

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 вращения 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

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

где

$$\Psi_{\alpha} = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} c_{\alpha}^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2\right) \prod_i H_{v_{\alpha i}}(c_{\alpha} Q_{\alpha i}); \quad (101,4)$$

$H_v$  обозначает полином Эрмита  $v$ -й степени, а  $c_{\alpha} = \sqrt{\omega_{\alpha}/\hbar}$ .

Если среди частот  $\omega_{\alpha}$  имеются кратные, то колебательные уровни энергии, вообще говоря, вырождены. Энергия (101,2) зависит только от суммы  $v_{\alpha} = \sum_i v_{\alpha i}$ . Поэтому кратность вырождения уровня равна числу способов, которыми можно составить данный набор чисел  $v_{\alpha}$  из чисел  $v_{\alpha i}$ . Для одного числа  $v_{\alpha}$  оно равно <sup>1)</sup>

$$\frac{(v_{\alpha} + f_{\alpha} - 1)!}{v_{\alpha}! (f_{\alpha} - 1)!}.$$

Поэтому полная кратность вырождения равна

$$\prod_{\alpha} \frac{(v_{\alpha} + f_{\alpha} - 1)!}{v_{\alpha}! (f_{\alpha} - 1)!}. \quad (101,5)$$

Для двукратных частот множители этого произведения равны  $v_{\alpha} + 1$ , а для трехкратных  $\frac{1}{2} (v_{\alpha} + 1) (v_{\alpha} + 2)$ .

Надо иметь в виду, что это вырождение имеет место лишь постольку, поскольку рассматриваются чисто гармонические колебания. При учете в гамильтониане членов более высоких степеней по нормальным координатам (ангармоничность колебаний) вырождение, вообще говоря, снимается, хотя и не полностью (см. об этом подробнее в § 104).

Волновые функции (101,3), относящиеся к одному и тому же вырожденному колебательному терму, осуществляют некоторое представление (вообще говоря, приводимое) группы симметрии молекулы. Но функции, относящиеся к различным частотам, преобразуются независимо друг от друга. Поэтому представление, осуществляемое всеми функциями (101,3), является произведением представлений, осуществляемых функциями (101,4), так что достаточно рассмотреть только последние.

Экспоненциальный множитель в (101,4) инвариантен по отношению ко всем преобразованиям симметрии. В полиномах Эрмита члены каждой данной степени преобразуются только друг через друга (преобразование симметрии не меняет, очевидно, степени каждого члена). Поскольку, с другой стороны, каждый полином Эрмита вполне определяется своим высшим членом, то, написав

<sup>1)</sup> Это есть число способов, которыми можно распределить  $v_{\alpha}$  шаров по  $f_{\alpha}$  ящикам.

$\prod_{i=1}^{f_{\alpha}} H_{v_{\alpha i}}(c_{\alpha} Q_{\alpha i}) = \text{const } Q_{\alpha 1}^{v_{\alpha 1}} Q_{\alpha 2}^{v_{\alpha 2}} \dots Q_{\alpha f_{\alpha}}^{v_{\alpha f_{\alpha}}} + \text{члены низших степеней}$ , достаточно рассматривать только высший член.

К одному и тому же терму относятся функции, для которых сумма  $v_{\alpha} = \sum_i v_{\alpha i}$  имеет одинаковое значение. Таким образом, мы имеем представление, осуществляемое произведениями по  $v_{\alpha}$  величин  $Q_{\alpha i}$ ; это есть не что иное, как симметричное произведение (см. § 94)  $v_{\alpha}$  раз самого на себя неприводимого представления, осуществляемого величинами  $Q_{\alpha i}$  (*L. Tisza, 1933*).

Для одномерных представлений нахождение характеров их симметричных произведений  $v$  раз само на себя тривиально<sup>1)</sup>:

$$\chi_v(G) = [\chi(G)]^v.$$

Для дву- и трехмерных представлений удобно воспользоваться следующим математическим приемом<sup>2)</sup>. Сумма квадратов функций базиса неприводимого представления инвариантна относительно всех преобразований симметрии. Поэтому можно формально рассматривать их как компоненты дву- или трехмерного вектора, а преобразования симметрии — как некоторые повороты (или отражения), производимые над этими векторами. Подчеркнем, что эти повороты и отражения, вообще говоря, не имеют ничего общего с фактическими преобразованиями симметрии и зависят (для каждого данного элемента группы  $G$ ) также и от конкретного рассматриваемого представления.

