

## МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

## § 100. Классификация молекулярных колебаний

В применении к многоатомным молекулам теория групп прежде всего решает вопрос о классификации их электронных термов, т. е. уровней энергии при заданном расположении ядер. Они классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии, которой обладает рассматриваемая конфигурация ядер. При этом, однако, надо подчеркнуть очевидный факт, что получаемая таким образом классификация относится именно к данному определенному расположению ядер, так как при их смещении симметрия конфигурации, вообще говоря, нарушается. Обычно речь идет о расположении, соответствующем положению равновесия ядер. В этом случае классификация продолжает иметь известный смысл и при малых колебаниях ядер, но, конечно, теряет смысл, если колебания нельзя рассматривать как малые.

В двухатомной молекуле мы не сталкивались с таким вопросом, так как ее аксиальная симметрия сохраняется, разумеется, при любом перемещении ядер. Аналогичное положение имеет место и для трехатомных молекул. Три ядра всегда находятся в одной плоскости, являющейся плоскостью симметрии молекулы. Поэтому классификация электронных термов трехатомной молекулы по отношению к этой плоскости (симметрия или антисимметрия волновых функций по отношению к отражению в плоскости) возможна всегда.

Для нормальных электронных термов многоатомных молекул имеет место эмпирическое правило, согласно которому у подавляющего большинства молекул волновая функция нормального электронного состояния обладает полной симметрией (для двухатомных молекул это правило уже упоминалось в § 78). Другими словами, она инвариантна по отношению ко всем элементам группы симметрии молекулы, т. е. относится к единичному неприводимому представлению группы.

Применение методов теории групп особенно существенно при исследовании молекулярных колебаний (*E. Wigner, 1930*). Квантовомеханическому изучению этого вопроса необходимо предпослать чисто классическое рассмотрение колебаний молекулы, как системы из некоторого числа взаимодействующих частиц (ядер).

Как известно из механики (см. I, § 23, 24), система из  $N$  частиц (не расположенных на одной прямой) обладает  $3N - 6$  колебательными степенями свободы; из общего числа  $3N$  степеней свободы три соответствуют поступательному и три — вращательному движению системы как целого<sup>1)</sup>. Энергия системы частиц, совершающих малые колебания, может быть записана следующим образом:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i, k} m_{ik} \dot{u}_i \dot{u}_k + \frac{1}{2} \sum_{ik} k_{ik} u_i u_k, \quad (100,1)$$

где  $m_{ik}$ ,  $k_{ik}$  — постоянные коэффициенты, а  $u_i$  — компоненты векторов смещения частиц от их положения равновесия (индексы  $i$ ,  $k$  нумеруют как компоненты вектора, так и номера частиц). Соответствующим линейным преобразованием величин  $u_i$  можно исключить из (100,1) координаты, соответствующие поступательному движению и вращению системы, а колебательные координаты выбрать таким образом, чтобы обе квадратичные формы в (100,1) превратились в суммы квадратов. Нормируя эти координаты так, чтобы обратить все коэффициенты в выражении кинетической энергии в единицу, получим колебательную энергию в виде

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} \dot{Q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2. \quad (100,2)$$

Колебательные координаты  $Q_{\alpha i}$  называются *нормальными*;  $\omega_{\alpha}$  — частоты соответствующих им независимых колебаний. Может оказаться, что нескольким нормальным координатам соответствует одна и та же частота (о ней говорят тогда, как о *кратной*); индекс  $\alpha$  у нормальной координаты соответствует номеру частоты, а индекс  $i = 1, 2, \dots, f_{\alpha}$  нумерует координаты, относящиеся к одной и той же частоте ( $f_{\alpha}$  — кратность частоты).

Выражение (100,2) для энергии молекулы должно быть инвариантным по отношению к преобразованиям симметрии. Это значит, что при всяком преобразовании, относящемся к точечной группе симметрии молекулы, нормальные координаты  $Q_{\alpha i}$ ,  $i = 1, 2, \dots, f_{\alpha}$  (с каждым данным  $\alpha$ ) преобразуются линейно друг через друга, причем так, что сумма квадратов  $\sum_i Q_{\alpha i}^2$  остается неизменной. Другими словами, нормальные координаты, относящиеся к каждой данной собственной частоте колебаний молекулы, осуществляют некоторое неприводимое представление ее группы симметрии; кратность частоты определяет размерность представ-

<sup>1)</sup> Если все частицы расположены по одной прямой, то число колебательных степеней свободы есть  $3N - 5$  (вращению соответствует в этом случае всего две координаты, так как говорить о вращении линейной молекулы вокруг своей оси не имеет смысла).

