{1/2}$	$(Q^0)_v^{v+2} = 0$	$(Q^0)_v^{v+3} = 0$	$(Q^0)_v^{v+4} = 0$
$(Q^2)_v^v = 2\alpha^2\left(v + \frac{1}{2}\right)$	$(Q^2)_v^{v+1} = 0$	$(Q^2)_v^{v+2} = \alpha^2(v+1)^{1/2}(v+2)^{1/2}$ $(Q^2)_v^{v-2} = \alpha^2(v-1)^{1/2}v^{1/2}$	$(Q^2)_v^{v+3} = 0$	$(Q^2)_v^{v+4} = 0$
$(Q^3)_v^v = 0$	$(Q^3)_v^{v+1} = 3\alpha^3(v+1)^{3/2}$ $(Q^3)_v^{v-1} = 3\alpha^3v^{3/2}$	$(Q^3)_v^{v+2} = 0$	$(Q^3)_v^{v+3} = \alpha^3(v+1)^{1/2} \times$ $\times (v+2)^{1/2}(v+3)^{1/2}$ $(Q^3)_v^{v-3} = \alpha^3(v-2)^{1/2} \times$ $\times (v-1)^{1/2}v^{1/2}$	$(Q^3)_v^{v+4} = 0$
$(Q^4)_v^v = 6\alpha^4\left(v^2 + \frac{1}{2}\right)$	$(Q^4)_v^{v+1} = 0$	$(Q^4)_v^{v+2} = 4\alpha^4(v+1)^{1/2} \times$ $\times \left(v + \frac{3}{2}\right)^{1/2}(v+2)^{1/2}$ $(Q^4)_v^{v-2} = 4\alpha^4(v-1)^{1/2} \times$ $\times \left(v - \frac{1}{2}\right)v^{1/2}$	$(Q^4)_v^{v+3} = 0$	$(Q^4)_v^{v+4} = \alpha^4(v+1)^{1/2} \times$ $\times (v+2)^{1/2}(v+3)^{1/2} \times$ $\times (v+4)^{1/2}$ $(Q^4)_v^{v-4} = \alpha^4(v-3)^{1/2} \times$ $\times (v-2)^{1/2}(v-1)^{1/2}v^{1/2}$

$$(Q^m)_{v'}^{m,v} = \int_{-\infty}^{+\infty} Q^m u_v(Q) u_{v'}(Q) dQ, \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 M \nu}}$$

В частности, средние значения ($\Delta v = 0$) отличны от нуля лишь для чётных степеней координаты, а для нечётных степеней равны нулю, т. е.

$$(Q)^v_v = (Q^3)^v_v = (Q^5)^v_v = \dots = 0. \quad (16.16)$$

Это связано с тем, что при вычислении интеграла

$$\overline{Q^m} = (Q^m)^v_v = \int Q^m u^2(Q) dQ \quad (16.17)$$

вероятности $u^2(Q)$ и $u^2(-Q)$ противоположных по знаку значений $+Q$ и $-Q$ колебательной координаты равны друг другу.

Вообще, свойство (16.15) матричных элементов степеней координаты является результатом, вытекающим из инвариантности матричных элементов по отношению к изменению знака координаты Q на обратный. В интеграле

$$(Q^m)^v_v = \int Q^m u_v(Q) u_{v'}(Q) dQ \quad (16.18)$$

произведение $u_v(Q) u_{v'}(Q)$ является чётной функцией при $\Delta v = v' - v$ чётном и нечётной при Δv нечётном. Если при чётном (нечётном) Δv показатель m является нечётным (чётным), то интеграл будет менять знак при изменении знака Q и в силу требования инвариантности должен обращаться в нуль.

Из матричных элементов степеней координаты легко получаются соответствующие матричные элементы степеней оператора импульса (16.7). По абсолютной величине они равны

$$|(p^m)^v_v| = \left(\frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{2\alpha^2}\right)^m |(Q^m)^v_v|. \quad (16.19)$$

Для чётных Δv они вещественные, а для нечётных Δv — чисто мнимые и меняют знак при перестановке v и v' .

В частности,

$$\begin{aligned} (p)^v_v = 0; \quad (p)^v_{v+1} &= -(p)^v_{v+1} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{1}{2\alpha^2} (Q)^v_{v+1} = \\ &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{1}{2\alpha} (v+1)^{1/2} \end{aligned} \quad (16.20)$$

и

$$(p^2)^v_v = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{1}{(2\alpha^2)^2} (Q^2)^v_v = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{1}{2\alpha^2} \left(v + \frac{1}{2}\right). \quad (16.21)$$

С помощью (16.21) легко вычисляется среднее значение энергии в состоянии с колебательным квантовым числом v . Оно, разумеется, равно выражению (16.9). В самом деле

$$\begin{aligned} (H)^v_v &= \frac{1}{2M} (p^2)^v_v + \frac{1}{2} k (Q^2)^v_v = \\ &= \frac{1}{2M} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{1}{2\alpha^2} \left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} k \cdot 2\alpha^2 \left(v + \frac{1}{2}\right) = \\ &= \frac{1}{2M} \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{4\pi^2 M v}{\hbar} \left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} M 4\pi^2 v^2 \frac{\hbar \left(v + \frac{1}{2}\right)}{4\pi^2 M v} = \\ &= \frac{1}{2} \hbar v \left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \hbar v \left(v + \frac{1}{2}\right) = \hbar v \left(v + \frac{1}{2}\right). \end{aligned} \quad (16.22)$$

Этот расчёт показывает, что, как и в классической теории гармонического колебательного движения, средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии.

Для частного случая $v = 0$ мы получаем нулевую энергию колебаний

$$E_0 = \frac{\hbar v}{2} \quad (16.23)$$

в результате усреднения

$$(H)_0^0 = \frac{1}{2M} (p^2)_0^0 + \frac{1}{2} k (Q^2)_0^0 = k (Q^2)_0^0, \quad (16.24)$$

где

$$(Q^2)_0^0 = 2\alpha^2 \cdot \frac{1}{2} = \alpha^2. \quad (16.25)$$

Корень квадратный из величины $(Q^2)_0^0$ и представляет собой так называемую «нулевую амплитуду» колебаний

$$Q_0 = \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 M v}}. \quad (16.26)$$

Таким образом, постоянная α , введённая нами выше [см. (16.14)], есть не что иное, как среднее квадратичное значение координаты в наименьшем колебательном состоянии, описываемом, согласно (16.11) и (16.13), функцией

$$u_0 = \frac{1}{N_0} e^{-\frac{1}{2} \gamma Q^2} \quad (16.27)$$

типа гауссовой кривой (N_0 — постоянная).

Учёт ангармоничности для колебаний двухатомной молекулы

Приближённый учёт ангармоничности колебаний может быть произведён, если в разложении (16.3) рассматривать члены aQ^3 , bQ^4 и т. д. как величины первого, второго и т. д. порядка малости по сравнению с основным членом $\frac{1}{2} kQ^2$. Исходя из решения задачи о гармонических колебаниях, мы можем последовательно найти поправки к нему первого порядка малости, второго порядка малости и т. д. Это может быть выполнено как при решении квантовомеханической задачи, так и при решении классической задачи. Мы разберём оба способа и затем сравним их.

При квантовомеханическом рассмотрении колебаний члены $H^{(1)} = aQ^3$, $H^{(2)} = bQ^4$ и т. д. в потенциальной энергии рассматриваются как добавки первого, второго и т. д. порядка малости к невозмущённому оператору энергии

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} kQ^2 = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} kQ^2, \quad (16.28)$$

которому соответствуют собственные функции (16.11) и собственные значения (16.9) невозмущённой задачи:

$$u_v^{(0)} = \frac{1}{N_v} H_v(V\bar{\gamma}Q) e^{-\frac{\gamma Q^2}{2}} \quad (16.29)$$

и

$$E_v^{(0)} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (16.30)$$

Согласно обычной теории возмущений квантовой механики поправка к энергии в первом приближении равна среднему значению энергии возмущения первого порядка $H^{(1)}$ по собственным функциям невозмущённой задачи. Мы получаем согласно (16.16) для состояния с энергией $E_v^{(0)}$ поправку

$$E_v^{(1)} = (H^{(1)})_v^v = a(Q^3)_v^v = 0. \quad (16.31)$$

Таким образом, в первом приближении колебательные энергии не изменяются. Поправка к энергии во втором приближении равна

$$E_v^{(2)} = \sum_{v'}' \frac{(H^{(1)})_{v'}^{v'} (H^{(1)})_v^{v'}}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} + (H^{(2)})_v^v, \quad (16.32)$$

где суммирование производится по всем $v' \neq v$.

Произведя вычисления (матричные элементы берутся из табл. 108), мы получаем отличную от нуля величину

$$E_v^{(2)} = \left\{ b \cdot 6\alpha^4 - a^2 \cdot \frac{30\alpha^6}{h\nu} \right\} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \left\{ b \cdot \frac{3}{2} \alpha^4 - a^2 \cdot \frac{7}{2} \frac{\alpha^6}{h\nu} \right\}. \quad (16.33)$$

Если отвлечься от второго члена, представляющего аддитивную постоянную, то поправка к энергии пропорциональна квадрату $\left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$, тогда как энергия нулевого приближения — энергия гармонического осциллятора — пропорциональна $\nu + \frac{1}{2}$.

Формулу (16.28) можно записать в виде

$$E_v^{(2)} = -h\nu x \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + C, \quad (16.34)$$

где

$$x = \frac{1}{h\nu} \left\{ \frac{a^2}{h\nu} \cdot 30\alpha^6 - b \cdot 6\alpha^4 \right\} \quad (16.35)$$

и

$$C = - \left\{ \frac{a^2}{h\nu} \cdot \frac{7}{2} \alpha^6 - b \cdot \frac{3}{2} \alpha^4 \right\}. \quad (16.36)$$

Полная энергия колебаний с учётом поправки $E_v^{(2)}$ будет равна

$$E_v = E_v^{(0)} + E_v^{(2)} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h\nu x \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + C. \quad (16.37)$$

Эта формула, как известно, хорошо оправдывается на опыте, во всяком случае для не очень больших квантовых чисел, с которыми обычно имеют дело при изучении спектров¹⁾. Постоянная x , как правило, положительна.

Для разности энергий последовательных уровней мы находим выражение

$$\Delta E_v = E_{v+1} - E_v = h\nu - 2h\nu x (v + 1). \quad (16.38)$$

При положительном x эта разность убывает с увеличением квантового числа v , т. е. имеет место схождение колебательных уровней.

Для основной частоты колебаний, т. е. для перехода $0 \rightarrow 1$ ($v = 0$) получается разность

$$\Delta E_0 = h\nu - 2h\nu x = h\nu (1 - 2x), \quad (16.39)$$

т. е. относительная поправка на ангармоничность равна $2x$. Обычно величина $2x$ порядка $0,01^2$), что даёт смещение 10 см^{-1} для частоты колебаний 1000 см^{-1} .

Рассмотрим подробнее вопрос о порядке величины поправок на ангармоничность³⁾. Оценим порядок величины постоянных ангармоничности a и b в зависимости от различных параметров. Члены в выражении для энергии имеют порядок величины

$$H^{(0)} \sim k\bar{Q}^2, \quad H^{(1)} \sim a\bar{Q}^3, \quad H^{(2)} \sim b\bar{Q}^4, \quad (16.40)$$

где через \bar{Q} обозначен порядок величины матричных элементов координаты. Как показывает таблица 108,

$$\bar{Q} \sim \alpha v^{1/2}, \quad \bar{Q}^m \sim \alpha^m v^{m/2}, \quad (16.41)$$

где согласно (16.14)

$$\alpha \sim \hbar^{1/2} \omega^{-1/2} M^{-1/2}, \quad (16.42)$$

причём мы вместо \hbar и ν ввели « \hbar перечёркнутое» и круговую частоту колебаний $\omega = 2\pi\nu$.

Энергия в нулевом приближении имеет порядок

$$H^{(0)} \sim \hbar\omega \cdot v \sim k\alpha^2 \cdot v, \quad (16.43)$$

что непосредственно вытекает из формулы (16.30) и находится в соответствии с (16.40) — (16.42), если учесть, что

$$k = M\omega^2. \quad (16.44)$$

В самом деле,

$$H^{(0)} \sim k\bar{Q}^2 \sim k\alpha^2 \cdot v \sim M\omega^2 \hbar\omega^{-1} M^{-1} v = \hbar\omega v. \quad (16.45)$$

¹⁾ Точнее говоря, для энергий, не слишком близких к энергии диссоциации (см. также следующий раздел).

²⁾ См., например, таблицу в книге Никольского, Квантовая механика молекулы, 1934.

³⁾ М. Ельяшев и ч, Вращательно-колебательная энергия многоатомных молекул, стр. 86 (Труды ГОИ, том 12, вып. 106, 1938).

Положим теперь

$$\left. \begin{aligned} H^{(0)} &\sim \hbar\omega \cdot v \sim k\alpha^2 \cdot v, \\ H^{(1)} &\sim \hbar\omega \cdot v \cdot \tau v^{1/2} \sim k\alpha^2 v \cdot \tau v^{1/2}, \\ H^{(2)} &\sim \hbar\omega \cdot v \cdot \tau^2 v \sim k\alpha^2 v \cdot \tau^2 v, \end{aligned} \right\} \quad (16.46)$$

где $\tau v^{1/2}$ — параметр, определяющий убывание членов в разложении энергии в ряд¹⁾. С другой стороны, согласно (16.40) и (16.41),

$$H^{(1)} \sim a\alpha^3 v^{3/2}, \quad H^{(2)} \sim b\alpha^4 v^2. \quad (16.47)$$

Сравнивая (16.46) и (16.47), мы получаем

$$a \sim \hbar\omega \cdot \alpha^{-3\tau} \sim k \cdot \alpha^{-1\tau}, \quad (16.48)$$

$$b \sim \hbar\omega \cdot \alpha^{-4\tau^2} \sim k \cdot \alpha^{-2\tau^2}, \quad (16.49)$$

Таким образом, параметром, характеризующим последовательные постоянные в разложении потенциальной энергии, является параметр ϵ , равный

$$\epsilon = \alpha^{-1\tau} = h^{-1/2} v^{1/2} M^{1/2} \tau. \quad (16.50)$$

Отметим, что применимость метода теории возмущений связана с условием

$$\tau v^{1/2} \ll 1. \quad (16.51)$$

Согласно (16.46) и (16.47)

$$\tau v^{1/2} \sim \frac{H^{(1)}}{H^{(0)}} \sim \frac{a\alpha^3 v^{3/2}}{k\alpha^2 v} = \frac{a}{k} \alpha v^{1/2} = \frac{a}{k} \bar{Q} \quad (16.52)$$

и условие (16.51) можно записать в виде

$$\frac{a}{k} \alpha v^{1/2} = \frac{a}{k} \bar{Q} \ll 1. \quad (16.53)$$

Для больших значений квантовых чисел это условие перестанет выполняться и описанный метод приближённого учёта ангармоничности будет неприменим.

