

М. А. ЕЛЪЯШЕВИЧ

ПРОСТОЙ МЕТОД РАСЧЕТА ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

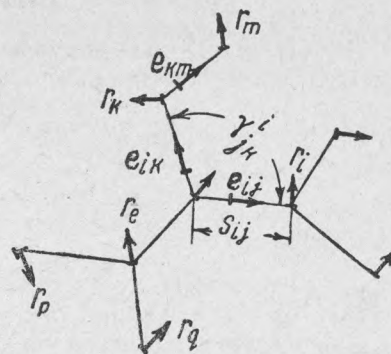
(Представлено академиком С. И. Вавиловым 4 VII 1940)

Практический расчет частот колебаний многоатомных молекул представляет трудную и громоздкую задачу. Поэтому весьма существенно применять рационально выбранный метод расчета. Для решения задачи о малых колебаниях лучше всего исходить непосредственно из уравнений движения, не пользуясь явным выражением для потенциальной энергии. Этот подход к решению задачи имеет то преимущество, что условия равенства нулю полного количества движения и полного момента количества движения выполняются автоматически. Уравнения движения для частных случаев колебаний атомных систем составлялись Борном и Карманом<sup>(1)</sup> (колебания бесконечной цепочки атомов), Бартоломе и Теллером<sup>(2)</sup> и Кирквудом<sup>(3)</sup> (конечная цепочка), Лехнером<sup>(4)</sup> (трех-, четырех- и пятиатомные молекулы) и др. Однако желательна разработка общего метода составления уравнений движения. Подобный метод описывается в настоящей заметке.

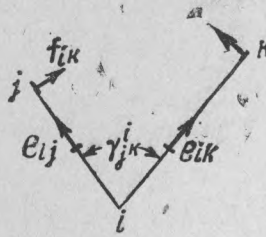
В качестве нулевого приближения взята модель валентных сил, являющаяся хорошим приближением для широкого класса молекул; применение этой модели не связано, однако, принципиальным образом с рассматриваемым методом. Уравнения движения составляются в векторном виде, что значительно упрощает расчеты и делает их более наглядными по сравнению, например, с расчетами Лехнера<sup>(4)</sup>.

Рассмотрим разветвленную молекулу, состоящую из атомов  $i, j, k, \dots$  с массами  $m_i, m_j, m_k, \dots$  (фиг. 1). Равновесную конфигурацию мы определим заданием единичных векторов  $e_{ij}$ , направленных по связям  $ij$ , и длин  $s_{ij}$  соответствующих связей. Валентные углы  $\gamma_{jk}^i$  между связями  $ij$  и  $ik$  определяются  $\cos \gamma_{jk}^i = e_{ij} e_{ik}$ . В качестве переменных мы введем изменения  $q_{ij}$  длин связей  $s_{ij}$  и изменения  $\alpha_{jk}^i$  валентных углов  $\gamma_{jk}^i$ . Величины  $q$  и  $\alpha$  можно выразить через малые смещения  $\Gamma_i, \Gamma_j, \Gamma_k, \dots$  ядер из положений равновесия. Приближенные выражения для зависимости величин  $q$  и  $\alpha$  от относительных смещений будут

$$q_{ij} = e_{ij} (\Gamma_j - \Gamma_i) \tag{1}$$



Фиг. 1.



Фиг. 2.

$$\text{и} \quad \alpha_{jk}^i = \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{f}_{jk}}{s_{ij}} + \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{f}_{kj}}{s_{ik}}, \quad (2)$$

где

$$\mathbf{f}_{jk} = \frac{1}{\sin \gamma_{jk}^i} (\mathbf{e}_{ik} - \mathbf{e}_{ij} \cos \gamma_{jk}^i)$$

и

$$\mathbf{f}_{kj} = \frac{1}{\sin \gamma_{jk}^i} (\mathbf{e}_{ij} - \mathbf{e}_{jk} \cos \gamma_{jk}^i) \quad (3)$$

— единичные векторы, лежащие в плоскости  $ijk$  и перпендикулярные связям  $ij$  и  $ik$  (фиг. 2).

