

а для группы C_{3v}

$$\chi_{\text{симм}}^{(V \times V)} \rightarrow 2A_1 \oplus 2E.$$

Возвращаясь к примерам молекул воды и аммиака, рассмотренным в § 5, мы видим, что в обоих случаях в процессе комбинационного рассеяния будут возбуждаться все фундаментальные частоты. Вследствие простоты групп симметрии мы не находим в этих примерах запрещенных переходов. При более высокой симметрии такие запрещенные переходы появляются (задача 6.3).

Отметим, что комбинационный оператор является четным, тогда как оператор дипольного момента — нечетным. Поэтому для молекул, имеющих центр инверсии, линии, появляющиеся в инфракрасном спектре, будут отсутствовать в спектре комбинационного рассеяния, и наоборот.

§ 8. КАРТИНА СМЕЩЕНИЙ И ЧАСТОТЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Нам удалось, исходя лишь из симметрии молекулы, установить ряд свойств энергетических уровней и внутримолекулярных переходов. Чтобы найти классические частоты ω , и, следовательно, энергию возбуждения фундаментальных уровней $\hbar\omega_k$, разумеется, необходимо знать точный вид потенциала. В данном параграфе мы изложим метод расчета частот в том случае, когда функция потенциальной энергии известна. На практике, однако, обычно решают обратную задачу: экспериментально измерив частоты, отыскивают форму потенциала взаимодействия атомов в молекуле. Мы получим также картину смещений при нормальных колебаниях — шаг, который поможет нам наглядно представить движение атомов. Эти расчеты просто осуществить, если каждая рассматриваемая мода соответствует представлению $T^{(\alpha)}$, встречающемуся только один раз. Мы не будем рассматривать тонкости более общего случая, когда представление $T^{(\alpha)}$ появляется более одного раза.

Если в разложении (6.24) каждое из представлений $T^{(\alpha)}$ появляется лишь однажды ($m_\alpha = 1$), то смещение для отдельной нормальной моды можно получить, используя проекционный оператор $P_{ij}^{(\alpha)}$, даваемый формулой (4.52).

Если \mathbf{q} — произвольное смещение, то без учета нормировки при всяком фиксированном j вектор

$$\mathbf{u}_i^{(\alpha)} = \mathbf{P}_{ij}^{(\alpha)} \mathbf{q} \quad (6.34)$$

есть вектор нормального смещения, соответствующий i -й строке представления $\mathbf{T}^{(\alpha)}$. Этот результат опять не требует знания других свойств потенциала, кроме его симметрии. Чтобы найти частоту, естественно, нужно знать потенциал; ее находят по формулам (6.22) и (6.20):

$$\omega_{\alpha}^2 = \frac{(\mathbf{u}_i^{(\alpha)}, \mathbf{D} \mathbf{u}_i^{(\alpha)})}{(\mathbf{u}_i^{(\alpha)}, \mathbf{u}_i^{(\alpha)})} = \frac{2V(\mathbf{u}_i^{(\alpha)})}{(\mathbf{u}_i^{(\alpha)}, \mathbf{u}_i^{(\alpha)})}. \quad (6.35)$$

Таким образом, для определения частоты достаточно вычислить потенциальную энергию при нормальных смещениях $\mathbf{u}_i^{(\alpha)}$. Отметим, что вследствие инвариантности оператора \mathbf{D} частота ω_{α} не будет зависеть от индекса строки i , в чем обнаруживается ожидаемое s_{α} -кратное вырождение. В действительности при вычислении частоты достаточно исследовать намного более простой проекционный оператор $\mathbf{P}_{ij}^{(\alpha)}$ [формула (4.51)], в который входят лишь характеристы представлений группы, а не более сложный оператор $\mathbf{P}_{ij}^{(\alpha)}$, включающий элементы матрицы представления.

В § 5 мы установили, что у молекулы воды, показанной на рис. 6.1, имеются две нормальные моды A_1 и одна

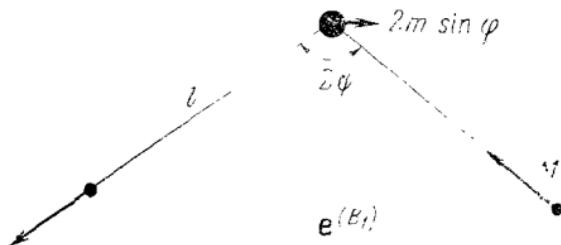


Рис. 6.3.

B_1 . Моду B_1 легко найти методом проектирования. В обозначениях § 5 проектированием на e_{1x} , e_{1y} и e_{3x} непосредственно находим, что три смещения

$$e_{3x}, e_{1x} + e_{2x} \text{ и } e_{1y} - e_{2y}$$

относятся к типу B_1 . Нормальная мода должна быть их линейной комбинацией, не содержащей трансляций и вращений; ею является смещение, показанное на рис. 6.3,

а именно

$$\sin \varphi \{2m^{1/2}e_{3x} - M^{1/2}(e_{1x} + e_{2x})\} = M^{1/2} \cos \varphi (e_{1y} - e_{2y}). \quad (6.36)$$

Для двух колебаний A_1 более сложный расчет приводит к линейной комбинации смещений, показанных на рис. 6.4,— величина каждого смещения зависит от детальной формы потенциала.

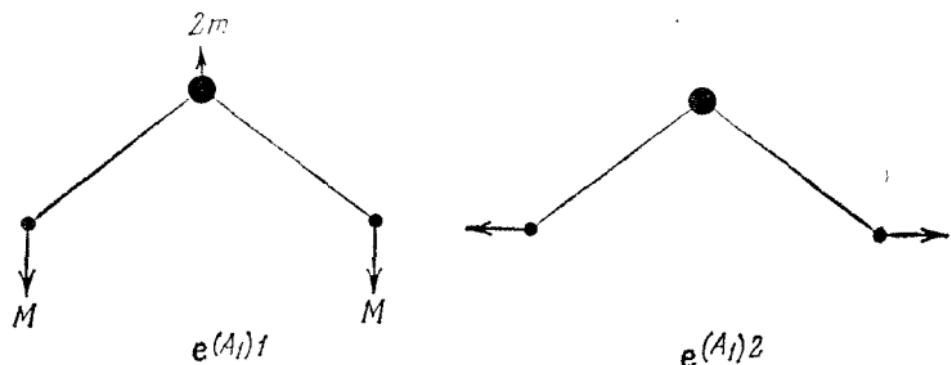


Рис. 6.4.

Другой пример расчета величин смещений можно найти в задаче 6.1 (ее решение имеется в приложении к т. 2).

ЛИТЕРАТУРА

Для дальнейшего ознакомления с теорией молекулярных колебаний рекомендуем книгу

Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, McGraw-Hill, New York, 1955. [Имеется перевод: Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул.— М.: ИЛ, 1960.]

Подробнее вопросы спектроскопии рассматриваются в работах

Herzberg G., Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, Princeton, 1945. [Имеется перевод: Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул.— М.: ИЛ, 1949.]

Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, III, Van Nostrand, Princeton, 1966. [Имеется перевод: Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул.— М.: Мир, 1969.]

Birman J. L., Theory of Space Groups and Infra-Red and Raman Lattice Processes in Insulating Crystals.— В кн.: Handbuch der Physik, XXV (2b); Light and Matter.— В кн.: Handbuch der Physik, B. XXV (1b).