Оценим порядок величины обоих членов в постоянной x , определяющей полную поправку второго приближения,

$$\frac{a^2}{(\hbar v)^2} \cdot 30\alpha^6 \sim \frac{k^2 \alpha^{-2\tau^2}}{k^2 \alpha^4} \cdot 30\alpha^6 = 30\tau^2, \quad (16.54)$$

$$\frac{b}{\hbar v} \cdot 6\alpha^4 \sim \frac{k\alpha^{-2\tau^2}}{k\alpha^2} \cdot 6\alpha^4 = 6\tau^2. \quad (16.55)$$

Как и должно быть, оба члена пропорциональны τ^2 . Поправка (16.54), определяемая постоянной кубического члена в энергии, всегда положительна; поправка (16.55), определяемая постоянной члена четвёртой степени, может иметь любой знак. При выполнении соотношения $b = \alpha^{-1\tau} \cdot a$, согласно (16.54) и (16.55), общая поправка будет положительна, независимо от знака a , из-за численных значений 30 и 6 соответствующих коэффициентов. Однако, поскольку

¹⁾ В ряд в действительности разлагается согласно (16.3) не полная энергия, а потенциальная энергия, но, как видно из (16.22), $\bar{V} = \frac{1}{2} \bar{H}$, т. е. того же порядка.

соотношение $b = \alpha^{-1}\tau \cdot a$ связывает лишь порядки величин, то всё же может оказаться, что $b > 5\alpha^{-1}\tau \cdot a$ и постоянная x станет отрицательной (при положительном b). В отдельных случаях отрицательные значения x действительно встречаются (молекулы гидридов LiH, NaH, KH).

Представляет существенный интерес для вопросов, связанных с изотопией молекул, зависимость постоянной x от приведённой массы молекулы M . Параметр $\varepsilon = \alpha^{-1}\tau$, входящий в формулы (16.48) и (16.49), не должен зависеть от масс. Поэтому τ зависит от массы так же, как α , а τ^2 — как α^2 . Согласно (16.14) и (16.10)

$$\alpha = \sqrt{\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M v}} = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi M^{1/2} k^{1/2}}} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} M^{-1/4} k^{-1/4}. \quad (16.56)$$

Поэтому τ^2 , а следовательно, и постоянная x обратно пропорциональна \sqrt{M} :

$$x = \frac{A}{\sqrt{M}}. \quad (16.57)$$

Для частоты основного перехода мы получим согласно (16.39)

$$\nu' = \frac{\Delta E_0}{h} = \nu(1 - 2x) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \left(1 - \frac{2A}{\sqrt{M}}\right). \quad (16.58)$$

В силу малости величины $2x$ это можно представить в виде

$$\nu' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M'}}, \quad (16.59)$$

где M' — эффективная масса

$$M' = M \left(1 + \frac{4A}{\sqrt{M}}\right). \quad (16.60)$$

В частности, для молекул, содержащих атомы водорода и дейтерия, связанные с атомами углерода, можно положить приведённую массу групп C—H и C—D равной m_H и m_D соответственно, что даёт

$$m'_H = m_H \left(1 + \frac{4A}{\sqrt{m_H}}\right), \quad (16.61)$$

$$m'_D = m_D \left(1 + \frac{4A}{\sqrt{m_D}}\right). \quad (16.62)$$

Подобный метод введения эффективных «спектроскопических» масс был применён Гемптинне и Маннебаком¹⁾. Значение постоянной $4A$, определённой ими эмпирически, равно 0,080, что даёт

$$m'_H = 1,088 \text{ вместо } m_H = 1,008, \quad (16.63)$$

$$m'_D = 2,126 \text{ вместо } m_D = 2,014. \quad (16.64)$$

Введение «спектроскопических» масс представляет собой удобный метод приближённого учёта ангармоничности при расчёте колебаний многоатомных молекул, содержащих связи C—H и C—D или другие связи атомов водорода

¹⁾ M. Hemptinne a. C., Manneback, Proc. Ind. Acad. Sci. 9, 286, 1939.

и дейтерия с более тяжёлыми атомами. Именно этот метод был применён при расчётах, изложенных в предыдущих главах (см. стр. 219).

Собственные функции при наличии ангармоничности уже в первом приближении отличаются от собственных функций гармонического осциллятора. Согласно теории возмущений соответствующая поправка к собственным функциям равна

$$u_v^{(1)} = \sum_{v'}' \frac{(H^{(1)})_{v'}^v}{E_v - E_{v'}} u_{v'}^{(0)}. \quad (16.65)$$

В развёрнутом виде мы получаем

$$u_v^{(1)} = \frac{(H^{(1)})_{v-3}^v}{3h\nu} u_{v-3}^{(0)} + \frac{(H^{(1)})_{v-1}^v}{h\nu} u_{v-1}^{(0)} - \\ - \frac{(H^{(1)})_{v+1}^v}{h\nu} u_{v+1}^{(0)} - \frac{(H^{(1)})_{v+3}^v}{3h\nu} u_{v+3}^{(0)}. \quad (16.66)$$

Подставляя матричные элементы, входящие в коэффициенты этой формулы, из таблицы 108, мы находим

$$u_v^{(1)} = \frac{\alpha\alpha^3(v-2)^{1/2}(v-1)^{1/2}v^{1/2}}{3h\nu} u_{v-3}^{(0)} + \frac{3\alpha\alpha^3v^{3/2}}{h\nu} u_{v-1}^{(0)} - \\ - \frac{3\alpha\alpha^3(v+1)^{3/2}}{h\nu} u_{v+1}^{(0)} - \frac{\alpha\alpha^3(v+1)^{1/2}(v+2)^{1/2}(v+3)^{1/2}}{3h\nu} u_{v+3}^{(0)}. \quad (16.66a)$$

Порядок коэффициентов при функциях нулевого приближения легко оценить. Согласно (16.48) он равен

$$\frac{\alpha\alpha^3v^{3/2}}{h\nu} \sim \frac{k\alpha^{-1}\tau\alpha^3v^{3/2}}{k\alpha^2} = \tau v^{3/2}. \quad (16.67)$$

Первая часть поправки к энергии во втором приближении (см. (16.54)) как раз и получается за счёт величины $u_v^{(1)}$ при усреднении H' по функциям первого приближения $u_v^{(0)} + u_v^{(1)}$. При умножении $u_v^{(1)}$ на $u_v^{(0)}$ и интегрировании получают члены порядка

$$\alpha\alpha^3v^{3/2}\tau \cdot v^{3/2} \sim k\alpha^{-1}\alpha^3\tau^2v^3 = k\alpha^2v \cdot \tau^2v \cdot v, \quad (16.68)$$

дающие вместе величину порядка

$$k\alpha^2v \cdot \tau^2v,$$

как и должно получиться [ср. (16.46)].

Частичная компенсация отдельных членов при вычислении, приводящая к исчезновению одного из множителей v в (16.66), происходит за счёт наличия коэффициентов противоположных знаков у функции $u_{v-3}^{(0)}$ и $u_{v+3}^{(0)}$ и у функций $u_{v-1}^{(0)}$ и $u_{v+1}^{(0)}$ в разложении.

Знание энергии во втором приближении и собственных функций в первом приближении даёт решение поставленной задачи приближённого учёта ангармоничности. Рассмотрим теперь решение этой же задачи по методам классической механики.

Уравнение колебательного движения, соответствующего нелинейной силе (16.4), будет иметь вид

$$M \frac{d^2 Q}{dt^2} = -kQ - 3aQ^2 - 4bQ^3 - \dots \quad (16.69)$$

Его можно записать в виде

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + \omega^2 Q = x_2 Q^2 + x_3 Q^3 + \dots, \quad (16.69a)$$

где

$$\omega^2 = \frac{k}{M} \quad (16.70)$$

квадрат частоты гармонического колебания, получающегося в нулевом приближении, когда правая часть уравнения (16.69a) полагается равной нулю, а

$$x_2 = -\frac{3a}{M}, \quad x_3 = -\frac{4b}{M}, \dots \quad (16.71)$$

постоянные, характеризующие отступление закона силы от линейного закона.

Считая, что $x_2 Q^2$, $x_3 Q^3$, ... являются малыми величинами первого, второго и т. д. порядка малости, мы имеем решение в виде

$$Q = Q_0 e^{i\omega t} + y_2 e^{2i\omega t} + y_3 e^{3i\omega t} + \dots = Q_0 e^{i\omega t} + \sum_{k=2}^{\infty} y_k e^{ik\omega t}, \quad (16.72)$$

где Q_0 — амплитуда гармонического колебания, получающегося в нулевом приближении, а y_2 , y_3 , ... — амплитуды налагающихся на него колебаний с кратными частотами. Подставляя (16.72) в (16.69a) и сравнивая коэффициенты при $e^{ik\omega t}$, мы получаем уравнения

$$\left. \begin{aligned} -4\omega^2 y_2 + \omega^2 y_2 &= x_2 Q_0^2, \\ -6\omega^2 y_3 + \omega^2 y_3 &= 2x_2 y_2 Q_0 + x_3 Q_0^3, \\ -8\omega^2 y_4 + \omega^2 y_4 &= 2x_2 y_3 Q_0 + x_2 y_2^2 + 3x_3 y_2 Q_0^2, \\ \dots \end{aligned} \right\} \quad (16.73)$$

Из первого уравнения определяется амплитуда y_2 колебания двойной частоты, являющаяся величиной первого порядка малости по сравнению с Q_0 , затем из второго уравнения, подставляя в его правую часть уже известную амплитуду y_2 , определяется амплитуда y_3 колебания тройной частоты, являющаяся величиной второго порядка малости и т. д. В результате амплитуды y_2 , y_3 , ... являются величинами порядка

$$y_2 \sim \lambda Q_0, \quad y_3 \sim \lambda^2 Q_0, \quad y_4 \sim \lambda^3 Q_0, \dots, \quad (16.74)$$

если через λ обозначить параметр, определяющий порядок величины последовательных членов в правой части уравнения (16.69a)

$$x_2 Q_0^2 \sim \lambda \cdot \omega^2 Q_0, \quad x_3 Q_0^3 \sim \lambda^2 \cdot \omega^2 Q_0, \dots \quad (16.75)$$

В решении (16.72) Q_0 является произвольной величиной, определяемой начальными условиями ¹⁾. Однако это решение имеет смысл лишь когда λ — малый параметр и это ставит верхний предел для Q . Согласно (16.75)

$$\lambda \sim \frac{x_2}{\omega^2} Q_0, \quad (16.76)$$

и условие $\lambda \ll 1$ приводит к ограничению

$$Q_0 \ll \frac{\omega^2}{x_2}. \quad (16.77)$$

Чем сильнее силовой закон отступает от линейного, тем больше x_2 и при тем меньших амплитудах справедливо приближённое решение задачи.

Условие (16.77) с точностью до множителя совпадает с условием (16.53).

В самом деле, согласно (16.70) и (16.71) $\frac{a}{k} = \frac{Mx_2}{3M\omega^2} = \frac{x_2}{3\omega^2}$, а $\bar{Q} = \alpha v^{1/2}$ порядка классической амплитуды колебаний Q_0 .

В вещественном виде приближённое решение уравнения (16.69а) можно записать в форме (полагая для простоты начальные фазы равными нулю)

$$Q = Q_0 \cos \omega t + \sum_{k=2}^{\infty} y_k \cos k\omega t, \quad (16.78)$$

где y_k — амплитуды колебаний с частотами, кратными основной частоте колебаний ω . Мы видим, что ангармоничность колебаний в классической теории проявляется в появлении кратных частот, т. е. обертонов, но значение основной частоты остаётся неизменным, а частоты обертонов в первом приближении равны целому кратному этой частоты. Здесь мы имеем отличие от результатов квантовомеханической теории, согласно которой, как мы видели выше, изменяется основная частота колебаний, соответствующая переходу $0 \rightarrow 1$; одновременно изменяются и частоты обертонов, соответствующих переходам с изменением Δv колебательного квантового числа, превышающим единицу ²⁾. Таким образом, далеко идущая аналогия решений квантовомеханической и классической задачи, имеющая место для гармонических колебаний, при учёте ангармоничности нарушается, и частоты колебаний получаются различные. С математической точки зрения различие квантовомеханической и классической задачи об ангармонических колебаниях состоит в различии основных уравнений. В первом случае мы имеем волновое уравнение — линейное уравнение в частных производных, остающееся линейным и при появлении ангармоничности, влияние

¹⁾ Отметим, что начальные фазы могут быть для общности включены в величины Q_0, y_2, y_3, \dots

²⁾ Само появление обертонов в колебательных спектрах объясняется как в квантовомеханической, так и в классической теории. В первом случае при наличии ангармоничности отличны от нуля вероятности переходов, для которых $\Delta v > 1$, во втором случае отличны от нуля амплитуды y_k колебаний с частотами $k\omega$, где $k > 1$, см. подробнее гл. 23.

которой сводится к изменению собственных значений и собственных функций оператора энергии. Во втором случае мы имеем ньютоновские уравнения движения — обыкновенные дифференциальные уравнения, которые для гармонических колебаний являются линейными, а при наличии ангармоничности становятся нелинейными.

Более полная аналогия получается между решением квантовомеханической задачи о колебаниях системы частиц и классической задачи о колебаниях струн и пластин. Для обоих случаев мы имеем дифференциальные уравнения в частных производных с крайевыми условиями. Более подробно мы на этом вопросе останавливаться не будем.

Для молекул, как систем микроскопических, при расчёте колебаний следует исходить из квантовомеханической постановки задачи, а классические методы можно применять лишь когда они дают те же результаты, что и строгие квантовомеханические методы. Поэтому для гармонических колебаний классические методы расчёта колебаний применимы, а для учёта ангармоничности они неприменимы, в связи с расхождением классических и квантовомеханических результатов, и нужно задачу решать именно квантовомеханически. Можно было бы применить, правда, полуклассические методы, однако поскольку квантовомеханический учёт ангармоничности по методу теории возмущений производится, как мы видели выше, весьма просто, в этом нет необходимости и мы в дальнейшем будем вопросы, связанные с ангармоничностью, трактовать квантовомеханически.

Задача о колебаниях большой амплитуды

В предыдущем разделе мы рассмотрели приближённый учёт ангармоничности, считая, что разложение потенциальной энергии в ряд по степеням колебательной координаты Q является возможным. При большой амплитуде колебаний такое разложение теряет смысл (перестает выполняться условие (16.51)).

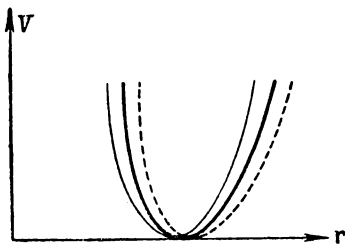


Рис. 158. Сдвиг кривых потенциальной энергии.

Необходимо решать задачу о колебаниях, исходя из полной кривой потенциальной энергии $V(r)$, имеющей вид, изображённый на рис. 156. Расположение колебательных уровней зависит от формы кривой. Можно показать¹⁾, что оно одно-

значно определяется, если задана ширина кривой (классическая амплитуда колебаний) в зависимости от значений энергии. Иначе говоря, для кривых, сдвинутых друг по отношению к другу, но имеющих на разных высотах одинаковую ширину (рис. 158), получаются те же

¹⁾ G. Pöschl u. E. Teller, Zs. f. Phys. 83, 143, 1933.

