

Л. М. СВЕРДЛОВ

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЧАСТОТАМИ ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ (ПРАВИЛО СУММ)

(Представлено академиком В. А. Фоком 25 IV 1951)

Исследование изотопического эффекта в колебательных спектрах молекул оказывает большую помощь при анализе колебательных спектров: облегчает их интерпретацию, дает дополнительные уравнения для определения постоянных потенциальной энергии. Поэтому представляет интерес нахождение связи между частотами изотопических молекул.

Одно из таких соотношений было установлено Теллером и Редлихом⁽¹⁾ и известно под названием правила произведений. В данной статье дается вывод нового соотношения между частотами изотопических молекул.

Рассмотрим некоторую молекулу a , имеющую N атомов ($n = 3N - 6$ степеней свободы). Ограничиваясь основными колебаниями ядер, которые в первом приближении можно считать гармоническими, кинетическую и потенциальную энергию молекулы можно представить как квадратичную функцию обобщенных импульсов p_i и обобщенных координат q_i :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ii} A_{ii} p_i p_i \quad V = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} q_i q_j, \quad (1)$$

где A_{ii} и K_{ij} — соответственно, кинематические и динамические коэффициенты.

Тогда собственные частоты колебаний получим из характеристического уравнения

$$|D_{ij} - \delta_{ij} \omega^2| = 0, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad (2)$$

где $D_{ij} = \sum_i^n A_{ii} K_{ij}$ — полные коэффициенты взаимодействия⁽²⁾. Выделим определенную группу атомов в молекуле. Произвольным образом разделим эту группу на две подгруппы и произведем полное изотопическое замещение сначала в одной подгруппе, затем в другой и, наконец, во всей группе атомов. Обозначим эти молекулы, соответственно, b, c, d .

При этом в вековом уравнении (2) часть полных коэффициентов взаимодействия изменится вследствие изменения кинематических коэффициентов $D_{ij} = \sum_i^n A_{ii} K_{ij}$ на $D'_{ij} = \sum_i^n A'_{ii} K_{ij}$. В частности, изменятся некоторые диагональные элементы D_{ii} . Составим суммы диагональных элементов векового уравнения для каждой из молекул a, b, c, d :

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^n D_{ll}^a &= \sum_{l=1}^k \sum_i^n A_{li} K_{il} + \sum_{l=k+1}^m \sum_i^n A_{li} K_{il} + \sum_{l=m}^n \sum_i^n A_{li} K_{il} = \\ &= \sum_{l=1}^k D_{ll} + \sum_{l=k+1}^m D_{ll} + \sum_{l=m}^n D_{ll}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^n D_{ll}^b &= \sum_{l=1}^k \sum_i^n A'_{li} K_{il} + \sum_{l=k+1}^m \sum_i^n A_{li} K_{il} + \sum_{l=m}^n \sum_i^n A_{li} K_{il} = \\ &= \sum_{l=1}^k D'_{ll} + \sum_{l=k+1}^m D_{ll} + \sum_{l=m}^n D_{ll}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^n D_{ll}^c &= \sum_{l=1}^k \sum_i^n A_{li} K_{il} + \sum_{l=k+1}^m \sum_i^n A'_{li} K_{il} + \sum_{l=m}^n \sum_i^n A_{li} K_{il} = \\ &= \sum_{l=1}^k D_{ll} + \sum_{l=k+1}^m D'_{ll} + \sum_{l=m}^n D_{ll}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^n D_{ll}^d &= \sum_{l=1}^k \sum_i^n A'_{li} K_{il} + \sum_{l=k+1}^m \sum_i^n A'_{li} K_{il} + \sum_{l=m}^n \sum_i^n A_{li} K_{il} = \\ &= \sum_{l=1}^k D'_{ll} + \sum_{l=k+1}^m D'_{ll} + \sum_{l=m}^n D_{ll}; \end{aligned}$$

k, m — число диагональных матричных элементов D_{ll} , изменяющихся при изотопическом замещении в одной из подгрупп и во всей группе атомов. Далее, имеем очевидное тождество:

$$\sum_{l=1}^n D_{ll}^a + \sum_{l=1}^n D_{ll}^d = \sum_{l=1}^n D_{ll}^b + \sum_{l=1}^n D_{ll}^c. \quad (3)$$

