

(6.28), характеры колебаний таковы:

$$\begin{array}{ll} \mathbf{E} (\text{соств., } \theta = 0, N_E = 4) & \chi_{\text{пол}}(\mathbf{E}) = 6, \\ \mathbf{C}_3 (\text{соств., } \theta = 2\pi/3, N_{C_3} = 1) & \chi_{\text{кот}}(\mathbf{C}_3) = 0, \\ \sigma_v (\text{несоств., } \theta = 0, N_{\sigma_v} = 2) & \chi_{\text{кол}}(\sigma_v) = 2. \end{array}$$

Таблица 6.2

C_{3v}	ϵ	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$\chi_{\text{кол}}$	6	0	$2 = 2A_1 \oplus 2E$

Далее из таблицы характеров (табл. 6.2) или по формуле (6.25) можно найти, что имеются две моды A_1 и две двукратно вырожденные моды E — всего четыре разные частоты для шести нормальных колебаний. (Обозначение $2C_3$ показывает, что в классе, содержащем C_3 , имеются два элемента. Обозначение E общепринято для двумерных представлений; см. приложение 1. Курсивное E не следует путать с прямым \mathbf{E} , символом единичного элемента.)

§ 6. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Классификация нормальных колебаний имеет прямое отношение к классической задаче о колебаниях, так как она дает нам возможность найти вид колебаний, руководствуясь только соображениями симметрии и не зная точного вида потенциала. Подробно мы рассмотрим этот вопрос в § 8. Здесь же и в § 7 мы остановимся на роли, которую классификация нормальных мод колебаний молекулы по симметрии играет при квантовомеханическом подходе.

Основное колебательное состояние обозначается набором квантовых чисел n_h , соответствующих числам квантов возбуждения для каждой моды. Как показано в § 3,

его можно записать в виде

$$\Psi(n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) = B \prod_k H_{n_k}(\mu_k Q_k) \exp\left(-\frac{1}{2} \mu_k^2 Q_k^2\right) = \\ = B \prod_k H_{n_k}(\mu_k Q_k) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{k'} \mu_{k'}^2 Q_{k'}^2\right), \quad (6.29)$$

где B — нормировочный множитель.

Поскольку нас интересует лишь собственная структура молекулы, мы исключили из волновой функции (6.29) шесть мод с нулевой частотой (соответствующих трансляциям и вращениям). Экспонента в выражении (6.29) инвариантна относительно преобразований симметрии группы \mathcal{G} , что можно показать, введя более подробное обозначение

$$\sum_k \mu_k^2 Q_k^2 = \hbar^{-1} \sum_k \omega_k Q_k^2 = \hbar^{-1} \sum_{\alpha} \sum_{p=1}^{m_{\alpha}} \omega_{\alpha p} \sum_{i=1}^{s_{\alpha}} Q_{\alpha p i}^2, \quad (6.30)$$

где α — индекс неприводимого представления группы \mathcal{G} , i — индекс строки этого представления и p — индекс для различия разных частот с одинаковым индексом α . В таком обозначении отражается то обстоятельство, что для каждой частоты $\omega_{\alpha p}$ имеется набор s_{α} координат, обозначаемый индексом i . Теперь покажем, что сумма $\sum_{i=1}^{s_{\alpha}} Q_{\alpha p i}^2$ инвариантна при всех α и p , и, следовательно, экспонента в формуле (6.29) тоже инвариант. Рассмотрим преобразование координаты $Q_{\alpha p i}$ под действием операции симметрии T :

$$Q'_{\alpha p i} = T Q_{\alpha p i} = \sum_j T_{ij}^{(\alpha)} Q_{\alpha p j}. \quad (6.31)$$

С учетом формулы (3.20) получаем

$$\sum_i (Q'_{\alpha p i})^2 = \sum_i \sum_{jk} T_{ij}^{(\alpha)} T_{ik}^{(\alpha)} Q_{\alpha p j} Q_{\alpha p k} = \sum_j Q_{\alpha p j}^2, \quad (6.32)$$

поскольку преобразование T является ортогональным (унитарным и действительным). Таким образом, экспонента в выражении для волновой функции (6.29) является инвариантом и симметрия функции Ψ определяется симметрией входящих в произведение полиномов Эрмита.