Потенциальную энергию мы возьмем в виде

$$U = U(q_{ij}, \alpha_{jl}^i) = \frac{1}{2} \sum k_{ij, km} q_{ij} q_{km} + \frac{1}{2} \sum c_{pq, st}^{l,r} \alpha_{pq}^l \alpha_{st}^r + \sum d_{pq, ij}^l \alpha_{pq}^l q_{ij}. \quad (4)$$

Соответствующие обобщенные силы будут

$$-\frac{\partial U}{\partial q_{ij}} = -\sum k_{ij, km} q_{km} - \sum d_{pq, ij}^l \alpha_{pq}^l, \quad (5)$$

$$-\frac{\partial U}{\partial \alpha_{pq}^l} = -\sum c_{pq, st}^{l,r} \alpha_{st}^r - \sum d_{pq, ij}^l q_{ij}. \quad (6)$$

Суммирование производится по всем связям и по всем валентным углам. Выражение (4) является хорошим приближением для большого класса молекул, когда ставится задача расчета валентных и деформационных колебаний. Модель валентных сил получается, если в (4) оставить лишь чистые квадраты.

Уравнения движения имеют вид

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla U(q_{ij}, \alpha_{st}^r) = -\sum_j \frac{\partial U}{\partial q_{ij}} \nabla_i q_{ij} - \sum_{kl} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{kl}^i} \nabla_i \alpha_{kl}^i - \sum_{km} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{im}^k} \nabla_i \alpha_{im}^k. \quad (7)$$

Из (1) и (2) мы получаем, пользуясь соотношением  $\nabla_i(\mathbf{r}_i \mathbf{b}) = \mathbf{b}$ , справедливым для произвольного постоянного вектора  $\mathbf{b}$ ,

$$\nabla_i q_{ij} = -\mathbf{e}_{ij}; \quad \nabla_i \alpha_{kl}^i = \mathbf{F}_{kl}^i; \quad \nabla_i \alpha_{im}^k = -\frac{\mathbf{f}_{im}^k}{s_{ki}}, \quad (8)$$

где

$$\mathbf{F}_{kl}^i = \mathbf{F}_{lk}^i = \frac{\mathbf{f}_{kl}^i}{s_{ik}} + \frac{\mathbf{f}_{lk}^i}{s_{il}}. \quad (9)$$

Отсюда

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j \frac{\partial U}{\partial q_{ij}} \mathbf{e}_{ij} - \sum_{kl} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{kl}^i} \mathbf{F}_{kl}^i + \sum_{km} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{im}^k} \frac{\mathbf{f}_{im}^k}{s_{ki}}. \quad (10)$$

Первый член в правой части (10) есть сила, связанная с изменением длин связей, второй член — сила, связанная с изменением валентных углов между парами связей, исходящими от атома  $i$ , третий член — сила, связанная с изменением валентных углов между парами связей, исходящих из соседних атомов, при условии, что одна из этих связей кончается на атоме  $i$ .

Как легко показать

$$\sum_i m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{d}{dt} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i = 0$$

и

$$\sum_i \mathbf{a}_i \times m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{a}_i \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i = 0, \quad (11)$$

где вектора  $\mathbf{a}_i$  определяют равновесные положения ядер. Для случая периодического движения ( $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{i0} e^{i\omega t}$ ,  $\omega \neq 0$ ) мы получаем из (11) условия равенства нулю полного количества движения  $\mathbf{P} = \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i$  и полного момента количества движения  $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{a}_i \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i$ ; последний берется для малых смещений (для которых  $\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_i \approx \mathbf{a}_i$ ).