значения колебательной энергии. При этом, если кривая расширяется скорее, чем кривая гармонического осциллятора, совпадающая с ней вблизи положения равновесия (рис. 159), то расстояния последовательных уровней будут уменьшаться с увеличением энергии, т. е. уровни будут сходиться; в противоположном случае они будут расходиться. Как правило, имеет место первый случай — случай сходящихся уровней. При приближении к границе диссоциации кривая бесконечно расширяется и колебательные уровни обязательно сходятся. При этом получается конечное число уровней, если только потенциальная энергия стремится к границе диссоциации быстрее, чем $\frac{1}{r}$, что для молекул всегда соблюдается. Разность значений энергий последовательных колебательных уровней

$$\Delta E(v) = E(v + 1) - E(v) \tag{16.79}$$

при некотором конечном значении v обращается в нуль, что и определяет число возможных получающихся колебательных уровней. Рассматривая $E(v)$ как непрерывную функцию от v , мы получим

$$\Delta E(v) = 0 \tag{16.79a}$$

при некотором значении v , вообще говоря, не целом. Ближайшее меньшее целое значение v и даёт номер v_{\max} последнего дискретного колебательного уровня. При больших значениях энергии получается непрерывный спектр. Для молекулы водорода $v_{\max} = 14$.

Точный квантовомеханический расчёт кривых потенциальной энергии практически невозможен. Даже определение только равновесного расстояния и основной частоты колебаний, следовательно, формы кривой вблизи её минимума, уже для простейшего случая молекулы водорода требует сложных расчётов. Поэтому кривые потенциальной энергии ¹⁾ следует определять полуэмпирическим путём. С большой точностью кривую потенциальной энергии можно построить, применяя полуклассический метод Ридберга-Клейна ²⁾, по данным для энергий последовательных колебательных уровней и для значений соответствующих вращательных постоянных. Значение вращательной постоянной определяет значение обратного квадрата среднего расстояния r

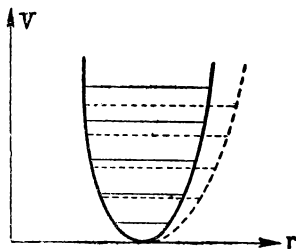


Рис. 159. Расширение кривой потенциальной энергии.

¹⁾ Для двухатомных молекул. Для многоатомных молекул стоит ещё более сложная задача определения многомерных поверхностей потенциальной энергии в пространстве $n + 1$ измерения, где n — число независимых параметров, определяющих конфигурацию молекулы.

²⁾ R. Rydberg, Zs. f. Phys. **73**, 376 (1932); O. Klein, Zs. f. Phys. **76**, 226 (1932).

между ядрами $\left(\frac{1}{r^2}\right)$ для заданного колебательного уровня, что устраняет произвол в выборе между кривыми потенциальной энергии, дающими те же значения энергии, но смещёнными друг относительно друга (рис. 158). Согласно полуклассическому методу кривая потенциальной энергии строится таким образом, чтобы удовлетворялись для каждого уровня энергии E_v условия

$$\oint p_r dr = \oint \mu \dot{r} dr = \oint \sqrt{2\mu [V(r) - E_v]} dr = h \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (16.80)$$

и

$$\left(\frac{1}{r^2}\right) = \frac{1}{T_v} \int \frac{1}{r^2} dt = \frac{1}{T_v} \oint \frac{dr}{r^2 \dot{r}} = \frac{\nu_v \sqrt{\mu}}{h \sqrt{2}} \oint \frac{dr}{r^2 \sqrt{V(r) - E_v}}. \quad (16.81)$$

Первое условие представляет правило квантования с полуцелыми квантовыми числами, второе условие определяет среднее значение обратного квадрата расстояния по периоду колебаний T . Здесь \dot{r} — скорость движения ядер, выражающихся через кинетическую энергию $T(r) = E_v - V(r)$, ν_v — частота колебаний для заданного уровня, которая приближённо равна $\frac{E_{v+1} - E_{v-1}}{2h}$. Интегрирование производится в пределах классического движения. Клейном был разработан удобный практический аналитический метод постепенного построения кривой $V(r)$, начиная с малых значений колебательного квантового числа v . Вводятся вспомогательные функции, позволяющие легко производить численное интегрирование. Ельяшевичем и Кричагиной этот метод был применён для построения на основе экспериментальных данных кривых потенциальной энергии некоторых молекул¹⁾.

Полуклассический метод даёт с хорошим приближением истинный ход потенциальных кривых, но для их построения вплоть до значений, близких к границе диссоциации, требует знания опытных данных для сильно возбуждённых колебательных уровней и длительных численных расчётов. Поэтому он практически мало применим и для построения кривых потенциальной энергии, как правило, пользуются приближёнными формулами, позволяющими, хотя и более грубо, но весьма просто, по немногим экспериментальным данным, получить всю кривую потенциальной энергии.

Наиболее удобное представление хода потенциальной кривой, изображённой на рис. 156, даёт известная функция Морзе:

$$V(r) = D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 = D - De^{-2a(r-r_0)} - 2De^{-a(r-r_0)}, \quad (16.82)$$

где D — энергия диссоциации, r_0 — равновесное расстояние ядер и a — постоянная, связанная с частотой малых гармонических колебаний

¹⁾ М. Ельяшевич и А. Кричагина, Изв. АН, сер. физ., 4, 69 (1940).

около положения равновесия. В самом деле, $V(r)$ имеет минимум, равный нулю, при $r = r_0$,

$$V(r_0) = 0, \quad (16.83)$$

при $r \rightarrow \infty$

$$V(\infty) = D. \quad (16.84)$$

Таким образом,

$$V(\infty) - V(r_0) = D, \quad (16.85)$$

т. е. постоянная D действительно представляет собой энергию диссоциации, точнее энергию диссоциации с добавкой нулевой энергии. Разложение функции $V(r)$ в ряд по степеням $r - r_0$ даёт

$$V(r) \approx Da^2 (r - r_0)^2. \quad (16.86)$$

Приравниваем это выражение потенциальной энергии малых колебаний

$$Da^2 (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} M\omega^2 (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} M (2\pi\nu)^2 (r - r_0)^2, \quad (16.87)$$

где M — приведённая масса молекулы, а ν — частота гармонических колебаний. Отсюда

$$a = 2\pi\nu \sqrt{\frac{M}{2D}}.$$

Беря из опыта правильные значения ν , D и r_0 , мы получаем кривую потенциальной энергии, дающую действительный ход кривой на бесконечности и около положения равновесия, некоторую интерполяцию в промежуточной области и экстраполяцию в сторону малых r . При $r \rightarrow -\infty$ кривая не даёт бесконечности, но получаются очень большие значения, порядка сотен и тысяч D , что практически означает тот же результат.

Функция Морзе обладает тем важным свойством, что соответствующее волновое уравнение для колебательного движения [см. (16.1)]

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{d^2}{dr^2} + D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 \right\} u(r) = Eu(r) \quad (16.88)$$

решается точно. Его собственные значения, т. е. значения колебательной энергии, как можно показать¹⁾, равны

$$E_v = \hbar\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\nu^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (16.89)$$

Таким образом, получается двухчленная формула того же типа, как и приближённая формула (16.37) для ангармонических колебаний, приведённая выше, и обычно хорошо оправдывающаяся на опыте.

¹⁾ См. Никольский, Квантовая механика молекулы, ГТИ, 1934, стр. 279.

Постоянную x в формуле (16.37) нужно в рассматриваемом случае положить равной

$$x = \frac{\hbar\nu}{4D}. \quad (16.90)$$

Разность энергий последовательных уровней (16.39) обращается в нуль, когда

$$2x(\nu + 1) = 1, \quad (16.91)$$

что даёт

$$\nu = \frac{1}{2x} - 1 = \frac{2D}{\hbar\nu} - 1. \quad (16.92)$$

Для молекулы водорода в нормальном состоянии, например, $D = 4,44$ eV, $\nu = 0,54$ eV и согласно (16.92) получаем $\nu = 15,4$, т. е. последним колебательным уровнем должен быть уровень с $\nu = 15$. В действительности, последний дискретный уровень имеет квантовое число, равное 14, т. е. получается вполне удовлетворительное согласие со следствиями формулы Морзе. Отметим, что согласно (16.90) получается, как и раньше [см. (16.57)] пропорциональность постоянной x величине $\frac{1}{\sqrt{M}}$.

Следует, разумеется, иметь в виду при всех применениях функции Морзе, что она является лишь удобной интерполяционной функцией и в промежуточной области значений r между r_0 и ∞ не даёт истинного хода кривой потенциальной энергии.

Помимо функции Морзе был предложен ряд других функций, как, например, кривая Пешля и Теллера¹⁾, кривая Ридберга²⁾ и кривая Хиллераса с шестью постоянными, определяемыми эмпирически³⁾. Однако значительного применения они не получили, тогда как кривой Морзе широко пользуются.

Разберём теперь вопрос о виде волновых функций. Мы видели, что в случае гармонических колебаний волновые функции выражаются через полиномы Чебышева (см. стр. 554) и при малых квантовых числах имеют вид, изображённый на рис. 157. При больших квантовых числах они также будут иметь колебательный характер (число узлов равно ν); их амплитуды возрастают по мере приближения к поворотным точкам классического движения, что соответствует уменьшению скорости и увеличению времени прохождения одинаковых отрезков в случае классического движения. Волновые функции, соответствующие кривой Морзе, выражаются через обобщённые полиномы Лагерра и дают более правильное представление о ходе колебательных волновых функций при больших квантовых числах. В области поворотных точек классического движения при малых r (левая часть кривой

¹⁾ G. Pöschl u. E. Teller, Zs. f. Phys. **83**, 143, 1933.

²⁾ R. Rydberg, Zs. f. Phys. **73**, 376, 1931.

³⁾ E. Hüllerås, Zs. f. Phys. **96**, 643, 1935.

рис. 160; поворотная точка $r = r_c$ для энергии E_v), однако ход волновых функций будет вообще мало зависеть от вида потенциальной кривой в других областях. Он будет в основном определяться наклоном кривой в точке $r = r_c$. Слева от поворотной точки функция будет экспоненциально спадать, а справа будет иметь колебательный характер и постепенно убывающую амплитуду, что соответствует увеличению скорости классического движения. Вид функции в этой области можно получить, заменяя кривую $V(r)$ прямой $V_0(r)$, имеющей в точке $r = r_c$ тот же наклон и ординату E_v (пунктирная прямая на рис. 160). Мы имеем

$$V_0(r) = E_v + \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_c} (r - r_c). \quad (16.93)$$

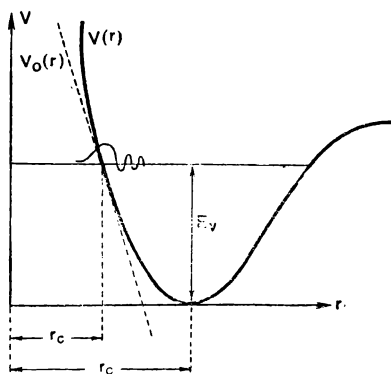


Рис. 160. Замена кривой потенциальной энергии в области $r - r_c$ касательной.

Волновое уравнение принимает тогда следующую форму:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{d^2}{dr^2} + V_0(r) \right\} u(r) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{d^2}{dr^2} + E_v + \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_c} (r - r_c) \right\} u(r) = E_v u(r), \quad (16.94)$$

откуда

$$\frac{d^2 u}{dq'^2} = \frac{8\pi^2 M}{\hbar^2} \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_c} q' u, \quad (16.95)$$

где

$$q' = r - r_c.$$

Это уравнение типа дифференциального уравнения

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = tz \quad (16.96)$$

для функций Эйри, решения которого подробно исследованы и табулированы В. А. Фоком¹⁾. Решение уравнения (16.96), убывающее при $t > 0$ ($t > 0$ соответствует, в силу отрицательности $\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_c}$, $q' < 0$, т. е. $r < r_c$), имеет вид, изображённый на рис. 161 ($v(t)$ в таблицах Фока) и даёт приближённое представление хода волновых

¹⁾ Академик В. А. Фок, Таблицы функций Эйри, Москва, 1946.

функций вблизи поворотной точки. Как показал В. А. Фок, приближение можно ещё улучшить, если не делать предположения о линейности функции $V(r)$, а произвести надлежащее преобразование переменных в волновом уравнении, содержащем исходную функцию $V(r)$, для области вблизи поворотной точки.

При расчёте интенсивностей электронных переходов в молекулах существенен ход колебательных волновых функций для комбинирующих состояний именно вблизи поворотных точек и несомненно, что приближённое представление этих функций через функции Эйри

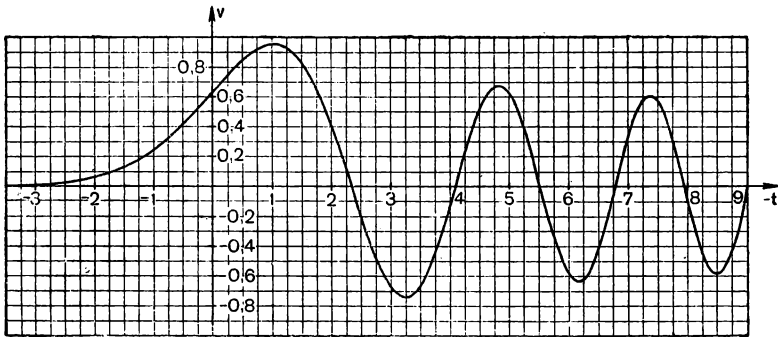


Рис. 161. Функция Эйри.

найдёт ряд приложений. В главе 18 мы применим функции Эйри при выводе основной формулы для интенсивности комбинационного рассеяния света (см. т. 2, стр. 42).

Решение квантовомеханической задачи для гармонических колебаний многоатомных молекул

Волновое уравнение для гармонических колебаний многоатомной молекулы имеет вид

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum_{ij} (A_{ij} p_i p_j + K_{ij} x_i x_j) \right\} u = E u, \quad (16.97)$$

где p_i — операторы импульса, имеющие вид

$$p_i = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (16.98)$$

а A_{ij} и K_{ij} — кинематические и динамические коэффициенты взаимодействия, введённые нами в главе 5.

Оператор энергии

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{ij} (A_{ij} p_i p_j + K_{ij} x_i x_j) \right\} = \\ &= \sum_{ij} \left(-A_{ij} \frac{h^2}{8\pi^2 M_0} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{1}{2} K_{ij} x_i x_j \right) \end{aligned} \quad (16.99)$$

вполне соответствует классическому выражению полной энергии малых колебаний, написанному как функция координат и импульсов и получается из него просто заменой классических импульсов на операторы (16.98), аналогично тому, как это производится для одной степени свободы [см. введение (6) и (9)].

В самом деле, согласно (5.31) и (5.2) мы имеем:

$$H = T + V = \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij} p_i p_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} x_i x_j \quad (16.100)$$

где p_i — обобщённые импульсы, сопряжённые с координатами x_j .
Таким образом,

$$H = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{ij} A_{ij} p_i p_j + \sum_{ij} K_{ij} \cdot x_i x_j \right\}. \quad (16.101)$$

Классическому выражению (16.101) для энергии и соответствует оператор энергии, получаемый заменой импульсов p_i операторами (16.98).