В основном состоянии молекулы все $n_h = 0$ и, поскольку $H_0(\mu_k Q_k)$ является константой, функция $\Psi(0, 0, \dots, 0)$ есть инвариант. Таким образом, для всех молекул основное состояние преобразуется по единичному представлению A_1 .

Низшие возбужденные состояния — это состояния, в которых возбуждена только одна мода и одним-единственным квантом. В обозначениях (6.30) это соответствует значениям $n_{\alpha_1 p_1} = 1$ и $n_{\alpha p} = 0$ при $\alpha p \neq \alpha_1 p_1$. Такие состояния называют фундаментальными. Симметрия такого состояния есть симметрия $H_1(\mu_{\alpha_1 p_1} Q_{\alpha_1 p_1 i})$, и, поскольку $H_1(x) \sim x$, она соответствует симметрии набора нормальных координат $Q_{\alpha_1 p_1 i}$ с фиксированными $\alpha_1 p_1$ и $i = 1, 2, \dots, s_\alpha$, преобразующихся по $T^{(\alpha)}$. Поэтому всего будет $3N - 6$ фундаментальных состояний, которые обозначаются в точности так же, как и нормальные моды, рассмотренные в § 5. Энергии фундаментальных состояний равны $\hbar\omega_{\alpha p}$, а степень их вырождения равна s_α .

Возбужденные состояния, в которых возбуждены две и более нормальные моды с разными частотами, называются «комбинационными» уровнями, а состояния, в которых возбуждена одна мода, но более чем одним квартом, называются «обертонными» уровнями. Например, простой комбинационный уровень, для которого $n_{\alpha_1 p_1} = 1, n_{\alpha_2 p_2} = 1$, а все другие $n_{\alpha p} = 0$, будет иметь волновую функцию с симметрией $H_1(\mu_{\alpha_1 p_1} Q_{\alpha_1 p_1 i}) H_1(\mu_{\alpha_2 p_2} Q_{\alpha_2 p_2 j})$, т. е. с симметрией произведения $Q_{\alpha_1 p_1 i} Q_{\alpha_2 p_2 j}$, принадлежащего прямому произведению представлений $T^{(\alpha_1)} \otimes T^{(\alpha_2)}$. Поэтому такие простые комбинационные уровни можно обозначить произведениями представлений, которые в общем случае не являются неприводимыми (пример «случайного вырождения»). В действительности, если учитывать ангармонические члены в выражении для потенциала без нарушения симметрии, то вырождение будет сниматься и получаемый набор состояний будет обычным образом соответствовать неприводимым компонентам прямого произведения представлений. Например, в случае молекулы NH_3 , если оба дублета E однократно возбуждены, представление прямого произведения $E \otimes E$ сводится к $E \oplus A_1 \oplus A_2$ и ангармонические члены будут приводить к расщеплению четырехкратно вырожденного уровня на дублет E и два синглета A_1 и A_2 .

Структура обертонаного уровня немного сложнее, так как состояния уже не преобразуются просто по представлениям прямого произведения. Так, если $Q_{\alpha p_1}$ и $Q_{\alpha p_2}$ — две вырожденные координаты дублета с энергией $\hbar\omega_{\alpha p}$, то для возбужденных состояний с энергией $2\hbar\omega_{\alpha p}$ мы можем образовать лишь три функции $H_2(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_1})$, $H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_2}) H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_1})$, $H_2(\mu_{\alpha p}, Q_{\alpha p_2})$, а не четыре. Дело в том, что произведения $H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_1}) H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_2})$ и $H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_2}) H_1(\mu_{\alpha p} Q_{\alpha p_1})$ идентичны. Таким образом, в общем случае обертоны, определяемые двукратным возбуждением нормальной моды с симметрией $T^{(\alpha)}$, не описываются просто произведением $T^{(\alpha)} \otimes T^{(\alpha)}$ представления $T^{(\alpha)}$ самого па себя, как можно было бы ожидать по аналогии с комбинационными уровнями. Останутся только функции, симметричные относительно пары индексов, приводя к так называемому «симметризованному произведению представлений», характер которого для элемента группы G_a равен

$$\chi_{\text{симм}}^{(\alpha \times \alpha)}(G_a) = \frac{1}{2} [\chi^{(\alpha)}(G_a)]^2 + \frac{1}{2} \chi^{(\alpha)}(G_a^2). \quad (6.33)$$