ления. Неприводимость следует из тех же соображений, которые были высказаны в § 96 по поводу решений уравнения Шредингера. Совпадение частот, соответствующих двум различным неприводимым представлениям, было бы невероятной случайностью. При этом снова должна быть сделана оговорка: поскольку физические нормальные координаты являются по самому своему существу вещественными величинами, то два комплексно сопряженных представления соответствуют одной собственной частоте вдвое большей кратности.

Эти соображения дают возможность произвести классификацию собственных колебаний молекулы без того, чтобы решать сложную задачу о конкретном определении ее нормальных координат. Для этого надо сначала найти (описанным ниже способом) представление, осуществляемое сразу всеми колебательными координатами (мы будем говорить о нем, как о *полном колебательном представлении*); это представление приводимо, и разлагая его на неприводимые части, мы тем самым определим кратность собственных частот и свойства симметрии соответствующих колебаний. При этом может оказаться, что одно и то же неприводимое представление входит в полное представление несколько раз; это означает, что имеется несколько различных частот одинаковой кратности с колебаниями одинаковой симметрии.

Для нахождения полного колебательного представления исходим из того, что характеры представления инвариантны относительно линейного преобразования функций базиса. Поэтому для их вычисления можно воспользоваться в качестве функций базиса не нормальными координатами, а просто компонентами  $u_i$  векторов смещения ядер от их положений равновесия.

Прежде всего очевидно, что при вычислении характера некоторого элемента  $G$  точечной группы надо рассматривать только те ядра, которые (точнее — положения равновесия которых) остаются на месте при данном преобразовании симметрии. Действительно, если при рассматриваемом повороте или отражении  $G$  ядро  $1$  перемещается в новое положение, где до этого находилось другое такое же ядро  $2$ , то это значит, что при операции  $G$  смещение ядра  $1$  преобразуется через смещение ядра  $2$ . Другими словами, в соответствующих этому ядру (т. е. его смещению  $u_i$ ) строках матрицы  $G_{i\bar{k}}$  во всяком случае не будет диагональных элементов. Компоненты же вектора смещения ядра, положение равновесия которого не затрагивается операцией  $G$ , преобразуются только друг через друга, так что их можно рассматривать независимо от векторов смещения остальных ядер.

Рассмотрим сначала поворот  $C$  ( $\varphi$ ) на угол  $\varphi$  вокруг некоторой оси симметрии. Пусть  $u_x, u_y, u_z$  — компоненты вектора смещения некоторого ядра, положение равновесия которого находится

на самой оси и потому не затрагивается поворотом. При повороте эти компоненты преобразуются, как и компоненты всякого обычного (полярного) вектора, по формулам (ось  $z$  совпадает с осью симметрии)

$$\begin{aligned}u'_x &= u_x \cos \varphi + u_y \sin \varphi, \\u'_y &= -u_x \sin \varphi + u_y \cos \varphi, \\u'_z &= u_z.\end{aligned}$$

Характер, т. е. сумма диагональных членов матрицы преобразования, равен  $1 + 2 \cos \varphi$ . Если всего на данной оси расположено  $N_C$  ядер, то суммарный характер равен

$$N_C (1 + 2 \cos \varphi). \quad (100,3)$$

Однако этот характер отвечает преобразованию всех  $3N$  смещений  $u_i$ ; поэтому надо отделить часть, соответствующую преобразованиям поступательного перемещения и поворота (малого) молекулы в целом. Поступательное перемещение определяется вектором смещения  $\mathbf{U}$  центра инерции молекулы; соответствующая часть характера, следовательно, равна  $1 + 2 \cos \varphi$ . Поворот же молекулы как целого определяется вектором  $\delta\Omega$  угла поворота <sup>1)</sup>. Вектор  $\delta\Omega$  есть аксиальный вектор; но по отношению к поворотам системы координат аксиальный вектор ведет себя так же, как и полярный вектор. Поэтому вектору  $\delta\Omega$  тоже соответствует характер, равный  $1 + 2 \cos \varphi$ . Всего, следовательно, мы должны вычесть из (100,3) величину  $2(1 + 2 \cos \varphi)$ . Таким образом, окончательно находим характер  $\chi(C)$  поворота  $C(\varphi)$  в полном колебательном представлении:

$$\chi(C) = (N_C - 2)(1 + 2 \cos \varphi). \quad (100,4)$$

Характер единичного элемента  $E$  равен, очевидно, просто полному числу колебательных степеней свободы:  $\chi(E) = 3N - 6$  (что получается и из (100,4) при  $N_C = N$ ,  $\varphi = 0$ ).