При переходе от первоначальных координат x_i к нормальным координатам Q_s кинетическая и потенциальная энергия преобразуются к сумме квадратов [см. (5.74) и (5.75)] и вместо (16.101) мы получаем

$$\begin{aligned} H &= \sum_s H_s = \frac{1}{2} M_0 \sum_s (\dot{Q}_s^2 + \omega_s^2 Q_s^2) = \\ &= \frac{1}{2M_0} \sum_s P_s^2 + \frac{1}{2} \sum_s M_0 \omega_s^2 Q_s^2, \end{aligned} \quad (16.102)$$

где

$$P_s = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_s} \quad (16.103)$$

— обобщённый импульс, соответствующий нормальной координате Q_s . Аналогичным образом преобразуется и оператор энергии H (16.99), принимающий вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_s \left(\frac{1}{M_0} P_s^2 + M_0 \omega_s^2 Q_s^2 \right), \quad (16.104)$$

где

$$P_s = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_s} \quad (16.105)$$

— оператор импульса для нормальной координаты Q_s .

Волновое уравнение (16.97) принимает окончательный вид

$$\left[\sum_s \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + \frac{1}{2} M \omega_s^2 Q_s^2 \right\} \right] u(Q) = Eu(Q). \quad (16.106)$$

В соответствии с тем, что полный оператор энергии разбивается на сумму операторов энергии

$$H = \sum_s H_s, \quad (16.107)$$

где

$$H_s = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_0} \frac{\partial^2}{\partial Q_s^2} + \frac{1}{2} M \omega_s^2 Q_s^2, \quad (16.107a)$$

задача разделяется на ряд задач о колебаниях гармонических осцилляторов.

Собственные значения представляют собой сумму

$$E = \sum_s E_{v_s} = \sum_s \hbar v_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right), \quad (16.108)$$

а собственные функции произведения

$$u_{v_1, v_2, \dots}(Q_1, Q_2, \dots) = \prod_s u_{v_s}(Q_s). \quad (16.109)$$

Здесь E_{v_s} и u_{v_s} — собственные значения и собственные функции оператора энергии (16.107) для s -го нормального колебания, определяемые формулами, аналогичными (16.9) и (16.11),

$$E_{v_s} = \hbar v_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right), \quad v_s = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (16.110)$$

и

$$u_{v_s} = \frac{1}{N_{v_s}} H_{v_s}(\sqrt{\gamma_s} Q_s) e^{-\frac{\gamma_s Q_s^2}{2}}, \quad (16.111)$$

где

$$\gamma_s = 2\pi \frac{M v_s}{\hbar}. \quad (16.112)$$

Каждое квантовое состояние колеблющейся молекулы характеризуется совокупностью квантовых чисел отдельных нормальных колебаний и собственной функцией

$$u_{v_1, v_2, \dots} = \frac{1}{\prod_s N_{v_s}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_s \gamma_s Q_s^2} \prod_s H_{v_s}(\sqrt{\gamma_s} Q_s). \quad (16.113)$$

В частности, основное состояние с нулевой энергией

$$E_{0,0, \dots} = \sum_s \frac{\hbar v_s}{2} \quad (16.114)$$

описывается функцией

$$u_{0,0, \dots} = \frac{1}{\prod_s N_{v_s}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_s \gamma_s Q_s^2}. \quad (16.115)$$

Отметим, что полная функция (16.113) является чётной или нечётной относительно изменения знака всех координат на обратный в зависимости от того, является ли сумма квантовых чисел

$$\sum_s \nu_s \quad (16.116)$$

чётной или нечётной. Это вытекает из того, что показатель $\sum_s \gamma_s Q_s^2$ не меняет знака, а каждый из множителей $H_{\nu_s}(\sqrt{\gamma_s} Q_s)$ сохраняет или меняет знак, в зависимости от того, является ли ν_s чётным или нечётным.

Состояния, в которых возбуждено одно из нормальных колебаний с квантовым числом $\nu_s = 1$, а остальные колебания не возбуждены, описываются функцией

$$u_{0,0,\dots,s,\dots,0} = \frac{1}{N} e^{-\frac{1}{2} \sum_s \gamma_s Q_s^2} Q_s, \quad (16.117)$$

являющейся нечётной и ведущей себя, с точностью до показательного множителя, как нормальная координата Q_s .

С помощью волновых функций (16.109) можно образовать матричные элементы отдельных нормальных координат и произведений степеней любых нормальных координат. В силу того, что эти функции являются произведениями функций гармонических осцилляторов, матричный элемент по полным функциям разбивается на произведение матричных элементов по функциям отдельных осцилляторов. Мы имеем

$$\begin{aligned} \left(\prod_s Q_s^{m_s} \right)_{\nu_1, \nu_2, \dots}^{\nu'_1, \nu'_2, \dots} &= (Q_1^{m_1} Q_2^{m_2} \dots)_{\nu_1, \nu_2, \dots}^{\nu'_1, \nu'_2, \dots} = \\ &= (Q_1^{m_1})_{\nu_1}^{\nu'_1} (Q_2^{m_2})_{\nu_2}^{\nu'_2} \dots = \prod_s (Q_s^{m_s})_{\nu_s}^{\nu'_s}. \end{aligned} \quad (16.118)$$

Матричные элементы $(Q_s^{m_s})_{\nu_s}^{\nu'_s}$ для значений $m_s \leq 4$ даются приведённой в первом разделе данной главы таблицей 108, причём для каждого нормального колебания они выражаются через соответствующую постоянную

$$\alpha_s = \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2 M_0 \nu_s}}, \quad (16.119)$$

т. е. через соответствующую нулевую амплитуду.

Среднее значение произведения степеней нормальных координат равно

$$\overline{\prod_s Q_s^{m_s}} = \overline{Q_1^{m_1} Q_2^{m_2} \dots} = \prod_s (Q_s^{m_s})_{\nu_s}^{\nu_s} \quad (16.120)$$

и согласно свойству (16.16) матричных элементов обращается в нуль, если хотя бы один из показателей m_s является нечётным. Тем же свойством обладают и матричные элементы произведений степеней операторов импульса P_s .

Рассмотрим теперь свойства симметрии волновых функций¹⁾. Для полностью симметричных колебаний нормальные координаты не изменяются при операциях симметрии, следовательно, не изменяются и волновые функции.

Для антисимметричных колебаний нормальные координаты изменяют знак при некоторых операциях симметрии. Множители $e^{-\frac{1}{2}\gamma_s Q_s^2}$ при этом не изменяются, а полиномы Чебышева $H_{v_s}(\sqrt{\gamma_s} Q_s)$ меняют знак при нечётном v_s и сохраняют его при чётном v_s ; аналогично ведут себя, согласно (16.111), и функции u_{v_s} . Полная функция u изменяет знак, если сумма $\sum_s v_s$ квантовых чисел всех антисимметричных координат нечётная, и сохраняет знак, если эта сумма чётная. Здесь, разумеется, идёт речь о симметрии или антисимметрии нормальных координат по отношению к рассматриваемой операции симметрии.

Для вырожденных колебаний пары или тройки дважды или, соответственно, трижды вырожденных координат преобразуются между собой при операциях симметрии. Для дважды вырожденных координат Q_1, Q_2 в полной волновой функции будет иметься множитель

$$u_{v_1 v_2} = u_{v_1}(Q_1) u_{v_2}(Q_2) = \frac{1}{N} e^{-\frac{1}{2}\gamma(Q_1^2 + Q_2^2)} H_{v_1}(\sqrt{\gamma} Q_1) H_{v_2}(\sqrt{\gamma} Q_2). \quad (16.121)$$

Здесь существенно, что обоим координатам соответствует та же частота колебаний ν . Благодаря этому показатель экспоненциального множителя является инвариантным при операциях симметрии. В самом деле, в него входит сумма квадратов $Q_1^2 + Q_2^2$ вырожденных между собой координат, которая не изменяется при операциях симметрии, в силу ортогональности соответствующих преобразований, образующих неприводимое представление данной группы симметрии (см. стр. 160). Если бы частоты были не равны ($\nu_1 \neq \nu_2$), то сумма $\gamma_1 Q_1^2 + \gamma_2 Q_2^2$ не была бы инвариантна.

Энергия, приходящаяся на вырожденные колебания, будет

$$E_{v_1} + E_{v_2} = h\nu \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) = h\nu (v + 1), \quad (16.122)$$

где

$$v = v_1 + v_2. \quad (16.123)$$

Она зависит только от колебательного квантового числа v , равного сумме $v_1 + v_2$. Для заданного значения v будет иметься $v + 1$ комбинаций чисел v_1 и v_2 ; получается уровень энергии кратности $v + 1$, описываемый $v + 1$ независимыми функциями

$$u_{v, 0}; u_{v-1, 1}; u_{v-2, 2}; \dots; u_{1, v-1}; u_{0, v}. \quad (16.124)$$

¹⁾ Более подробное изложение см. в книге Герцберга, Вращательные и колебательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, 1949.

Аналогично для трижды вырожденных нормальных координат Q_1, Q_2, Q_3 получается энергия

$$E_{v_1} + E_{v_2} + E_{v_3} = h\nu \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) = \\ = h\nu \left(v + \frac{3}{2} \right), \quad (16.125)$$

где

$$v = v_1 + v_2 + v_3 \quad (16.126)$$

и для заданного значения v получается уровень энергии кратности $\frac{1}{2}(v+1) \times (v+2)$, описываемый $\frac{1}{2}(v+1)(v+2)$ функциями

$$u_{v_1, v_2, v_3} = \frac{1}{N} e^{-\frac{1}{2} \gamma (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)} H_{v_1} H_{v_2} H_{v_3}. \quad (16.127)$$

Энергию m -кратно вырожденного колебания в общем виде можно записать так:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{m}{2} \right), \quad (16.128)$$

а полная энергия колебания молекулы будет

$$E_v = \sum_{\alpha} h\nu_{\alpha} \left(v_{\alpha} + \frac{m_{\alpha}}{2} \right), \quad (16.129)$$

где v_{α} — квантовые числа для колебаний различных частот ν_{α} , а m_{α} — степени вырождения этих колебаний. В отличие от формулы (16.108), суммирование здесь производится не по всем нормальным координатам, а по колебаниям различной частоты, т. е. каждое вырожденное колебание считается по одному разу. Каждому колебанию с частотой ν_i соответствует в полной волновой функции

$$u_{v_1, v_2, v_3, \dots, v_i, \dots} = \prod_{\alpha} u_{v_{\alpha}} \quad (16.130)$$

множитель u_{v_i} типа (16.111), (16.121) или (16.127), в зависимости от того, является ли колебание с частотой ν_i невырожденным, дважды вырожденным или трижды вырожденным. Число L функций u , соответствующих заданной энергии (15.129), равно произведению

$$L = \prod_{\alpha} L_{\alpha}, \quad (16.131)$$

где L_{α} — числа функций, описывающих колебание с частотой ν_{α} ;

$$\left. \begin{aligned} L_{\alpha} &= 1 && \text{при степени вырождения } m_{\alpha} = 1, \\ L_{\alpha} &= v_{\alpha} + 1 && \text{» } \text{» } \text{» } m_{\alpha} = 2, \\ L_{\alpha} &= \frac{1}{2} (v_{\alpha} + 1) (v_{\alpha} + 2) && \text{» } \text{» } \text{» } m_{\alpha} = 3. \end{aligned} \right\} \quad (16.132)$$

Для каждой функции u_{ν_α} чётность или нечётность определяется чётностью или нечётностью квантового числа ν_α . Все L_α функции, относящиеся к вырожденному колебанию ν_α , будут одной чётности.

Учёт ангармоничности для колебаний многоатомной молекулы

Рассмотрим теперь волновое уравнение для колебаний многоатомной молекулы в том случае, когда эти колебания нельзя считать малыми и играет роль ангармоничность.

Волновое уравнение мы запишем в виде

$$(H_0 + H') u = [(T_0 + T') + (V_0 + V')] u = E u, \quad (16.133)$$

где значок нуль относится к величинам для малых колебаний, а штрихованные величины представляют добавки, связанные с отступлениями от гармоничности. Таким образом, основное уравнение (16.93) предыдущего раздела можно записать сокращённо как

$$H_0 u_0 = (T_0 + V_0) u_0 = E_0 u_0, \quad (16.134)$$

где u_0 и E_0 — рассмотренные выше собственные функции и собственные значения оператора энергии для гармонических колебаний.

В общем случае нужно учитывать, что не только потенциальная энергия V , но и оператор кинетической энергии T изменится, если колебания не считать малыми. Мы сперва рассмотрим, как изменится потенциальная энергия.

Потенциальная энергия является функцией относительных координат x_i — колебательных координат, которые характеризуют смещённую конфигурацию молекулы и обращаются в нуль для равновесной конфигурации. Для равновесной конфигурации потенциальная энергия имеет минимум и около этого минимума может быть разложена в ряд по степеням колебательных координат

$$V = (V)_{x=0} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x=0} x_i x_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \right)_{x=0} x_i x_j x_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \left(\frac{\partial^4 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_l} \right)_{x=0} x_i x_j x_k x_l. \quad (16.135)$$

Квадратичное выражение

$$V_0 = \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x=0} x_i x_j = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} x_i x_j \quad (16.136)$$

представляет собой потенциальную энергию малых колебаний, а сумма остальных членов разложения

$$V' = \frac{1}{6} \sum_{ijk} V_{ijk} x_i x_j x_k + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} V_{ijkl} x_i x_j x_k x_l + \dots \quad (16.137)$$

определяет изменение потенциальной энергии при переходе от гармонических колебаний к ангармоническим.

При переходе от координат x_i к нормальным координатам Q_s , представляющим их линейные комбинации и приводящим потенциальную энергию V_0 к сумме квадратов

$$V_0 = \frac{1}{2} M_0 \sum_j \omega_s^2 Q_s^2 = \sum_s V_{0s}, \quad (16.138)$$

ангармоническая часть потенциальной энергии примет вид:

$$V' = \sum_{stu} a_{stu} Q_s Q_t Q_u + \sum_{stuv} b_{stuv} Q_s Q_t Q_u Q_v. \quad (16.139)$$

Полная потенциальная энергия

$$V = V_0 + V' = \sum_s V_{0s} + \sum_{stu} V_{stu} + \sum_{stuv} V_{stuv} + \dots \quad (16.140)$$

уже не является суммой частей, каждая из которых зависит лишь от соответствующей нормальной координаты Q_s . Члены $V_{stu} = a_{stu} Q_s Q_t Q_u$, $V_{stuv} = b_{stuv} Q_s Q_t Q_u Q_v$ и т. д. определяют динамическое взаимодействие различных нормальных координат, обусловленное ангармоничностью.

Приближённый учёт ангармоничности, определяемой выражением (16.139), может быть произведён по методам теории возмущений, аналогично тому, как это было выполнено выше для двухатомной молекулы (см. стр. 558). При этом члены V_{stu} и V_{stuv} рассматриваются как добавки первого и второго порядка малости к невозмущённому оператору энергии H_0 . В отличие от случая двухатомной молекулы получается большое число добавочных членов. Это приводит к усложнению решения задачи, не представляющего, однако, никаких принципиальных трудностей. В первом приближении при усреднении кубических членов получается поправка к невозмущённой энергии (16.108), равная нулю. В самом деле, в произведении $Q_s Q_t Q_u$ по крайней мере одна нормальная координата входит в нечётной степени в матричный элемент

$$(V_{stu})_{v_s, v_t, v_u}^{v_s, v_t, v_u} = a_{stu} (Q_s Q_t Q_u)_{v_s, v_t, v_u}^{v_s, v_t, v_u} = 0. \quad (16.141)$$

Поправка к энергии в следующем приближении будет отлична от нуля и будет определяться вторым приближением для кубических членов и средним значением членов четвёртой степени по формуле, аналогичной формуле (16.32),

$$E_v^{(2)} = \sum_v' \frac{(H^{(1)})_v^{v'} (H^{(1)})_v^{v'}}{E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)}} + (H^{(2)})_v^{v1}, \quad (16.142)$$

1) Относительно условий применимости формулы (16.142) см. подробнее ниже, в разделе о резонансном расщеплении (стр. 592).