Эта формула есть частный случай более общей формулы рассматриваемой в т. 2 (приложение 3, § 1), но ее можно достаточно просто вывести следующим образом. Обозначим всевозможные независимые произведения функций индексами ii или jj ($i < j$), где i и j — индексы строк оператора $T^{(\alpha)}$. Для функции типа ii вклад в характер равен просто $[T_{ii}^{(\alpha)}(G_a)]^2$, а для функции типа ij он равен $[T_{ii}^{(\alpha)}(G_a) T_{jj}^{(\alpha)}(G_a) + T_{ji}^{(\alpha)}(G_a) T_{ii}^{(\alpha)}(G_a)]$, где второй из этих двух членов появляется в результате преобразования в функцию-произведение ji , идентичную функции ij . Поэтому характер симметризованного произведения равен сумме

$$\begin{aligned} \sum_i [T_{ii}^{(\alpha)}(G_a)]^2 + \sum_{i>j} (T_{ii}^{(\alpha)}(G_a) T_{jj}^{(\alpha)}(G_a) + T_{ji}^{(\alpha)}(G_a) T_{ii}^{(\alpha)}(G_a)) = \\ = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (T_{ii}^{(\alpha)}(G_a) T_{jj}^{(\alpha)}(G_a) + T_{ji}^{(\alpha)}(G_a) T_{ij}^{(\alpha)}(G_a)) = \\ = \frac{1}{2} [\chi^{(\alpha)}(G_a)]^2 + \frac{1}{2} \sum_i T_{ii}^{(\alpha)}(G_a^2) = \frac{1}{2} [\chi^{(\alpha)}(G_a)]^2 + \frac{1}{2} \chi^{(\alpha)}(G_a^2). \end{aligned}$$

Так, в примере молекулы NH_3 , характер симметризованного произведения $E \times E$ равен

$$\chi_{\text{симв}}^{(E \times E)} = \frac{\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ & 0 & 1 \end{array}}{= E \ominus A_1},$$

т. е. первый обертон фундаментальной частоты E будет состоять из синглета A_1 и дублета E .

Вращение молекулы также приведет к появлению дискретных уровней энергии. Для каждого колебательного уровня имеется полоса вращательных. Однако энергетическая шкала вращательного движения приблизительно в 10 раз меньше, чем для колебательного. Поэтому обычно эти два эффекта можно разделить, хотя, строго говоря, в этом случае требуется рассмотрение колебательно-вращательного взаимодействия (см. книгу Вильсона и др. в литературе). Вращательное движение мы далее рассматривать не будем.

§ 7. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛ

Квантовая система, вообще говоря, переходит, испуская излучение, из всех своих энергетических состояний в основное состояние. При обратном процессе она может поглощать падающее излучение, переходя из основного состояния в возбужденное. При подобном переходе из основного состояния с энергией E_0 в возбужденное с энергией E_1 по формуле Планка $E_1 - E_0 = \hbar\omega$ энергия поглощаемого излучения должна соответствовать разности $E_1 - E_0$, т. е. частота ω поглощаемого излучения определяется разностью энергии между уровнями системы. В молекулярной спектроскопии обычно записывают $\omega = 2\pi c\nu$, где c — скорость света, и вводят величину ν , обратную длине волны (волновое число), измеряемую в см^{-1} . Таким образом, чтобы получить энергию возбуждения в энергетических единицах, нужно умножить энергию в обратных сантиметрах на $\hbar c$.