Аналогичным образом вычисляем характер зеркально-поворотного преобразования  $S(\varphi)$  (поворот на угол  $\varphi$  вокруг оси  $z$  и отражение в плоскости  $xy$ ). При этом преобразовании вектор преобразуется согласно формулам

$$\begin{aligned}u'_x &= u_x \cos \varphi + u_y \sin \varphi, \\u'_y &= -u_x \sin \varphi + u_y \cos \varphi, \\u'_z &= -u_z,\end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Как известно, угол малого поворота можно рассматривать как вектор  $\delta\Omega$ , по абсолютной величине равный углу поворота и направленный вдоль оси поворота в направлении, определяемом по правилу винта. Определенный таким образом вектор  $\delta\Omega$  является, очевидно, аксиальным.

чему соответствует характер, равный  $(-1 + 2 \cos \varphi)$ . Поэтому характер представления, осуществляемого всеми  $3N$  смещениями  $u_i$ , равен

$$N_S (-1 + 2 \cos \varphi), \quad (100,5)$$

где  $N_S$  — число ядер, не затрагиваемых операцией  $S(\varphi)$  (это число, очевидно, может быть либо нулем, либо единицей). Вектору  $L$  смещения центра инерции соответствует характер  $(-1 + 2 \cos \varphi)$ . Что же касается вектора  $\delta\Omega$ , то, будучи аксиальным вектором, он не меняется при инверсии системы координат; с другой стороны, зеркально-поворотное преобразование  $S(\varphi)$  можно представить в виде

$$S(\varphi) = C(\varphi) \sigma_h = C(\varphi) C_2 I = C(\pi + \varphi) I,$$

т. е. как поворот на угол  $\pi + \varphi$  вместе с последующей инверсией. Поэтому характер преобразования  $S(\varphi)$ , примененного к вектору  $\delta\Omega$ , равен характеру преобразования  $C(\pi + \varphi)$ , примененному к обычному вектору, т. е. равен  $1 + 2 \cos(\pi + \varphi) = 1 - 2 \cos \varphi$ . Сумма  $(-1 + 2 \cos \varphi) + (1 - 2 \cos \varphi) = 0$ , так что мы приходим к результату, что выражение (100,5) непосредственно равно искомому характеру  $\chi(S)$  зеркально-поворотного преобразования  $S(\varphi)$  в полном колебательном представлении:

$$\chi(S) = N_S (-1 + 2 \cos \varphi). \quad (100,6)$$

В частности, характер отражения в плоскости ( $\varphi = 0$ ) равен  $\chi(\sigma) = N_\sigma$ , а характер инверсии ( $\varphi = \pi$ ) равен  $\chi(I) = -3N_I$ .

После того как определены характеры  $\chi$  полного колебательного представления, остается только разложить его на неприводимые представления, что осуществляется по формуле (94,16) с помощью таблиц характеров, приведенных в § 95 (см. задачи к этому параграфу).

Для классификации колебаний линейной молекулы нет необходимости прибегать к теории групп. Полное число колебательных степеней свободы равно  $3N - 5$ . Среди колебаний надо различать такие, при которых атомы остаются на одной прямой, и такие, при которых это не выполняется<sup>1)</sup>. Число степеней свободы при движении  $N$  частиц вдоль прямой равно  $N$ ; из них одна соответствует поступательному перемещению молекулы как целого. Поэтому число нормальных координат колебаний, оставляющих атомы на прямой, равно  $N - 1$ ; им соответствуют, вообще говоря,  $N - 1$  различных собственных частот. Остальные  $(3N - 5) - (N - 1) = 2N - 4$  нормальных координат относятся к

<sup>1)</sup> Если молекула симметрична относительно своей середины, то появляется еще одна дополнительная характеристика колебаний, по поводу которой см. задачу 10 к этому параграфу.

колебаниям, нарушающим прямолинейность молекулы; им соответствуют  $N - 2$  различные двукратные частоты (каждой частоте отвечают две нормальные координаты, соответствующие одинаковым колебаниям в двух взаимно перпендикулярных плоскостях)<sup>1)</sup>.

**Задачи**

1. Произвести классификацию нормальных колебаний молекулы  $\text{NH}_3$  (правильная пирамида с атомом N в вершине и атомами H в углах основания — рис. 41.)