где ν и ν' теперь обозначают совокупности квантовых чисел $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ и $\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \dots$, а поправки к оператору энергии имеют вид:

$$H^{(1)} = \sum_{stu} a_{stu} Q_s Q_t Q_u \quad (16.143)$$

и

$$H^{(2)} = \sum_{st} b_{stt} Q_s^2 Q_t^2 \quad (16.143a)$$

Для членов четвертой степени учтено, что отлично от нуля среднее значение лишь тех выражений, которые содержат чётные степени нормальных координат.

В результате вычисления с помощью формулы (16.118) и таблицы 108 для поправки к энергии $E_v^{(2)}$ получается результат

$$E_v^{(2)} = \sum_s h x_{ss} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_{\substack{s, t \\ (s < t)}} h x_{st} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_t + \frac{1}{2} \right) + \Delta, \quad (16.144)$$

где постоянные $h x_{st}$ выражаются через коэффициенты b_{stt} в (16.143a) и квадраты коэффициентов a_{stu} (16.143), аналогично тому, как для двухатомной молекулы постоянная $h\nu x$ выражается через b и a^2 . Через Δ обозначена малая аддитивная постоянная, аналогичная постоянной C в (16.34).

Для колебательной энергии согласно (16.108) и (16.144) мы получаем

$$E_v = \sum_s h \nu_s \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_s h x_{ss} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right)^2 + \sum_{\substack{s, t \\ s < t}} h x_{st} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_t + \frac{1}{2} \right) + \Delta. \quad (16.145)$$

Постоянные x_{ss} и x_{st} малы по сравнению с частотами нормальных колебаний ν_s ; они порядка $0,01 \nu_s$ и обычно отрицательны.

Применяя выражение (16.145) колебательной энергии, как функции колебательных квантовых чисел, мы получаем по формуле

$$\nu'_\nu = \nu'_{\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots} = \frac{E_{\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots} - E_{0, 0, 0, \dots}}{h} \quad (16.146)$$

частоты переходов между основным уровнем ($\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \dots = 0$) и возбуждёнными уровнями.

Для основных частот колебаний ν_s [переход $\nu_s = 0 \rightarrow \nu_s = 1$, $\nu_t = 0$ ($t \neq s$)] мы имеем:

$$\nu'_s = \nu_s + 2x_{ss} + \frac{1}{2} \sum_{\neq} x_{st}, \quad (16.147)$$

т. е. значения основных частот при учёте ангармоничности ν'_s отличаются от нулевых частот колебания ν_s . В соответствии с малостью постоянных x эти отличия будут невелики.

При изменении квантового числа ν_s s -того колебания на $\Delta\nu_s > 1$ мы получаем обертоны частоты ν_s , а при одновременном изменении двух или нескольких квантовых чисел ν_s, ν_t, \dots — составные частоты ¹⁾. В силу ангармоничности значения частот обертонов и составных частот будут отличаться от целых кратных основных частот и комбинаций этих целых кратных.

Из наблюдаемой совокупности колебательных переходов — из частот основных колебаний, частот обертонов и составных частот можно вычислить постоянные x , учитывая отклонения значения этих частот от целых кратных основных частот. Для их вычисления необходимо, разумеется, иметь достаточно экспериментальных данных, которые в настоящее время получены лишь для немногих молекул.

Рассмотрим теперь вопрос об определении постоянных ангармоничности a и b по известным значениям постоянных, найденных из опыта.

Число постоянных x равно

$$m_x = \frac{n(n+1)}{2}, \quad (16.148)$$

где n — число колебательных степеней свободы. Для трёхатомной молекулы $m_x = 6$. Существенно, что число постоянных x всегда меньше числа постоянных ангармоничности a и b . В самом деле, число постоянных четвёртой степени типа b_{sstt} равно

$$m_b = \frac{n(n+1)}{2} = m_x, \quad (16.149)$$

а, кроме того, мы имеем

$$m_a = \frac{n(n+1)(n+2)}{6} \quad (16.150)$$

кубических постоянных a^2).

Для трёхатомной молекулы, например, в выражение для энергии

$$\begin{aligned} E_v = & h\nu_1 \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_2 \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu_3 \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right) + hx_{11} \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + \\ & + hx_{22} \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right)^2 + hx_{33} \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + hx_{12} \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right) + \\ & + hx_{13} \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right) + hx_{23} \left(\nu_2 + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right) \quad (16.151) \end{aligned}$$

¹⁾ Мы называем эти частоты составными, а не комбинационными, ввиду того, что последний термин рационально применять для частот комбинационного рассеяния.

²⁾ Из них n постоянных типа a_{sss} , $n(n-1)$ постоянных типа a_{sst} ($t \neq s$) и $\frac{n(n-1)(n-2)}{6}$ постоянных типа a_{stt} ($s \neq t \neq u$).

входит 6 постоянных. С другой стороны, $H^{(1)}$ имеет вид

$$H^{(1)} = a_{111}Q_1^3 + a_{222}Q_2^3 + a_{333}Q_3^3 + a_{112}Q_1^2Q_2 + a_{113}Q_1^2Q_3 + a_{221}Q_2^2Q_1 + \\ + a_{223}Q_2^2Q_3 + a_{331}Q_3^2Q_1 + a_{332}Q_3^2Q_2 + a_{123}Q_1Q_2Q_3 \quad (16.152)$$

и содержит 10 кубических постоянных, а $H^{(2)}$ имеет вид

$$H^{(2)} = b_{1111}Q_1^4 + b_{2222}Q_2^4 + b_{3333}Q_3^4 + b_{1122}Q_1^2Q_2^2 + b_{1133}Q_1^2Q_3^2 + b_{2233}Q_2^2Q_3^2 \quad (16.153)$$

и содержит 6 постоянных четвёртой степени.

Таким образом, 6 постоянных x выражаются через 16 постоянных a и b . Так же, как из частот нормальных колебаний для одной молекулы нельзя определить всех квадратичных постоянных потенциальной энергии, из постоянных x нельзя определить всех постоянных a и b . Упрощающие предположения о постоянных a и b , разумеется, являются необходимыми для сложных молекул, но должны базироваться на надёжном определении постоянных ангармоничности для более простых молекул¹⁾. Одновременное рассмотрение данных для ангармоничности ряда схожих молекул представляет большие вычислительные трудности и, вместе с тем, нет гарантии того, что при переходе от одной молекулы к другой постоянные ангармоничности не меняются существенным образом. Кубические постоянные могут быть найдены из связи вращения и колебания, Моменты инерции молекул зависят от колебательных квантовых чисел; эта зависимость является приближённо линейной и определяется в основном кубическими постоянными²⁾. Подобный метод позволил Деннисону и Дарлингу определить кубические постоянные, а зная их, и постоянные четвёртой степени для молекулы воды³⁾. Отдельные постоянные ангармоничности могут быть также определены на основании резонансного расщепления частот колебаний, рассматриваемого ниже, в следующем разделе.

· Материал, имеющийся в настоящее время и касающийся значений постоянных ангармоничности, является весьма ограниченным в соответствии с недостатком экспериментальных данных и работа по расчёту постоянных ангармоничности многоатомных молекул находится ещё лишь в начальной стадии.

Рассмотрим теперь влияние симметрии. В силу симметрии на вид потенциальной энергии налагаются определённые ограничения. Как мы видели в главе 5 (см. стр. 203), квадратичная часть потенциальной энергии не может содержать членов с произведениями координат симметрии различных типов, например симметричных и антисимметричных координат или антисимметричных и вырожденных. Ангармоническая часть потенциальной энергии (16.139) может содержать подобные произведения, но лишь в определённых комбинациях. В неё могут входить полностью симметричные координаты в любой степени Q_A^i , антисимметричные координаты в чётных степенях Q_B^{2i} и вырожденные координаты в виде любой степени суммы их квадратов $(\sum_{\alpha} Q_{\alpha}^2)^i$. Таким образом,

¹⁾ Cp. O. Redlich, J. Chem. Phys. 9, 298 (1941).

²⁾ М. Ельяшевич, Труды ГОИ, 12, вып. 106 (1938).

³⁾ D. Dennison and B. Darling, Phys. Rev. 57, 128 (1930).

кубические члены в $H^{(1)}$ (см. (16.142)) могут быть только вида

$$\left. \begin{aligned} & a_{AA'A''} Q_A Q_{A'} Q_{A''}, \quad a_{AAA'} Q_A^2 Q_{A'}, \quad a_{AAA} Q_A^3, \\ & a_{ABB} Q_A Q_B^2, \quad a_{AEE} Q_A (Q_{EI}^2 + Q_{EII}^2), \quad a_{AFF} Q_A (Q_{FI}^2 + Q_{FII}^2 + Q_{FIII}^2), \end{aligned} \right\} \quad (16.154)$$

где через A, A', A'' обозначены симметричные координаты, через B — антисимметричные, через E и F — дважды и трижды вырожденные соответственно. Ограничение для членов четвёртой степени в $H^{(2)}$ [см. (16.143а)] сводится только к тому, что коэффициенты для членов, содержащих $Q_{\alpha\alpha}^2$ и $Q_{\beta\beta}^4$, для всех вырожденных между собой координат одинаковы, т. е. не зависят от α 1).

Ограничения для вида ангармонических членов вытекают из общего требования инвариантности потенциальной энергии относительно операций симметрии. Вид потенциальной энергии, а следовательно, и отдельных её членов, не переходящих друг в друга при операциях симметрии, не должен меняться при соответствующих преобразованиях координат. Полностью симметричные координаты, вообще, не изменяются при операциях симметрии и поэтому могут входить в любой степени. Антисимметричные координаты меняют знак при некоторых операциях симметрии и поэтому члены, содержащие их нечётные степени, также меняют знак, а следовательно, должны отсутствовать. Наконец, для вырожденных координат инвариантной комбинацией является сумма их квадратов (см. гл. 4), которая и должна входить в соответствующие члены потенциальной энергии.

Число ангармонических постоянных, получаемых при учёте симметрии, меньше, чем в общем случае, и легко может быть подсчитано для каждой заданной молекулы. Для симметричной трёхатомной молекулы, например, вместо десяти кубических членов (16.152) получается шесть таких членов (Q_1 и Q_2 — симметричные координаты, Q_3 — антисимметричная, см. стр. 114):

$$H^{(1)} = a_{111} Q_1^3 + a_{222} Q_2^3 + a_{112} Q_1^2 Q_2 + a_{122} Q_1 Q_2^2 + a_{133} Q_1 Q_3^2 + a_{233} Q_2 Q_3^2. \quad (16.155)$$

В это выражение входят только квадраты антисимметричной координаты Q_3 . Члены четвёртой степени имеют прежний вид (16.153) и общее число постоянных a и b равно 12 вместо 16.

Выражение для энергии колебаний, при приближённом учёте ангармоничности по методу теории возмущений, для случая, когда молекула относится к простейшим группам симметрии и имеет лишь невырожденные колебания, симметричные и антисимметричные, получается в прежнем виде (16.145). Оно будет содержать и члены типа $h x_{AB} \left(v_A + \frac{1}{2} \right) \left(v_B + \frac{1}{2} \right)$, где v_A — квантовое число симметричного колебания, а v_B — антисимметричного колебания. Число постоянных $x_{\beta\delta}$

1) Для членов вида $Q_i Q_u^3$, $Q_i Q_u Q_v^2$ и $Q_i Q_u Q_v Q_w$, не включённых в (16.143), получаются ограничения, аналогичные (16.154).

попрежнему равно $\frac{n(n+1)}{2}$ и они будут выражаться через те постоянные a и b , которые при данной симметрии отличны от нуля.

Очевидно, что число постоянных x будет меньше числа постоянных ангармоничности, так же как и при отсутствии симметрии. В силу симметрии уменьшается число кубических постоянных (16.150) при неизменном числе $\frac{n(n+1)}{2}$ постоянных четвёртой степени. В частности, для трёхатомной симметричной молекулы 6 постоянных x будут выражаться через $6+6=12$ постоянных a и b вместо прежних $10+6=16$ постоянных.

Для молекул, обладающих дважды и трижды вырожденными колебаниями, формулу (16.145) нужно заменить несколько более сложной. Прежде всего, для квантовых чисел вырожденных колебаний вместо $\nu_s + \frac{1}{2}$ будут входить множители $\nu_s + \frac{m_s}{2}$, где m_s — степень вырождения (ср. (16.128)), а само квантовое число ν_s — сумма квантовых чисел вырожденных между собой колебаний (см. (16.123) и (16.126)). Наиболее существенное отличие состоит в добавлении членов, зависящих от кратности вырожденных уровней и определяющих дополнительное расщепление при заданных значениях квантовых чисел ν_s . В частности, каждый дважды вырожденный уровень, описываемый квантовым числом ν_s и имеющий кратность ν_s+1 (см. (16.132)), расщепляется на подуровни, характеризуемые квантовым числом l_s , принимающим значения

$$l_s = \nu_s, \nu_s - 2, \nu_s - 4, \dots, 1 \text{ или } 0. \quad (16.156)$$

Величина этого расщепления равна

$$g_{ss} l_s^2, \quad (16.157)$$

где коэффициент g_{ss} выражается через постоянные ангармоничности a и b .

Мы выпишем выражение для энергии колебаний в частном случае трёхатомной линейной симметричной молекулы

$$\begin{aligned} E_{\nu_s \nu_s \nu_a} = & h\nu_s \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) + h\nu_b \left(\nu_b + \frac{1}{2} \right) + h\nu_a \left(\nu_a + \frac{1}{2} \right) + \\ & + h x_{ss} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right)^2 + h x_{bb} \left(\nu_b + \frac{1}{2} \right)^2 + \\ & + h x_{aa} \left(\nu_a + \frac{1}{2} \right)^2 + h x_{sb} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_b + \frac{1}{2} \right) + \\ & + h x_{sa} \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_a + \frac{1}{2} \right) + \\ & + h x_{ba} \left(\nu_b + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_a + \frac{1}{2} \right) + h g_{ss} l_s^2. \quad (16.158) \end{aligned}$$

Здесь ν_s — квантовое число полностью симметричного валентного колебания, ν_a — антисимметричного валентного колебания и ν_b — дважды

вырожденного деформационного колебания (рис. 162, а, б, в). Квантовое число l_δ принимает значения 1 при $\nu_\delta = 1$; 0 и 2 при $\nu_\delta = 2$; 1 и 3 при $\nu_\delta = 3$; 0, 2 и 4 при $\nu_\delta = 4$ и т. д. Физически оно определяет проекцию колебательного момента количества движения на ось молекулы.