Рассмотрим подробнее двумерные представления. Пусть  $\chi(G)$  есть характер некоторого элемента группы в данном двумерном представлении, причем  $\chi(G) \neq 0$ . Сумма диагональных элементов матрицы преобразования компонент  $x, y$  двумерного вектора при повороте в плоскости на угол  $\varphi$  равна  $2 \cos \varphi$ . Приравняв

$$2 \cos \varphi = \chi(G), \quad (101,6)$$

мы найдем угол поворота, формально соответствующего элементу  $G$  в данном неприводимом представлении. Симметричное произведение представления  $v$  раз само на себя есть представление с базисом из  $v + 1$  величин  $x^v, x^{v-1}y, \dots, y^v$ . Характеры этого представления равны<sup>3)</sup>

$$\chi_v(G) = \frac{\sin(v+1)\varphi}{\sin \varphi}. \quad (101,7)$$

<sup>1)</sup> Мы пользуемся здесь обозначением  $\chi_v(G)$  вместо громоздкого  $[\chi^v](G)$ .

<sup>2)</sup> Примененным для этой цели *А. С. Компанейцем* (1940).

<sup>3)</sup> Для вычисления удобно выбрать функции базиса в виде

$$(x + iy)^v, (x + iy)^{v-1}(x - iy), \dots, (x - iy)^v;$$

тогда матрица поворота диагональна, а сумма диагональных элементов имеет вид

$$e^{iv\varphi} + e^{i(v-2)\varphi} + \dots + e^{-iv\varphi}.$$

Случай  $\chi(G) = 0$  требует особого рассмотрения, так как равный нулю характер отвечает как повороту на угол  $\pi/2$ , так и отражению. Если  $\chi(G^2) = -2$ , то мы имеем дело с поворотом на угол  $\pi/2$  и для  $\chi_v(G)$  получим

$$\chi_v(G) = (-1)^{v/2} \frac{1 + (-1)^v}{2}. \quad (101,8)$$

Если же  $\chi(G^2) = 2$ , то  $\chi(G)$  надо рассматривать как характер отражения (т. е. преобразования  $x \rightarrow x, y \rightarrow -y$ ); тогда

$$\chi_v(G) = \frac{1 + (-1)^v}{2}. \quad (101,9)$$

Аналогичным образом можно получить формулы для симметричных произведений трехмерных представлений. Нахождение поворота (или отражения), который формально соответствует элементу группы в данном представлении, легко осуществляется с помощью табл. 7. Это будет то преобразование, которое соответствует данному  $\chi(G)$  в той из изоморфных групп, в которой координаты преобразуются по этому представлению. Так, для представления  $F_1$  групп  $O$  и  $T_d$  надо брать преобразование из группы  $O$ , а для представления  $F_2$  — из группы  $T_d$ . Мы не станем останавливаться здесь на выводе соответствующих формул для характеров  $\chi_v(G)$ .

## § 102. Устойчивость симметричных конфигураций молекулы

При симметричном расположении ядер электронный терм молекулы может быть вырожденным, если среди неприводимых представлений группы симметрии есть представления с размерностью, большей чем единица. Поставим вопрос о том, может ли такая симметричная конфигурация являться устойчивой равновесной конфигурацией молекулы. При этом мы будем пренебрегать влиянием спина (если таковой вообще имеется), которое у многоатомных молекул, вообще говоря, ничтожно. Вырождение электронных термов, о котором будет идти речь, есть поэтому только орбитальное вырождение, не связанное со спином.

Для того чтобы данная конфигурация была устойчивой, энергия молекулы, как функция расстояний между ядрами, должна иметь при этом расположении ядер минимум. Это значит, что изменение энергии при малом смещении ядер не должно содержать линейных по величине смещений членов.

Пусть  $\hat{H}$  — гамильтониан электронного состояния молекулы, в котором расстояния между ядрами рассматриваются как параметры. Посредством  $\hat{H}_0$  обозначим этот гамильтониан при заданной симметричной конфигурации. В качестве величин, определяющих малые смещения ядер, можно воспользоваться нормальными коле-