Для получения уравнений движений в переменных  $q$  и  $\alpha$  мы составим разности

$$\ddot{\mathbf{r}}_j - \ddot{\mathbf{r}}_i = -\left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}\right) \frac{\partial U}{\partial q_{ij}} \mathbf{e}_{ij} + \frac{1}{m_j} \sum_{r \neq i} \frac{\partial U}{\partial q_{jr}} \mathbf{e}_{jr} - \frac{1}{m_i} \sum_{l \neq j} \frac{\partial U}{\partial q_{il}} \mathbf{e}_{il} - \frac{1}{m_j} \sum_{rs} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{rs}^j} \mathbf{F}_{rs}^j + \\ + \frac{1}{m_i} \sum_{kl} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{kl}^i} \mathbf{F}_{kl}^i + \frac{1}{m_j} \sum_{rt} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{rt}^j} \frac{\mathbf{f}_{jt}}{s_{rj}} - \frac{1}{m_i} \sum_{km} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{im}^k} \frac{\mathbf{f}_{im}}{s_{ki}}. \quad (12)$$

Мы учли, что как  $\ddot{\mathbf{r}}_j$ , так и  $\ddot{\mathbf{r}}_i$  содержит член  $\frac{\partial U}{\partial q_{ij}}$ .

Умножая (12) на  $\mathbf{e}_{ij}$ , мы находим

$$\ddot{q}_{ij} = \mathbf{e}_{ij} (\ddot{\mathbf{r}}_j - \ddot{\mathbf{r}}_i) = -\left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}\right) \frac{\partial U}{\partial q_{ij}} - \frac{1}{m_j} \sum_{r \neq i} \frac{\partial U}{\partial q_{jr}} \cos(ji, jr) - \\ - \frac{1}{m_i} \sum_{l \neq j} \frac{\partial U}{\partial q_{il}} \cos(ij, il) + \frac{1}{m_j} \sum_{rs} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{rs}^j} \mathbf{F}_{rs}^j \mathbf{e}_{ji} + \frac{1}{m_i} \sum_{kl} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{kl}^i} \mathbf{F}_{kl}^i \mathbf{e}_{ij} - \\ - \frac{1}{m_j} \sum_{rt} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{rt}^j} \frac{\mathbf{f}_{jt} \mathbf{e}_{ji}}{s_{rj}} - \frac{1}{m_i} \sum_{km} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{im}^k} \frac{\mathbf{f}_{im} \mathbf{e}_{ij}}{s_{ki}}. \quad (13)$$

Здесь приняты во внимание соотношения

$$\mathbf{e}_{ij} = -\mathbf{e}_{ji}; \quad \mathbf{e}_{ij} \mathbf{f}_{is} = \mathbf{e}_{ji} \mathbf{f}_{jl} = 0; \\ \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{il} = \cos(ij, il); \quad \mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{jr} = -\mathbf{e}_{ji} \mathbf{e}_{jr} = -\cos(ji, jr). \quad (14)$$

Аналогичным образом мы получаем уравнения для  $\alpha_{jk}^i$ , умножая  $\ddot{\mathbf{r}}_j - \ddot{\mathbf{r}}_i$  на  $-\frac{\mathbf{f}_{jk}}{s_{ij}}$  и  $\ddot{\mathbf{r}}_k - \ddot{\mathbf{r}}_i$  на  $-\frac{\mathbf{f}_{kj}}{s_{ik}}$ . Мы выпишем эти уравнения в явном виде только для простейшего случая центрального атома  $i$  с массой  $m_i = M$ , связанного с атомами  $p, q, \dots$ . Мы получаем

$$\ddot{\alpha}_{pq} = \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial q_p} \frac{\mathbf{e}_p \mathbf{f}_{qp}}{s_q} + \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial q_q} \frac{\mathbf{e}_q \mathbf{f}_{pq}}{s_p} + \frac{1}{M} \sum_{l \neq p, q} \frac{\partial U}{\partial q_l} \mathbf{e}_l \mathbf{F}_{pq} - \frac{1}{M} \sum_{kl} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{kl}} \mathbf{F}_{kl} \mathbf{F}_{pq} - \\ - \frac{1}{m_p s_p^2} \sum_l \frac{\partial U}{\partial \alpha_{pl}} \mathbf{f}_{pl} \mathbf{f}_{pq} - \frac{1}{m_q s_q^2} \sum_l \frac{\partial U}{\partial \alpha_{ql}} \mathbf{f}_{ql} \mathbf{f}_{qp}, \quad (15)$$

где значок  $i$  опущен.