Общее число постоянных x и g равно 7. Они выражаются через 9 постоянных, входящих в

$$H^{(1)} = a_{sss} Q_s^3 + a_{saa} Q_s Q_a^2 + a_{s\delta\delta} Q_s (Q_{\delta I}^2 + Q_{\delta II}^2) \quad (16.159)$$

и

$$H^{(2)} = b_{ssss} Q_s^4 + b_{aaaa} Q_a^4 + b_{\delta\delta\delta\delta} (Q_{\delta I}^4 + Q_{\delta II}^4) + b_{ssaa} Q_s^2 Q_a^2 + b_{s\delta\delta} Q_s^2 (Q_{\delta I}^2 + Q_{\delta II}^2) + b_{aa\delta\delta} Q_a^2 (Q_{\delta I}^2 + Q_{\delta II}^2). \quad (16.159a)$$

В данном случае число постоянных ангармоничности лишь немного превышает число постоянных x и g . В (16.159) и (16.159a) Q_s — симметричная координата, Q_a — антисимметричная координата, а $Q_{\delta I}$ и $Q_{\delta II}$ — вырожденные между собой деформационные координаты. К вопросу о введении координат для рассматриваемого частного случая мы ещё вернёмся несколько ниже.

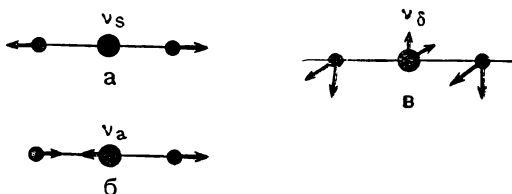


Рис. 162. Колебания линейной молекулы типа XY_2 : а — симметричное валентное ν_s ; б — антисимметричное валентное ν_a ; в — деформационное ν_δ .

До сих пор мы учитывали изменение потенциальной энергии при переходе от гармонических колебаний к ангармоническим. Рассмотрим теперь вопрос об изменении оператора кинетической энергии колебаний T . Вид этого оператора существенным образом зависит от того, как вводятся колебательные координаты. Оператор полной кинетической энергии ядер для N -атомной молекулы можно записать в виде

$$T = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} p_k^2 = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2), \quad (16.160)$$

где суммирование производится по всем ядрам, m_k — массы ядер, а

$$p_k = -\frac{\hbar}{2\pi i} \nabla_k = -\frac{\hbar}{2\pi i} \left(i \frac{\partial}{\partial x_k} + j \frac{\partial}{\partial y_k} + k \frac{\partial}{\partial z_k} \right) \quad (16.161)$$

оператор, соответствующий классическому вектору импульса p_k k -того ядра и выражающийся через производные по прямоугольным координатам x_k , y_k , z_k этого ядра.

Квантовомеханический оператор кинетической энергии (16.160) полностью соответствует классическому выражению кинетической энергии ядер

$$T = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} p_k^2 = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2), \quad (16.162)$$

где p_k — вектор импульса k -того ядра, а p_{kx} , p_{ky} , p_{kz} — его составляющие в прямоугольных координатах.

$3N$ импульсов p_{kx} , p_{ky} , p_{kz} сопряжены с $3N$ прямоугольными координатами x_k , y_k , z_k , описывающими смещения ядер N -атомной молекулы из положений равновесия и выражающимися через $3N-6$ ($3N-5$ для линейных молекул) независимых колебательных координат, 3 (2 для линейных молекул) вращательные координаты и 3 координаты центра тяжести. Движение центра тяжести можно легко исключить с самого начала путём введения относительных координат. Удобно вводить $3N-3$ таких независимых относительных координат, в которых кинетическая энергия относительного движения (и, соответственно, оператор кинетической энергии) попрежнему является суммой квадратов и имеет вид (16.160), где только суммирование происходит от 1 до $N-1$, а вместо прежних N масс входит $N-1$ масса $N-1$ «фиктивной» частицы¹⁾. Частным случаем подобных координат являются координаты Якоби²⁾, которые вводятся следующим образом. Сперва определяются координаты второй частицы относительно первой, затем координаты третьей частицы относительно центра тяжести первых двух, далее координаты четвёртой частицы относительно центра тяжести первых трёх и т. д. Всего получаем $N-1$ относительный радиус-вектор ρ_a , ρ_b , ρ_c , ... и $N-1$ соответствующий им импульс

$$p_a = m_a \rho_a, \quad p_b = m_b \rho_b, \quad p_c = m_c \rho_c \quad \dots, \quad (16.163)$$

где

$$m_a = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad m_b = \frac{m_3 (m_1 + m_2)}{m_1 + m_2 + m_3},$$

$$m_c = \frac{m_4 (m_1 + m_2 + m_3)}{m_1 + m_2 + m_3 + m_4}, \quad \dots \quad (16.163a)$$

массы фиктивных частиц с координатами ρ_k ($k = 1, 2, \dots, N-1$).

При переходе от $3N-3$ относительных координат $\rho_{a\alpha}$, $\rho_{a\gamma}$, $\rho_{a\zeta}$, $\rho_{b\delta}$, $\rho_{b\eta}$, ... к $3N-6$ колебательным координатам и 3 вращательным координатам из кинетической энергии относительного движения выделяется кинетическая энергия чисто колебательного движения; остальные получающиеся члены соответствуют чисто вращательному движению и связи вращения и колебания и мы их рассматривать не

¹⁾ М. Е л ь я ш е в и ч, Вращательно-колебательная энергия многоатомных молекул, Труды ГОИ, т. 12, вып. 106, 1938.

²⁾ М. Е л ь я ш е в и ч, ЖЭТФ, 5, 232 (1936).

будем (см. монографию М. Ельяшевича и книгу Герцберга, цитированные на стр. 576 и 586). Чисто колебательное движение будет характеризоваться смещениями ядер из положений равновесия

$$\rho_{a\xi} - (\rho_{a\xi})_0, \rho_{a\eta} - (\rho_{a\eta})_0, \rho_{a\zeta} - (\rho_{a\zeta})_0, \rho_{b\xi} - (\rho_{b\xi})_0, \dots \quad (16.164)$$

в подвижной координатной системе, вращающейся вместе с молекулой. Здесь $(\rho_{a\xi})_0, (\rho_{a\eta})_0, (\rho_{a\zeta})_0, (\rho_{b\xi})_0, \dots$ — равновесные значения координат ядер, а индексы ξ, η, ζ относятся к составляющим по осям ξ, η, ζ подвижной системы, в то время как x, y, z в формулах (16.160) — (16.162) относились к составляющим по осям x, y, z неподвижной системы. $3N-3$ смещений (16.164) в подвижной системе не являются уже независимыми и связаны между собой тремя условиями равенства нулю колебательного момента количества движения¹⁾. Можно ввести $3N-6$ независимых функций этих смещений, которые и будут независимыми колебательными координатами. Основной член в кинетической энергии колебаний будет иметь вид:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} A_{ij} p_i p_j, \quad (16.165)$$

где p_i и p_j — импульсы, сопряжённые с $3N-6$ колебательными координатами, а A_{ij} — коэффициенты, зависящие от масс атомов и от связи между первоначальными смещениями и введёнными колебательными координатами. Коэффициенты A_{ij} будут, вообще говоря, при произвольной связи между колебательными координатами и исходными смещениями сами зависеть от колебательных координат. Однако, в частном случае линейной связи они будут постоянны. Таким образом, вводя колебательные координаты как линейные функции (с постоянными коэффициентами) смещений, мы получаем формулу (16.165) для кинетической энергии колебаний, совпадающую с формулой (16.100) для кинетической энергии малых колебаний. Естественные колебательные координаты, введённые в главе 3 и выражающиеся через разности смещений пар атомов линейным образом [см. (3.13) и (3.16), а также (3.31)] являются как раз координатами, приводящими кинетическую энергию к виду (16.165) с постоянными кинематическими коэффициентами A_{ij} . Они совпадают с изменениями расстояний и углов только при малых смещениях. Отождествление линейных естественных координат q и γ , определённых по формулам (3.16) и (3.19), с изменением расстояний и углов, справедливое при малых колебаниях, перестаёт быть законным при учёте ангармоничности. Потенциальная энергия, выраженная как квадратичная функция точных изменений расстояний и углов, будет

¹⁾ Равенство нулю колебательного момента количества движения, т. е. того момента количества движения, который возникает при изменении относительных координат ядер, выполняется лишь приближённо, для малых колебаний. Подробнее см. М. Е л я ш е в и ч, Вращательно-колебательная энергия многоатомных молекул (Труды ГОИ, том 12, вып. 106, 1938 г., стр. 53—54).

отличаться от потенциальной энергии малых колебаний в линейных естественных координатах членами порядка ангармонических членов. Поэтому при рассмотрении ангармоничности колебаний необходимо учитывать, применяются ли истинные изменения расстояний и углов или линейные естественные координаты, лишь приближённо равные этим изменениям. В первом случае потенциальная энергия разлагается по степеням истинных изменений расстояний и углов, но одновременно нужно принимать во внимание получающуюся зависимость коэффициентов A_{ij} в (16.165) от этих колебательных координат, как координат нелинейных. Во втором случае коэффициенты A_{ij}

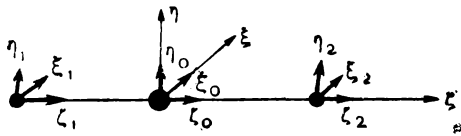


Рис. 163. Смещения атомов X, $Y^{(1)}$ и $Y^{(2)}$ из положений равновесия.

в (16.165) будут постоянны, но потенциальная энергия разлагается по степеням приближённых изменений расстояний и углов. Разумеется, конечный результат расчётов не должен зависеть от выбора колебательных координат, но при самом расчёте необходимо последовательным образом применять одну и ту же систему координат при рассмотрении как кинетической, так и потенциальной энергии. Удобнее пользоваться линейными естественными координатами, приводящими к кинетической энергии (16.165) с постоянными A_{ij} и нормальными координатами и выражающимися через них линейно, а для потенциальной энергии учитывать отличие подобных естественных координат от точных изменений расстояний и углов — истинных естественных координат.

В качестве примера мы рассмотрим введение колебательных координат для линейной симметричной молекулы XY_2 . Обозначим смещения атомов X, $Y^{(1)}$ и $Y^{(2)}$ из положений равновесия через ξ_0 , η_0 , ζ_0 , ξ_1 , η_1 , ζ_1 и ξ_2 , η_2 , ζ_2 (рис. 163). Вводим координаты Якоби

$$\left. \begin{aligned} \xi_a &= \xi_2 - \xi_1; & \xi_b &= \xi_0 - \frac{\xi_1 + \xi_2}{2}; \\ \eta_a &= \eta_2 - \eta_1; & \eta_b &= \eta_0 - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}; \\ \zeta_a &= \zeta_2 - \zeta_1; & \zeta_b &= \zeta_0 - \frac{\zeta_1 + \zeta_2}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (16.166)$$

Кинетическая энергия колебаний в этих координатах имеет вид

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_a (\dot{\xi}_a^2 + \dot{\eta}_a^2 + \dot{\zeta}_a^2) + \frac{1}{2} m_b (\dot{\xi}_b^2 + \dot{\eta}_b^2 + \dot{\zeta}_b^2) = \\ &= \frac{1}{2m_a} (p_{a\xi}^2 + p_{a\eta}^2 + p_{a\zeta}^2) + \frac{1}{2m_b} (p_{b\xi}^2 + p_{b\eta}^2 + p_{b\zeta}^2), \end{aligned} \quad (16.167)$$

где приведённые массы

$$m_a = \frac{m}{2}, \quad m_b = \frac{2mM}{M+2m} \quad (16.168)$$

выражаются через массу M атома X и массу m атома Y . В силу условия равенства нулю колебательного момента количества движения координаты $\xi_a = 0$ и $\eta_a = 0$ (т. е. $\xi_1 = \xi_2$ и $\eta_1 = \eta_2$) при коле-

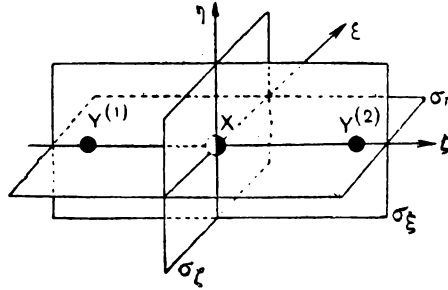


Рис. 164. Свойства симметрии координат Якоби.

бательном движении должны обращаться в нуль и кинетическая энергия колебаний сводится к выражению

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2} m_a \dot{\xi}_a^2 + \frac{1}{2} m_b (\dot{\xi}_b^2 + \dot{\eta}_b^2 + \dot{\zeta}_b^2) = \\
 &= \frac{1}{2m_a} p_{a\xi}^2 + \frac{1}{2m_b} (p_{b\xi}^2 + p_{b\eta}^2 + p_{b\zeta}^2). \tag{16.169}
 \end{aligned}$$

В самом деле, колебательный момент количества движения для малых колебаний имеет вид¹⁾

$$\Lambda = \sum_i m_i [(\rho_i)_0 \dot{\rho}_i], \tag{16.170}$$

где $(\rho_i)_0$ — равновесные значения векторов ρ_i . Мы имеем для составляющих вектора Λ условия:

$$\left. \begin{aligned}
 \Lambda_\xi &= m_a [(\rho_{a\eta})_0 \dot{\xi}_a - (\rho_{a\xi})_0 \dot{\eta}_a] + m_b [(\rho_{b\eta})_0 \dot{\xi}_b - (\rho_{b\xi})_0 \dot{\eta}_b] = 0, \\
 \Lambda_\eta &= m_a [(\rho_{a\xi})_0 \dot{\xi}_a - (\rho_{a\eta})_0 \dot{\xi}_a] + m_b [(\rho_{b\xi})_0 \dot{\xi}_b - (\rho_{b\eta})_0 \dot{\xi}_b] = 0, \\
 \Lambda_\zeta &= m_a [(\rho_{a\xi})_0 \dot{\eta}_a - (\rho_{a\eta})_0 \dot{\xi}_a] + m_b [(\rho_{b\xi})_0 \dot{\eta}_b - (\rho_{b\eta})_0 \dot{\xi}_b] = 0.
 \end{aligned} \right\} \tag{16.171}$$

Как видно из чертежа (рис. 163),

$$(\rho_{a\xi})_0 = (\rho_{a\eta})_0 = 0, \quad (\rho_{a\xi})_0 = 2s, \quad (\rho_{b\xi})_0 = (\rho_{b\eta})_0 = (\rho_{b\zeta})_0 = 0 \tag{16.172}$$

и, следовательно,

$$\left. \begin{aligned}
 \Lambda_\xi &= -2sm_a \dot{\eta}_a = 0, \\
 \Lambda_\eta &= 2sm_a \dot{\xi}_a = 0, \\
 \Lambda_\zeta &= 0.
 \end{aligned} \right\} \tag{16.173}$$

¹⁾ В координатах Якоби момент количества движения имеет тот же вид, что и в исходной системе.

откуда следует, что $\eta_a = \xi_a = 0$, а следовательно, и сами ξ_a и η_a равны нулю, следовательно, $\xi_1 = \xi_2$ и $\eta_1 = \eta_2$.