Так как, с другой стороны, сумма диагональных элементов векового уравнения (2) равна сумме корней векового уравнения (т. е. сумме квадратов частот), то получаем:

$$\sum_{l=1}^n a \omega_l^2 + \sum_{l=1}^n d \omega_l^2 = \sum_{l=1}^n b \omega_l^2 + \sum_{l=1}^n c \omega_l^2. \quad (4)$$

Назовем соотношение (4) «правилом сумм».

Вывод этой теоремы основывается на тех же предположениях, что и вывод правила произведений: потенциальная энергия не изменяется при изотопическом замещении. Это условие практически всегда выполнено. При таком предположении правило сумм вполне строго для частот гармонических колебаний и является хорошим приближением для наблюдаемых значений частот (т. е. для 1-го колебательного кванта).

Для изотопических молекул, обладающих одинаковой симметрией, соотношение (4) должно выполняться для колебаний каждого типа симметрии в отдельности (например, для молекулы муравьиной кислоты и ее дейтеропроизводных HCOOH, HCOOD, DCOOH и DCOOD).

Если изотопические молекулы имеют разную симметрию, то надо учитывать правила распада типов симметрии точечных групп⁽³⁾, и тогда правило сумм выполняется только для тех типов, симметрия которых сохраняется. В противном случае надо применить общее

соотношение (4) (например, для молекулы воды H₂O, D₂O и HDO).

Исходя из соотношения (4), можно получить и другие комбинации сумм и разностей квадратов частот изотопических молекул. Например, для бензола имеем:

$$3 \sum \nu_i^2 (\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2) = 2 \sum \nu_i^2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{D}) + \sum \nu_i^2 (\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4). \quad (5)$$

Выполнение правила сумм может служить проверкой правильности интерпретации частот нескольких изотопических молекул, а также для определения некоторых частот, если все остальные известны.

В отличие от правила произведений, правило сумм применимо и в тех случаях, когда неизвестны геометрические параметры молекулы, а также в случае достаточно сложных молекул, обладающих низкой симметрией, для которых труднее вычислять моменты инерции, необходимые для применения правила произведений.

Приведем примеры, показывающие справедливость правила сумм (во всех случаях, кроме специально оговоренных, применяются наблюдаемые основные частоты). Δ означает разность между левой и правой частями формулы (4).

1. Молекула водорода (2). $\nu_{\text{H}_2}^2 + \nu_{\text{D}_2}^2 = 2\nu_{\text{HD}}^2$. $\nu_{\text{H}_2} = 4160 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{HD}} = 3630 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{D}_2} = 2993 \text{ см}^{-1}$, $\Delta = 0,0901$. В этом случае ангармоничность велика. Если использовать частоты бесконечно малых колебаний, то имеем: $\omega_{\text{H}_2} = 4405,3 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{HD}} = 3817,1 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{\text{D}_2} = 3118,8 \text{ см}^{-1}$, $\Delta = 0,0069$.

2. Ацетилен (3). $\Sigma \nu_i^2 (\text{C}_2\text{H}_2) + \Sigma \nu_i^2 (\text{C}_2\text{D}_2) = 2 \Sigma \nu_i^2 (\text{C}_2\text{HD})$.