Решение. Точечная группа симметрии молекулы —  $C_{3v}$ . Повороты вокруг оси третьего порядка оставляют на месте только один атом (N), а отражения в плоскостях — по два атома (N и один из H). По формулам (100,4), (100,6) находим характеры полного колебательного представления:

$$\frac{E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v}{6 \quad 0 \quad 2}.$$

Разлагая это представление на неприводимые части, найдем, что в нем содержится дважды представление  $A_1$  и дважды  $E$ . Таким образом, имеются две простые частоты, соответствующие колебаниям типа  $A_1$ , сохраняющим полную симметрию молекулы (так называемые полно-симметричные колебания),

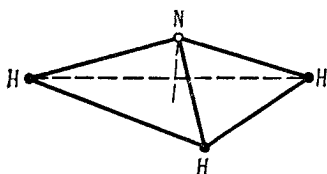


Рис. 41

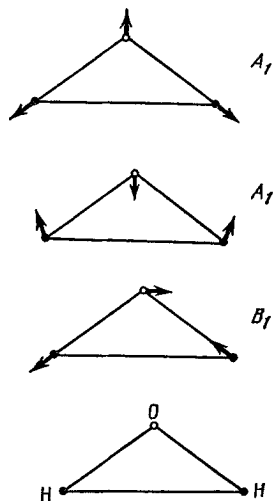


Рис. 42

и две двукратные частоты, соответствующие нормальным координатам, преобразующимся друг через друга по представлению  $E$ .

2. То же для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 42).

Решение. Группа симметрии —  $C_{2v}$ . Преобразование  $C_2$  оставляет на месте атом O, преобразование  $\sigma_v$  (отражение в плоскости молекулы) — все три атома, а отражение  $\sigma'_v$  — только атом O. Характеры полного колебательного представления будут равны

$$\frac{E \quad C_2 \quad \sigma_v \quad \sigma'_v}{3 \quad 1 \quad 3 \quad 1}.$$

Это представление разбивается на неприводимые представления:  $2A_1, 1B_1$ , т. е. имеются два полно-симметричных колебания и одно с симметрией, определяемой представлением  $B_1$ ; все частоты — простые (на рис. 42 изображены соответствующие нормальные колебания).

<sup>1)</sup> Пользуясь обозначениями неприводимых представлений группы  $C_{\infty v}$  (§ 98), можно сказать, что имеется  $N - 1$  колебаний типа  $A_1$  и  $N - 2$  колебаний типа  $E_1$ .

3. То же для молекулы  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (рис. 43, а).

Решение. Группа симметрии молекулы —  $C_{3v}$ . Тем же способом находим, что имеются три полно-симметричных колебания  $A_1$  и три двукратных колебания типа  $E$ .

4. То же для молекулы  $\text{CH}_4$  (атом С в центре, а атомы Н — в вершинах тетраэдра; рис. 43, б).

Решение. Симметрия молекулы —  $T_d$ . Колебания  $1A_1, 1E, 2F_2$ .

5. То же для молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$  (рис. 43, в).

Решение. Симметрия молекулы —  $D_{6h}$ . Колебания:  $2A_{1g}, 1A_{2g}, 1A_{2u}, 1B_{1g}, 1B_{1u}, 1B_{2g}, 3B_{2u}, 1E_{1g}, 3E_{1u}, 4E_{2g}, 2E_{2u}$ .

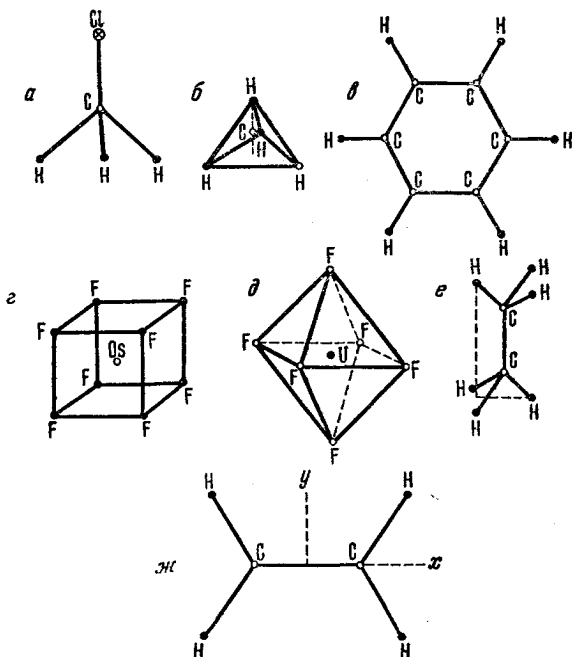


Рис. 43

6. То же для молекулы  $\text{OsF}_8$  (атом Os — в центре, атомы F — в вершинах куба, рис. 43, з).