Координаты ζ_a , ξ_b , η_b и ζ_b обладают все различными свойствами симметрии и пропорциональны соответствующим нормальным координатам. Действительно, при отражении в плоскостях σ_ξ , σ_η , σ_ζ (рис. 164) меняют знак координаты ξ , η , ζ соответственно и, кроме того, при отражении в плоскости σ_ξ переставляются равновесные положения атомов $Y^{(1)}$ и $Y^{(2)}$. Поэтому координата ζ_a является полностью симметричной (при отражении в σ_ζ $\zeta_1 - \zeta_2$ переходит в $-\zeta_1 + \zeta_2$, а при последующей перестановке атомов обратно в $-\zeta_2 + \zeta_1 = \zeta_1 - \zeta_2$, при отражении в σ_ξ и σ_η также не меняется), а координаты ξ_b , η_b и ζ_b — антисимметричными относительно отражений σ_ξ , σ_η , σ_ζ соответственно. Мы имеем (учитывая, что $\xi_1 = \xi_2 = \xi$ и $\eta_1 = \eta_2 = \eta$):

$$\left. \begin{aligned} \zeta_a &= \zeta_2 - \zeta_1 = C_s Q_s; \\ \xi_b &= \xi_0 - \frac{\xi}{2} = C_\delta Q_{\delta I}; \\ \eta_b &= \eta_0 - \frac{\eta}{2} = C_\delta Q_{\delta II}; \\ \zeta_b &= \zeta_0 - \frac{\zeta_1 + \zeta_2}{2} = C_a Q_a, \end{aligned} \right\} \quad (16.174)$$

где Q_s и Q_a — нормальные координаты симметричного и антисимметричного колебаний, а $Q_{\delta I}$ и $Q_{\delta II}$ — вырожденные между собой нормальные координаты деформационного колебания.

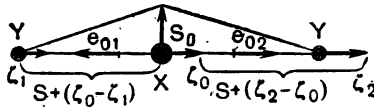


Рис. 165. Введение линейных естественных координат.

Установим теперь связь введённых координат с естественными координатами. Линейные естественные координаты, определяемые формулами (3.13) и (3.16), будут равны (см. рис. 165):

$$\left. \begin{aligned} q_1^{(l)} &= e_{01} (r_1 - r_0) = \zeta_0 - \zeta_1; \\ q_2^{(l)} &= e_{02} (r_2 - r_0) = \zeta_2 - \zeta_0; \end{aligned} \right\} \quad (16.175)$$

$$\gamma^{(l)} = \frac{(r_0 - r_1) f_{12}}{s} + \frac{(r_0 - r_2) f_{21}}{s} = -\frac{2\rho}{s}. \quad (16.176)$$

В последней формуле через ρ обозначено отклонение центрального атома X от прямой, соединяющей атомы $Y^{(1)}$ и $Y^{(2)}$, равное

$$\rho = \sqrt{\xi_b^2 + \eta_b^2} = C_\delta \sqrt{Q_{\delta I}^2 + Q_{\delta II}^2} = C_\delta Q_\delta \quad (16.177)$$

и через которое ξ_b и η_b выражаются по формулам

$$\xi_b = \rho \cos \varphi = C_\delta Q_\delta \cos \varphi, \quad \eta_b = \rho \sin \varphi = C_\delta Q_\delta \sin \varphi, \quad (16.178)$$

где φ — полярный угол, определяющий положение плоскости деформированной молекулы относительно оси ξ . Легко видеть, что

$$\left. \begin{aligned} \zeta_a &= q_1^{(l)} + q_2^{(l)}, \\ \zeta_b &= \frac{q_2^{(l)} - q_1^{(l)}}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (16.179)$$

Отсюда, между прочим, непосредственно вытекает симметричность координаты ζ_a и антисимметричность координаты ζ_b . Из (16.179) следует, что обратно

$$\left. \begin{aligned} q_1^{(l)} &= \frac{1}{2} C_s Q_s - C_a Q_a, \\ q_2^{(l)} &= \frac{1}{2} C_s Q_s + C_a Q_a. \end{aligned} \right\} \quad (16.180)$$

Из (16.176) и (16.177) следует, что

$$\gamma^{(l)} = -\frac{2C_\delta Q_\delta}{s}. \quad (16.181)$$

Координаты $q_1^{(l)}$, $q_2^{(l)}$ и $\gamma^{(l)}$, таким образом, линейно связаны с нормальными координатами, как и должно быть.

Перейдём теперь к истинным естественным координатам. Они будут отличаться от соответствующих линейных координат. Проще

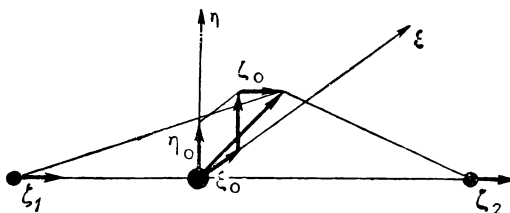


Рис. 166. Введение точных естественных координат.

всего определить вид q_1 и q_2 истинных изменений расстояний. Согласно рис. 166 получаем:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \sqrt{(s + \zeta_1 - \zeta_0)^2 + (\xi - \xi_0)^2 + (\eta - \eta_0)^2} - s = \\ &= \sqrt{(s + q_1^{(l)})^2 + \rho^2} - s, \\ q_2 &= \sqrt{(s + \zeta_0 - \zeta_2)^2 + (\xi_0 - \xi)^2 + (\eta_0 - \eta)^2} - s = \\ &= \sqrt{(s + q_2^{(l)})^2 + \rho^2} - s. \end{aligned} \right\} \quad (16.182)$$

Выражая это через нормальные координаты, получаем:

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= \sqrt{\left[s + \left(\frac{1}{2} C_s Q_s - C_a Q_a \right)^2 + C_s^2 Q_s^2 - s \right]} \\ q_2 &= \sqrt{\left[s + \left(\frac{1}{2} C_s Q_s + C_a Q_a \right)^2 + C_s^2 Q_s^2 - s \right]} \end{aligned} \right\} \quad (16.183)$$

Отсюда мы приближённо получаем, учитывая члены, квадратичные относительно нормальных координат,

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_1^{(0)} + \frac{1}{2s} C_s^2 Q_s^2 = \frac{1}{2} C_s Q_s - C_a Q_a + \frac{1}{2s} C_s^2 Q_s^2, \\ q_2 &= q_2^{(0)} + \frac{1}{2s} C_s^2 Q_s^2 = \frac{1}{2} C_s Q_s + C_a Q_a + \frac{1}{2s} C_s^2 Q_s^2. \end{aligned} \right\} \quad (16.184)$$

Эти выражения будут применены в дальнейшем при расчёте интенсивностей при резонансном расщеплении (см. гл. 23).

Вернёмся теперь к вопросу о виде кинетической энергии колебаний. Как уже указывалось выше, выражение (16.165) представляет собой основной член в кинетической энергии колебаний. Помимо него, однако, при разделении оператора кинетической энергии на колебательную и вращательную часть, получаются и дополнительные члены, которые по порядку величины будут сравнимы с ангармоническими членами в потенциальной энергии. Появление этих членов связано, во-первых, с наличием колебательного момента количества движения, который равен нулю только при малых колебаниях и, во-вторых, с тем, что задача является квантовомеханической и поэтому, помимо квадратичных членов, появляются и члены линейные относительно операторов импульса p_i . Порядок величины и тех и других членов может быть оценён, а для конкретных молекул они могут быть найдены в явном виде и входящие в них коэффициенты могут быть определены численно. При учёте влияния дополнительных членов по методу теории возмущений, исходя из решения невозмущённой задачи о гармонических колебаниях, колебательная энергия будет определяться попрежнему формулой (16.145), но с изменёнными коэффициентами, что следует учитывать при вычислении постоянных ангармоничности a и b . Подробное рассмотрение вида оператора колебательной энергии с оценкой порядка величины различных членов можно найти в монографии М. Ельяшевича¹⁾ и в статье Нильсена²⁾.

Резонансное расщепление

Как мы видели в предыдущем разделе, при учёте ангармоничности получается смещение колебательных уровней по сравнению с их положением в нулевом приближении гармонических колебаний, опре-

¹⁾ М. Ельяшевич, Вращательно-колебательная энергия многоатомных молекул (Труды ГОИ, т. 12, вып. 106, 1938 г.), ч. III, в особенности § 17.

²⁾ Н. Nielsen, Phys. Rev. 60, 794 (1941). Там же даны ссылки на работы, посвящённые ряду конкретных молекул.

деляемое величиной поправки к энергии во втором приближении $E_v^{(2)}$ (см. (16.144)). Изложенная теория, однако, применима только в том случае, когда энергия возмущения мала по сравнению с расстояниями между невозмущёнными уровнями.

Точнее говоря, матричный элемент энергии возмущения (см. (16.133)) по отношению к рассматриваемым расстояниям должен быть мал по сравнению с разностью невозмущённых собственных значений энергии

$$\left| (H')_{v''}^{v'} \right| = \left| \int u_{v''} H' u_{v'} dQ \right| \ll \left| E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)} \right|. \quad (16.185)$$

Здесь v' и v'' обозначают совокупности колебательных квантовых чисел рассматриваемых состояний, а dQ произведение дифференциалов нормальных координат $dQ_1, dQ_2 \dots$. Существенно, что матричный элемент $(H')_{v''}^{v'}$ отличен от нуля только, если собственные функции $u_{v'}$ и $u_{v''}$ обладают одинаковыми свойствами симметрии и поэтому, вообще, могут взаимодействовать только уровни одинаковой симметрии.

В самом деле, как H' , так и его матричный элемент должны быть инвариантны по отношению к любой операции симметрии. Отсюда вытекает, что произведение $u_{v'} u_{v''}$ должно быть также инвариантно, а это возможно лишь при одинаковых свойствах симметрии $u_{v'}$ и $u_{v''}$.

Условие (16.185) может не выполняться в том случае, если расстояние между рассматриваемыми невозмущёнными уровнями случайно оказывается малым, т. е. если имеет место случайное вырождение. Тогда задача может быть решена по методам теории возмущений для вырожденных систем. Она впервые была рассмотрена Ферми для молекулы CO_2 ¹⁾ и поэтому подобное случайное совпадение колебательных уровней, — резонанс соответствующих частот переходов на эти уровни — получил название резонанса Ферми.

Рассмотрим подробнее взаимодействие двух уровней v и v' , разность энергий которых равна $\Delta = E_v - E_{v'}$ и которые описываются волновыми функциями нулевого приближения $u_v^{(0)}$ и $u_{v'}^{(0)}$.

Обозначим через E^0 среднее значение энергии взаимодействующих уровней, а через x величину

$$x = \sqrt{\Delta^2 + 4 [(H')_{v'}^{v'}]^2}, \quad (16.186)$$

которая при $\Delta = 0$, т. е. при точном резонансе, совпадает с удвоенным матричным элементом энергии возмущения $2 (H')_{v'}^{v'}$. Квантовомеханическое решение задачи даёт, при пренебрежении взаимодействия со всеми другими уровнями, значение энергии

$$\left. \begin{aligned} E_v &= E^0 \pm \frac{x}{2} = E^0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4 [(H')_{v'}^{v'}]^2}, \\ E_{v'} &= E^0 \mp \frac{x}{2} = E^0 \mp \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + 4 [(H')_{v'}^{v'}]^2}, \end{aligned} \right\} \quad (16.187)$$

1) E. Fermi, ZS f. Phys. 71, 250 (1931).

и собственные функции

$$\left. \begin{aligned} u_v &= \frac{1}{\sqrt{2x}} [\sqrt{x + |\Delta|} u_v^{(0)} \pm \sqrt{x - |\Delta|} u_{v'}^{(0)}], \\ u_{v'} &= \frac{1}{\sqrt{2x}} [\sqrt{x - |\Delta|} u_v^{(0)} \mp \sqrt{x + |\Delta|} u_{v'}^{(0)}]. \end{aligned} \right\} \quad (16.188)$$

В формулах (16.187) берётся верхний или нижний знак, в зависимости от того, имеет ли место $\Delta > 0$ или $\Delta < 0$, (т. е. лежит ли выше уровень v или уровень v'), в формулах (16.188), в зависимости от того, одинаковы ли знаки Δ и $(H')_{v'}$ или различны.

Формулы (16.187) и (16.188) могут быть легко выведены путём рассмотрения взаимодействия только двух близких уровней v и v' при пренебрежении влиянием всех других уровней. Чтобы лучше уяснить связь этого метода с приближённым учётом ангармоничности согласно (16.144) и роль условия (16.185), мы рассмотрим задачу в более общем виде.

Пусть известны собственные функции $u_v^{(0)}, u_{v'}^{(0)}, u_{v''}^{(0)}, \dots$, соответствующие значениям энергии $E_v^{(0)}, E_{v'}^{(0)}, E_{v''}^{(0)}, \dots$ оператора H_0 . Мы имеем таким образом

$$H_0 u_v^{(0)} = E_v^{(0)} u_v^{(0)}; \quad H_0 u_{v'}^{(0)} = E_{v'}^{(0)} u_{v'}^{(0)}; \quad H_0 u_{v''}^{(0)} = E_{v''}^{(0)} u_{v''}^{(0)}; \dots \quad (16.189)$$

Требуется найти изменённые значения энергии и соответствующие собственные функции при учёте оператора взаимодействия H' , т. е. собственные значения и собственные функции оператора $H = H_0 + H'$.