Уравнения для величин  $q$  и  $\alpha$  содержат производные  $\frac{\partial U}{\partial q}$  и  $\frac{\partial U}{\partial \alpha}$ , которые определяются формулами (5) и (6), и скалярные произведения векторов  $\mathbf{e}_{ij}$ ,  $\mathbf{f}_{kl}$ ,  $\mathbf{F}_{pq}$ ,  $\dots$ , которые легко могут быть найдены в конкретных случаях.

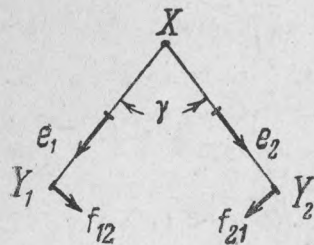
Положим, как обычно,

$$q_{ij} = q_{ij}^0 e^{i\omega t}; \quad \alpha_{st}^r = (\alpha_{st}^r)_0 e^{i\omega t}. \quad (16)$$

Мы получаем уравнения вида

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\mu} (c_{\lambda\mu} - \omega^2 \delta_{\lambda\mu}) q_{\mu} + \sum_{\sigma\tau} c_{\lambda, \sigma\tau} \alpha_{\sigma\tau} &= 0, \\ \sum_{\mu} c_{\lambda\nu, \mu} q_{\mu} + \sum_{\sigma\tau} (c_{\lambda\nu, \sigma\tau} - \omega^2 \delta_{\lambda\nu, \sigma\tau}) \alpha_{\sigma\tau} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

где связи обозначены значками  $\lambda, \mu, \kappa, \dots$  вместо  $ij, lm, rs, \dots$ . Решение (17) определяет частоты и вид колебаний. Для понижения степени соответствующего секулярного уравнения можно воспользоваться свойствами симметрии молекулы; при этом приходится выписывать в явном виде лишь уравнения движения, соответствующие величинам  $q$  и  $\alpha$ , которые не преобразуются друг в друга при операциях симметрии. В большинстве случаев большая часть недиагональных



Фиг. 3.

коэффициентов в (17) равна нулю или же мала по сравнению с диагональными, благодаря чему становится возможным приближенное разделение колебаний различного типа. Например, если коэффициенты  $c_{\lambda, \sigma}$  и  $c_{\kappa, \mu}$  в (17) можно положить равными нулю, мы получаем независимые секулярные уравнения для валентных колебаний и для деформационных колебаний.

Описанный метод может быть иллюстрирован на примере нелинейной трехатомной симметричной молекулы  $XY_2$  (фиг. 3). Пусть  $q_1, q_2$  — изменения длин связей  $X-Y$ ,  $\alpha$  — изменение валентного угла,  $M$  и  $m$  — массы атомов  $X$  и  $Y$  соответственно. Равновесная конфигурация может быть определена заданием единичных векторов  $e_1, e_2, f_{12}, f_{21}$  и  $F_{12} = \frac{f_{12} + f_{21}}{s}$ , длин связей  $s$  и величины валентного угла  $\gamma$ . Для простоты мы рассмотрим модель валентных сил

$$U = \frac{1}{2} k (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} c \alpha^2. \quad (18)$$

Отсюда

$$\frac{\partial U}{\partial q_1} = kq_1, \quad \frac{\partial U}{\partial q_2} = kq_2, \quad \frac{\partial U}{\partial \alpha} = c\alpha. \quad (19)$$