Решение. Симметрия молекулы —  $O_h$ . Колебания:

$$1A_{1g}, 1A_{2u}, 1E_g, 1E_u, 2F_{1u}, 2F_{2g}, 2F_{2u}.$$

7. То же для молекулы  $\text{UF}_6$  (атом U — в центре, атомы F — в вершинах октаэдра, рис. 43, д).

Решение. Симметрия молекулы —  $O_h$ . Колебания:

$$1A_{1g}, 1E_g, 2F_{1u}, 1F_{2g}, 1F_{2u}.$$

8. То же для молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  (рис. 43, е).

Решение. Симметрия молекулы —  $D_{3d}$ . Колебания:

$$3A_{1g}, 1A_{1u}, 2A_{2u}, 3E_g, 3E_u.$$

9. То же для молекулы  $C_2H_4$  (рис. 43, ж; все атомы в одной плоскости). Решение. Симметрия молекулы —  $D_{2h}$ . Колебания:

$$3 A_{1g}, 1 A_{1u}, 2 B_{1g}, 1 B_{1u}, 2 B_{2u}, 1 B_{2g}, 2 B_{2u}$$

(оси координат выбраны, как указано на рисунке).

10. То же для линейной молекулы из  $N$  атомов, симметричной относительно своей середины.

Решение. К рассмотренной в тексте классификации колебаний линейной молекулы присоединяется классификация по поведению относительно инверсии в центре. Надо различать случаи, когда  $N$  четно или нечетно.

Если  $N$  четно ( $N = 2p$ ), то в середине молекулы нет атома. Давая  $p$  атомам одной из половин молекулы независимые смещения вдоль прямой, а  $p$  остальным атомам — равные и противоположные смещения, найдем, что  $p$  из колебаний, оставляющих атомы на прямой, симметричны относительно центра, а остальные  $(2p - 1) - p = p - 1$  колебаний этого типа антисимметричны относительно центра. Далее,  $p$  атомов имеет  $2p$  степеней свободы для движений, при которых атомы не удерживаются на прямой. Давая симметрично расположенным атомам равные и противоположные смещения, мы получили бы  $2p$  симметричных колебаний; из этого числа надо, однако, вычесть две соответствующие вращению молекулы. Таким образом, имеется  $p - 1$  двукратных частот колебаний, выводящих атомы с прямой и симметричных относительно центра, и столько же  $((2p - 2) - (p - 1) = p - 1)$  — антисимметричных. Пользуясь обозначениями неприводимых представлений группы  $D_{\infty h}$  (см. конец § 98), можно сказать, что имеется  $p$  колебаний типа  $A_{1g}$  и по  $(p - 1)$  колебаний типов  $A_{1u}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{1u}$ .

Если  $N$  нечетно ( $N = 2p + 1$ ), то аналогичные рассуждения показывают, что имеется по  $p$  колебаний типов:  $A_{1g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $E_{1u}$  и  $(p - 1)$  колебаний типа  $E_{1g}$ .

## § 101. Колебательные уровни энергии

При квантовомеханическом рассмотрении колебательная энергия молекулы определяется собственными значениями гамильтониана

$$\hat{H}^{(v)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{f_{\alpha}} (\hat{P}_{\alpha i}^2 + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha i}^2), \quad (101,1)$$

где  $\hat{P}_{\alpha i} = -i\hbar \partial / \partial Q_{\alpha i}$  — операторы импульсов, соответствующих нормальным координатам  $Q_{\alpha i}$ . Поскольку этот гамильтониан распадается на сумму независимых слагаемых (выражение в скобках), то уровни энергии представляются суммами

$$E^{(v)} = \hbar \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \sum_i \left( v_{\alpha i} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \left( v_{\alpha} + \frac{f_{\alpha}}{2} \right), \quad (101,2)$$

где  $v_{\alpha} \equiv \sum_i v_{\alpha i}$ , а  $f_{\alpha}$  — кратность частоты  $\omega_{\alpha}$ . Волновые же функции представляются произведениями соответствующих волновых функций линейных гармонических осцилляторов

$$\psi = \prod_{\alpha} \psi_{\alpha}, \quad (101,3)$$