$D_{\infty h}$	C_2H_2	C_2D_2	$C_{\infty v}$	C_2HD	Δ
Σ_g	3373,7	2700,5	$\Sigma \left\{ \right.$	3334,8	$\left. \right\} 0,06$
Σ_g	1973,8	1762,4		1851,2	
Σ_u	3287	2427		2584	
Π_g	611,8	505	$\Pi \left\{ \right.$	518,8	$\left. \right\} 0,02$
Π_u	729,1	539,1		683	

3. Метан (2). $\Sigma \nu_i^2 (\text{CH}_4) + \Sigma \nu_i^2 (\text{CD}_4) = \Sigma \nu_i^2 (\text{CH}_3\text{D}) + \Sigma \nu_i^2 (\text{CHD}_3)$.

T_d	CH_4	CD_4	C_{3v}	CH_3D	CHD_3	Δ
A	2914	2085	$A \left\{ \right.$	2950	2141	$\left. \right\} 0,062$
F	1304	988		1307	988	
F	3022	2258		2200	3000	

4. Этилен (4). $\Sigma \nu_i^2 (\text{C}_2\text{H}_4) + \Sigma \nu_i^2 (\text{C}_2\text{D}_4) = 2 \Sigma \nu_i^2 (t\text{-C}_2\text{H}_2\text{D}_2)$.

D_{2h}	C_2H_4	C_2D_4	C_{2h}	$t\text{-C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	Δ
A_{1g}	3019,3	2251	A_{1g}	3046	$\left. \right\} 0,0819$
	1623,3	1515		1567,3	
	1342,4	981		1282	
B_{1g}	3075	2304	A_u	2276	$\left. \right\} 0,0024$
	1050	883		863	
A_{1u}	1027	726	A_u	987	$\left. \right\} 0,0024$
B_{1u}	949,85	720		725,1	
B_{2g}	943	780	B_g	863,4	0,0066

5. 1,2-бромэтилен ⁽⁵⁾. $\sum \nu_i^2 (C_2H_2Br_2) + \sum \nu_i^2 (C_2D_2Br_2) = 2 \sum \nu_i^2 (C_2HDBr_2)$.

C_{2v}	H_2C-CBr_2	D_2C-CBr_2	C_s	$HDC-CBr_2$	Δ
A_1, B_1 {	1308	2339	A'	3061	} 0,0654
	3023	2230		2282	
	1379	1019		1258	
	1593	1536		1563	
	696	625		655	
	467	453		458	
	184	183		184	
	322	283		300	
	1049	932	949		
A_2, B_2 {	668	478	A''	545	} 0,0043
	405	390		391	
	886	706		829	

В качестве примера определения неизвестных частот с помощью правила сумм рассмотрим молекулу воды. Для нее известны ⁽³⁾ частоты H_2O , D_2O и две частоты HDO . $\sum \nu_i^2 (H_2O) + \sum \nu_i^2 (D_2O) = 2 \sum \nu_i^2 (HDO)$, откуда $\nu_3 = 3710 \text{ см}^{-1}$ (с помощью правила произведений получаем $\nu_3 = 3730 \text{ см}^{-1}$).

H_2O	D_2O	HDO
3650	2666	2719
1595	1178,7	1402
3755,4	2789	?

Мы проверили справедливость правила сумм и на других молекулах, для которых известны колебательные частоты дейтеропроизводных, в частности, для молекулы бензола и его дейтеропроизводных (C_6H_6 , $n-C_6H_4D_2$, $n-C_6H_2D_4$, C_6D_6 , C_5H_5D), пиррола и уксусной кислоты.

В заключение считаю своим приятным долгом поблагодарить М. А. Ковнера за интерес к работе.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
24 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Redlich, Zs. phys. Chem., 28, 371 (1935). ² М. Волькенштейн, М. Ельяшевич и Б. Степанов, Колебания молекул, 1949, 1, 182, 349; 2, 414.
³ Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, 1949, 304, 311, 254. ⁴ P. Torkington, Proc. Phys. Soc., A, 64, 32 (1951); R. Arnett and B. Crawford, Journ. Chem. Phys., 18, 120 (1950). ⁵ M. Hemptinne, Trans. Farad. Soc., 47, 5 (1946).