Из уравнений (13) и (15) мы получаем

$$\begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \frac{\partial U}{\partial q_1} - \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial q_2} \cos \gamma + \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial \alpha} F_{12} e_1, \\ \ddot{\alpha} &= \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial q_1} \frac{e_1 f_{21}}{s} + \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial q_2} \frac{e_2 f_{12}}{s} - \frac{1}{M} \frac{\partial U}{\partial \alpha} F_{12}^2 - \frac{1}{ms^2} \frac{\partial U}{\partial \alpha} f_{12}^2 - \frac{1}{ms^2} \frac{\partial U}{\partial \alpha} f_{21}^2. \end{aligned}$$

Так как

$$\begin{aligned} e_1 f_{21} = e_2 f_{12} &= \sin \gamma; \quad f_{12}^2 = f_{21}^2 = 1; \\ F_{12} e_2 &= \frac{f_{12} e_2}{s} = \frac{\sin \gamma}{s}; \quad F_{12}^2 = \frac{(f_{12} + f_{21})^2}{s^2} = \frac{4}{s^2} \sin^2 \frac{\gamma}{2}, \end{aligned}$$

то

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) kq_1 - \frac{\cos \gamma}{M} kq_2 + \frac{\sin \gamma}{Ms} c\alpha, \\ \ddot{\alpha} &= \frac{\sin \gamma}{Ms} k(q_1 + q_2) - \left(\frac{2}{ms^2} + \frac{4}{Ms^2} \sin^2 \frac{\gamma}{2}\right) c\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Для симметричных колебаний  $q_1 = q_2 = q$ , отсюда

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q} &= -\left(\frac{1}{m} + \frac{1 + \cos \gamma}{M}\right) kq + \frac{\sin \gamma}{Ms} c\alpha, \\ \ddot{\alpha} &= \frac{2 \sin \gamma}{Ms} kq - \frac{2}{s^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \sin^2 \frac{\gamma}{2}\right) c\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Соответствующее секулярное уравнение будет

$$\begin{vmatrix} k\left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \cos^2 \frac{\gamma}{2}\right) - \omega^2 & -c \frac{\sin \gamma}{Ms} \\ -k \frac{2 \sin \gamma}{Ms} & c \frac{2}{s^2} \left(\frac{1}{m} + \frac{2}{M} \sin^2 \frac{\gamma}{2}\right) - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (22)$$

Это уравнение имеет решения  $\omega_1^2$  и  $\omega_2^2$ , для которых

$$\begin{aligned}\omega_1^2 + \omega_2^2 &= \frac{k}{m} \left( 1 + \frac{2m}{M} \cos^2 \frac{\gamma}{2} \right) + \frac{2c}{ms^2} \left( 1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right); \\ \omega_1^2 \omega_2^2 &= \frac{2kc}{m^2 s^2} \left( 1 + \frac{2m}{M} \right).\end{aligned}\quad (23)$$

Для антисимметрических колебаний  $\alpha = 0$ ,  $q_1 = -q_2 = q$ , откуда

$$\ddot{q} = - \left( \frac{1}{m} + \frac{1 - \cos \gamma}{M} \right) kq = - \frac{k}{m} \left( 1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right) q. \quad (24)$$

Решение будет

$$\omega_3^2 = \frac{k}{m} \left( 1 + \frac{2m}{M} \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right). \quad (25)$$

Хорошо известный результат, содержащийся в формулах (23) и (25), получен значительно проще, чем обычно. Следует отметить, что мы не выписывали уравнения для  $q_2$ , так как оно приводит к прежним уравнениям (21) и (24) для  $q$  благодаря тому, что  $q_1$  и  $q_2$  переходят друг в друга при отражении и повороте.

Лаборатория молекулярной спектроскопии  
Государственный оптический институт

Поступило  
10 VII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Born u. Karman, Phys. ZS., **13**, 297 (1912). <sup>2</sup> Bartholomé u. Teller, ZS. f. phys. Chem., **19**, 366 (1932). <sup>3</sup> Kirkwood, J. Chem. Phys., **7**, 506 (1939). <sup>4</sup> Lechner, Wien. Ber., **141**, 291 (1932).