Задача сводится к решению уравнения

$$Hu = (H_0 + H')u = Eu, \quad (16.190)$$

Для нахождения решения этого уравнения разлагаем функцию u по функциям невозмущённой задачи

$$u = \sum_i a_i u_{v_i}^{(0)} = a u_v^{(0)} + a' u_{v'}^{(0)} + a'' u_{v''}^{(0)} + \dots \quad (16.191)$$

Мы получаем уравнение

$$H(a u_v^{(0)} + a' u_{v'}^{(0)} + a'' u_{v''}^{(0)} + \dots) = E(a u_v^{(0)} + a' u_{v'}^{(0)} + a'' u_{v''}^{(0)} + \dots). \quad (16.192)$$

Умножая обе части этого уравнения на $u_v^{(0)}$ и интегрируя по всем нормальным координатам, затем умножая его на $u_{v'}^{(0)}$ и опять интегрируя и т. д., мы находим систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} a(H)_{vv}^{(0)} + a'(H)_{vv'}^{(0)} + a''(H)_{vv''}^{(0)} + \dots &= Ea; \\ a(H)_{v'v}^{(0)} + a'(H)_{v'v'}^{(0)} + a''(H)_{v'v''}^{(0)} + \dots &= Ea'; \\ a(H)_{v''v}^{(0)} + a'(H)_{v''v'}^{(0)} + a''(H)_{v''v''}^{(0)} + \dots &= Ea''; \\ \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (16.193)$$

для определения величин a, a', a'', \dots , т. е. коэффициентов разложения

(16.191) функции u . Условием разрешимости однородной системы уравнений (16.193) является равенство нулю определителя

$$\begin{vmatrix} (H)_{v''}^v - E & (H)_{v''}^{v'} & (H)_{v''}^{v''} \dots \\ (H)_{v'}^v & (H)_{v'}^{v'} - E & (H)_{v'}^{v''} \dots \\ (H)_{v''}^v & (H)_{v''}^{v'} & (H)_{v''}^{v''} - E \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0, \quad (16.194)$$

представляющего вековое уравнение, из которого находятся возможные значения энергии. Диагональные матричные элементы оператора энергии

$$(H)_{v''}^v = (H_0)_{v''}^v + (H')_{v''}^v = E_{v''}^{(0)} + E_{v''}' \quad (16.195)$$

дают значения энергии в первом приближении, без учёта взаимодействия уровней. Это взаимодействие определяется недиагональными матричными элементами

$$(H)_{v'}^v = (H_0)_{v'}^v + (H')_{v'}^v = (H')_{v'}^v, \quad (16.196)$$

т. е. матричными элементами энергии возмущения H' , взятыми по функциям взаимодействующих состояний. Для случая вещественных колебательных функций, который мы рассматриваем, $(H')_{v'}^v = (H')_{v'}^{v'}$. Математически задача решения векового уравнения (16.194) и однородной системы уравнений (16.193) совершенно подобна задаче решения векового уравнения для частот колебаний (5.17) и однородной системы уравнений (5.16), подробно рассмотренной в главе 8. При расстояниях между уровнями $\Delta_{v',v''} = (H)_{v'}^v - (H)_{v''}^v$, больших по сравнению с матричными элементами $(H')_{v'}^v$ [ср. (8.63)]

$$|(H')_{v'}^v| \ll |\Delta_{v',v''}|, \quad (16.197)$$

мы получаем, аналогично (8.65):

$$\left. \begin{aligned} E_{v'} &= (H)_{v'}^v + \frac{[(H')_{v'}^v]^2}{E_{v'} - E_{v''}}, \\ E_{v''} &= (H)_{v''}^v - \frac{[(H')_{v'}^v]^2}{E_{v'} - E_{v''}}. \end{aligned} \right\} \quad (16.198)$$

При учёте взаимодействия уровня v' со всеми уровнями v'' , для которых выполняется условие (16.197), мы находим

$$E_{v'} = (H)_{v'}^v + \sum_{v''} \frac{[(H')_{v'}^v]^2}{E_{v'} - E_{v''}}, \quad (16.199)$$

что с точностью до членов второго порядка малости даёт, полагая

$$H = H_0 + H' \approx H_0 + H^{(1)} + H^{(2)}, \quad (16.200)$$

результат

$$E_{v'} = (H_0)_{v'}^v + (H^{(1)})_{v'}^v + (H^{(2)})_{v'}^v + \sum_{v''} \frac{[(H^{(1)})_{v'}^v]^2}{E_{v'} - E_{v''}}. \quad (16.201)$$

Здесь $(H^{(1)})_{v'}^v$ представляет поправку к энергии первого порядка малости,

обращающуюся в нуль в силу свойства (16.141) матричных элементов¹⁾. Поправка к энергии второго порядка малости получается в виде

$$E_v^{(2)} = (H^{(2)})_{v'}^{v'} + \sum_{v''} \frac{[(H^{(1)})_{v''}^{v'}]^2}{E_{v'} - E_{v''}}, \quad (16.202)$$

т. е. мы вывели формулу (16.142). Мы видим, что условием применимости формулы второго приближения (16.202) является выполнение неравенства (16.197), практически совпадающего с неравенством (16.185)²⁾.

Для пар уровней, расстояния Δ между которыми не удовлетворяют условию (16.197), т. е. сравнимы с матричным элементом взаимодействия $(H')_{v'}^{v'}$, необходимо применять точный метод диагонализации матрицы

$$\begin{vmatrix} (H)_v^{v'} & (H')_{v'}^{v'} \\ (H')_{v'}^{v'} & (H)_{v'}^{v'} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_v^{(0)} + E_v^{(2)} & (H')_{v'}^{v'} \\ (H')_{v'}^{v'} & E_{v'}^{(0)} + E_{v'}^{(2)} \end{vmatrix}, \quad (16.203)$$

что даёт вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} E_v^{(0)} + E_v^{(2)} - E & (H')_{v'}^{v'} \\ (H')_{v'}^{v'} & E_{v'}^{(0)} + E_{v'}^{(2)} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (16.204)$$

решение которого будет

$$E = E^0 \pm \sqrt{\Delta^2 + 4[(H')_{v'}^{v'}]^2} = E^0 \pm \frac{1}{2} \kappa, \quad (16.205)$$

где

$$\Delta = (E_v^{(0)} + E_v^{(2)}) - (E_{v'}^{(0)} + E_{v'}^{(2)}) \quad (16.206)$$

и

$$E^0 = \frac{1}{2} [(E_v^{(0)} + E_v^{(2)}) + (E_{v'}^{(0)} + E_{v'}^{(2)})], \quad (16.207)$$

если диагональные элементы брать с точностью до членов второго порядка малости, согласно формуле (16.201), учитывающей взаимодействия со всеми далеко отстоящими уровнями. При $\Delta > 0$ знак плюс соответствует уровню v , а знак минус — уровню v' , при $\Delta < 0$ получается обратное сопоставление.

Диагонализации матрицы (16.203) соответствует переход от функций $u_v^{(0)}$ и $u_{v'}^{(0)}$ к функциям

$$u_v = au_v^{(0)} + a' u_{v'}^{(0)}, \quad (16.208)$$

коэффициенты которых определяются из системы уравнений

$$\left. \begin{aligned} a [(E_v^{(0)} + E_v^{(2)}) - E] + a' (H')_{v'}^{v'} &= 0 \\ a (H')_{v'}^{v'} + a' [(E_{v'}^{(0)} + E_{v'}^{(2)}) - E] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (16.209)$$

¹⁾ Этот результат был нами получен для дополнительных членов в потенциальной энергии. Для дополнительных членов в кинетической энергии, входящих в H' , получается тот же результат.

²⁾ При большом расстоянии между уровнями $(H)_{v''}^{v'}$ — $(H)_{v''}^{v''}$ можно заметить через $(H_0)_{v''}^{v'}$ — $(H_0)_{v''}^{v''}$ (при условии, что $(H')_{v''}^{v'}$ и $(H')_{v''}^{v''}$ одного порядка, которое для матричных элементов степеней координат и импульсов соблюдается).

путём подстановки значений энергии (16.205). При этом мы пренебрегаем изменением функций $u_v^{(0)}$ и $u_{v'}^{(0)}$ за счёт взаимодействия состояний v и v' с остальными состояниями и ограничиваемся двумя основными членами в разложении (16.191) с неизменными коэффициентами a и a' .

Для значения энергии $E = E^0 + \frac{1}{2} \kappa$ мы получаем из первого уравнения (16.209)

$$\frac{a'}{a} = \frac{E - (E_v^{(0)} + E_v^{(2)})}{(H')_v^{v'}} = \frac{E^0 - (E_v^{(0)} + E_v^{(2)}) + \frac{1}{2} \kappa}{(H')_v^{v'}} = \frac{\kappa - \Delta}{2(H')_v^{v'}} \quad (16.210)$$

и из второго уравнения

$$\frac{a'}{a} = \frac{(H')_v^{v'}}{E - (E_{v'}^{(0)} + E_{v'}^{(2)})} = \frac{(H')_v^{v'}}{E^0 - (E_{v'}^{(0)} + E_{v'}^{(2)}) + \frac{1}{2} \kappa} = \frac{2(H')_v^{v'}}{\kappa + \Delta} \quad (16.211)$$

откуда

$$\frac{a'^2}{a^2} = \frac{\kappa - \Delta}{\kappa + \Delta}$$

и, в силу условия нормировки $a^2 + a'^2 = 1$,

$$a = \sqrt{\frac{\kappa + \Delta}{2\kappa}}, \quad a' = \pm \sqrt{\frac{\kappa - \Delta}{2\kappa}}, \quad (16.212)$$

где знак a' совпадает со знаком $(H')_v^{v'}$.

Для значения энергии $E = E^0 - \frac{1}{2} \kappa$ аналогично находим:

$$a = \sqrt{\frac{\kappa - \Delta}{2\kappa}}, \quad a' = \mp \sqrt{\frac{\kappa + \Delta}{2\kappa}}, \quad (16.213)$$

где знак a' обратен знаку $(H')_v^{v'}$.

Учитывая, что при $\Delta > 0$ больший корень $E^0 + \frac{1}{2} \kappa$, а меньший корень $E^0 - \frac{1}{2} \kappa$, и что при $\Delta < 0$ получается обратное сопоставление, получаем окончательные выражения (16.187) и (16.188), приведённые выше.

Из приведённого вывода следует, в частности, что значения Δ и E^0 согласно (16.206) и (16.207) можно брать во втором приближении, т. е. исходя из формулы для энергии (16.145).

Формулы (16.187) при первоначально совпадающих уровнях дают расщепление κ , равное удвоенному матричному элементу $(H')_v^{v'}$. При $\Delta \neq 0$ расщепление будет больше, но само смещение за счёт взаимодействия будет убывать с его возрастанием, как показывает рис. 167. Разность ординат сплошной и пунктирной линий даёт величину этого смещения $\kappa - \Delta$. В правой части рис. 167 величина $\kappa - \Delta$, выраженная в процентах величины $2(H')_v^{v'}$, отложена как функция Δ , измеренного в единицах $2(H')_v^{v'}$. При $\Delta = 1$ смещение

составляет 41%, при $\Delta = 3$ смещение составляет 16%, и при $\Delta = 10$ — всего 5% максимального смещения.

Рассмотрим теперь подробнее пример резонансного расщепления уровней в молекуле CO_2 . Для этой молекулы имеет место приближённое совпадение частот ν_s полностью симметричных колебаний с первым обертоном ν_{2s} деформационного колебания, т. е. мы имеем

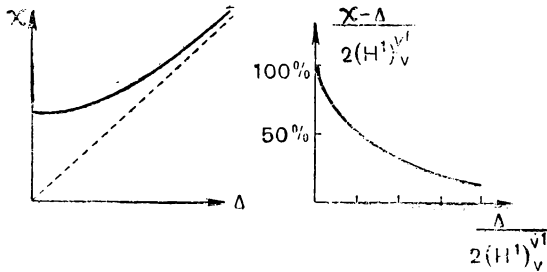


Рис. 167. Расщепление уровней вследствие взаимодействия.

резонанс уровней $\nu_s = 1$, $\nu_{2s} = 0$, $\nu_a = 0$ (1, 0, 0) и $\nu_s = 0$, $\nu_{2s} = 2$, $\nu_a = 0$ (0, 2, 0). Расщепление будет определяться матричным элементом энергии возмущения

$$P = (H')_{1,0,0}^{0,2,0} \quad (16.214)$$

Кубические члены в выражении для потенциальной энергии в данном случае имеют вид

$$a_{s2s} Q_s^3 + a_{s2s} Q_s Q_{2s}^2 + a_{sas} Q_s Q_a^2 \quad (16.215)$$

и легко видеть, что матричный элемент (16.214) будет равен, если ограничиться в H' кубическими членами¹⁾:

$$P = (H')_{1,0,0}^{0,2,0} = a_{s2s} (Q_s Q_{2s}^2)_{1,0,0}^{0,2,0} = a_{s2s} (Q_s)_1^0 (Q_{2s}^2)_0^2 \quad (16.216)$$

Беря матричные элементы из таблицы 108 и значения постоянных α согласно (16.14), мы получаем:

$$P = (H')_{1,0,0}^{0,2,0} = a_{s2s} \alpha_s \alpha_{2s}^2 \sqrt{2} = \frac{h^{3/2}}{16\pi^3 M^{3/2} \nu_s^{1/2} \nu_{2s}} a_{s2s} = C a_{s2s} \quad (16.217)$$

Расщепление x будет согласно (16.186) и (16.217) равно

$$x = \sqrt{\Delta^2 + 4P^2} = \sqrt{\Delta^2 + 4C^2 a_{s2s}^2} \quad (16.218)$$

¹⁾ Члены четвертой степени дают, как легко видеть, нуль.

где

$$\Delta = h(\nu_s - \nu_{2s}). \quad (16.219)$$

Таким образом, оно определяется одной только кубической постоянной α_{s3} . Эта постоянная может быть вычислена из известных значений x и Δ .

Аналогичные расщепления получаются в CO_2 для всех пар уровней $(\nu_s + 1, \nu_s, \nu_a)$, $(\nu_s, \nu_s + 2, \nu_a)$. Учёт этих расщеплений позволяет полностью объяснить колебательный спектр молекулы CO_2 .

Наблюдаются и другие типы резонансных расщеплений, зависящие от постоянных при членах четвёртой степени и квадратов кубических постоянных¹⁾.

Порядок величины расщеплений, обусловленных кубическими членами в потенциальной энергии, есть порядок $H^{(1)}$, а порядок расщеплений, обусловленных членами четвёртой степени, есть порядок $H^{(2)}$, т. е. порядок поправок $E^{(2)}$ к энергии, определяемых ангармоничностью (см. стр. 559). Поэтому резонансные расщепления, зависящие от $H^{(1)}$, могут значительно превышать обычные поправки второго приближения на ангармоничность. Для CO_2 резонансное расщепление составляет около 100 см^{-1} ($P = 50,4 \text{ см}^{-1}$) при частоте около 1300 см^{-1} , в то время, как постоянные x в формуле (16.145) порядка 10 см^{-1} .

Изложенная теория резонансного расщепления является чисто квантовомеханической. Можно указать на классическую аналогию между рассмотренным резонансом и параметрическим резонансом в нелинейной системе, например, в случае упругого маятника. Случай, соответствующий резонансу в CO_2 ($\nu_s \approx 2\nu_{2s}$), был по предложению акад. Л. И. Мандельштама, указавшего на эту аналогию, рассмотрен А. Виттом и Г. Гореликом²⁾. Они показали, что в упругом маятнике при нелинейной связи и отношении 2:1 частот вертикального и горизонтального колебаний возникает переход энергии с одной степени свободы на другую. Быстрота этого перехода, определяющая расщепление частот, существенным образом зависит от начальных условий. Однако классическая картина и в данном случае та же, как и при общем рассмотрении ангармоничности колебаний, может служить лишь весьма поучительной аналогией, но непригодна для расчётов свойств спектра. Квантовая механика принципиально не знает параметрического резонанса, так как уравнение Шрёдингера всегда линейно. С точки зрения классической аналогии в CO_2 осуществляется параметрический резонанс частот ν_s и ν_{2s} , благодаря нелинейности связи и условию $\nu_s \approx 2\nu_{2s}$. Здесь можно говорить о резонансе ν_{2s} с дробным тоном $\frac{1}{2}\nu_s$. С точки зрения квантовой механики здесь имеется обычный резонанс частот ν_s и ν_{2s} ,

¹⁾ См. Герцберг, Вращательные и колебательные спектры многоатомных молекул, разделы II, 5 и III, 3.

²⁾ А. Витт и Г. Горелик, ЖТФ 3, 294 (1933).

причём взаимодействие уровней возможно благодаря ангармоничности. Близость частот ν_8 и ν_{23} , как и всегда при обычном резонансе, приводит к расщеплению частот.

Заметим, в заключение, что с резонансным расщеплением указанного типа приходится встречаться часто: наряду с CO_2 характерны примеры молекул CS_2 , CCl_4 , диметилацетилена, разнообразные и многочисленные случаи молекул, содержащих группы CH_2 , CH_3 и т. д. В сущности говоря, по мере усложнения молекулы и увеличения числа её колебаний возможности резонансных расщеплений безгранично возрастают и практически они почти всегда имеют место в спектрах сложных молекул.
