

Л. М. СВЕРДЛОВ

**СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЧАСТОТАМИ КОЛЕБАНИЙ  
ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ (ПРАВИЛА СУММ ПРОИЗВЕДЕНИЙ)**

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 22 VII 1952)

Изучение колебательных спектров системы изотопозамещенных молекул представляет большой интерес, так как знание частот дает возможность производить расчеты равновесий реакций изотопического обмена, а также определять постоянные потенциальной энергии. В то же время экспериментальное определение их частот связано с известными трудностями, в связи с чем возникает задача нахождения соотношений между частотами изотопических молекул, чтобы по известным частотам одних изотопозамещенных определять наборы частот еще не изученных молекул.

В данной работе дается вывод целого ряда таких соотношений. Рассмотрим  $N$ -атомную молекулу  $a_1 a_2 \dots a_N$ . Число внутренних степеней свободы  $n$  равно  $3N - 6$  для нелинейной и  $3N - 5$  для линейной молекулы. Пусть общее число изотопозамещенных молекул равно  $p$ . Колебания всех этих молекул (в приближении гармонического осциллятора) определяются заданием матрицы динамических коэффициентов  $K_{ij}$  (число коэффициентов равно  $\frac{n(n+1)}{2}$ )

$$\begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & \dots & K_{1n} \\ K_{21} & K_{22} & \dots & K_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_{n1} & K_{n2} & \dots & K_{nn} \end{vmatrix} = |K_{ij}| \quad (1)$$

и  $p$  матриц кинематических коэффициентов

$$A_{ij}^i = \varphi(\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta^*, \theta_{kl}) \left( \varepsilon_\alpha = \frac{m}{m_\alpha}, \varepsilon_\beta^* = \frac{m}{m_\beta^*} \right)$$

$$\begin{vmatrix} A_{11}^i & A_{12}^i & \dots & A_{1n}^i \\ A_{21}^i & A_{22}^i & \dots & A_{2n}^i \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1}^i & A_{n2}^i & \dots & A_{nn}^i \end{vmatrix} = |A_{ij}^i| \quad (i = 1, 2, \dots, p); \quad (2)$$

$m$  — некоторая стандартная масса;  $m_\alpha$  — масса атома  $a_\alpha$ ;  $m_\beta^*$  — масса одного из изотопов атома  $a_\beta$ ;  $\theta_{kl}$  — параметры, определяющие геомет-

рическую конфигурацию молекулы, — общее их число пусть равно  $L$ , причем  $A_{lj}^i$  являются линейными функциями от  $v$ . Собственные частоты колебаний каждой молекулы получим из векового уравнения

$$|D_{lj}^i - \delta_{lj} \lambda| = 0 \quad (l, j = 1, 2, \dots, n; i = 1, 2, \dots, p), \quad (3)$$

где  $D_{lj}^i = \sum_{k=1}^n A_{lk}^i K_{kj}$  — полные коэффициенты взаимодействия (1).

Всего имеется  $pn$  квадратов частот колебаний  $\lambda = \omega^2$  (в  $\text{см}^{-2}$ ):

$$\lambda_k = f_k(K_{lj}, A_{lj}^i) = f_k(K_{lj}, \varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta^*, \theta_{jl}) \quad (k = 1, 2, \dots, pn). \quad (4)$$

Решая систему из первых  $\frac{n(n+1)}{2}$  уравнений (4) относительно  $K_{lj}$  и подставляя полученные выражения в оставшиеся уравнения (4), получаем  $\left[ np - \frac{n(n+1)}{2} \right] = r$  соотношений, связывающих частоты, массы атомов и параметры, определяющие геометрию молекулы:

$$\psi_k(\lambda_j, A_{lj}^i) = \psi_k(\lambda_j, \varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta^*, \theta_{jl}) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r). \quad (5)$$

Примером такого соотношения является правило произведений Редлиха (2). Кроме этих соотношений, имеются еще соотношения (6) (которые являются следствием (5)) только между частотами изотопических молекул. Это связано с тем обстоятельством, что не все кинематические коэффициенты системы изотопозамещенных молекул являются линейно независимыми. Например, в случае двухатомной молекулы  $XY$  между кинематическими коэффициентами системы четырех изотопических молекул  $XY, X^*Y, XY^*, X^*Y^*$  имеется следующая зависимость:

$$A_{XY} + A_{X^*Y^*} - A_{X^*Y} - A_{XY^*} = 0$$

(где  $A_{XY} = \varepsilon_x + \varepsilon_y$ );

$$F(\lambda_j) = 0. \quad (6)$$

Примером соотношения типа (6) является правило сумм, выведенное нами (3)\*.

Дадим вывод ряда других соотношений между частотами изотопических молекул.

Вековое уравнение (3) эквивалентно следующему характеристическому уравнению

$$\lambda^n - s_1 \lambda^{n-1} + s_2 \lambda^{n-2} + \dots + (-1)^{n-1} s_{n-1} \lambda + (-1)^n s_n = 0, \quad (7)$$

где

$$s_1 = \sum_{i=1}^n \lambda_i, \quad s_2 = \sum_{i \neq j=1}^n \lambda_i \lambda_j, \dots, s_k = \prod_{i=1}^n \lambda_i. \quad (8)$$

С другой стороны, учитывая, что  $s_k$  есть сумма всех главных миноров определителя матрицы  $|D_{lj}|$  порядка  $k$ , имеем:

\* Наша работа (3) была опубликована в июне 1951 г. В ноябре 1951 г. в американском журнале *J. Chem. Phys.*, 19, 1409 (1951) появилась статья Десиуса и Вильсона (представлена 30 VII 1951 г.), в которой также дан вывод правила сумм, причем использована та же идея вывода, приведены почти те же примеры и соотношению дано название — правило сумм.

$$s_1 = \sum_{\alpha=1}^N d_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}, \quad s_2 = \sum_{\alpha, \beta=1}^N d_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta}, \dots, \quad s_k = \sum_{\alpha, \beta, \dots, \kappa=1}^N d_{\alpha\beta \dots \kappa} \varepsilon_{\alpha} \varepsilon_{\beta} \dots \varepsilon_{\kappa}, \dots \quad (9)$$

(Здесь  $d_{\alpha\beta \dots \kappa}$  — коэффициенты, зависящие от  $K_{ij}$  и  $\theta_{kl}$ ). При изотопозамещении в этих суммах будут меняться только величины  $\varepsilon_{\alpha}$ . Для различия сумм  $s_k$ , относящихся к различным изотопозамещенным, введем обозначение  $s_k^i(a_{\alpha} a_{\beta} \dots a_i)$ , где верхний индекс  $i$  обозначает число замещенных атомов в молекуле; в скобках указано, какие именно атомы замещены.

Сумма  $s_k$  представляет собой некоторый однородный полином степени  $k$  от  $\varepsilon_{\alpha}$ . Выделим группу любых  $(k+1)$  атомов в молекуле. Замещая каждый из этих атомов одним из его изотопов, получим следующую совокупность изотопозамещенных молекул: одну незамещенную,  $C_{k+1}^1$  однозамещенных, ...,  $C_{k+1}^i$   $i$ -замещенных, ..., одну  $(k+1)$ -замещенную — всего  $2^{k+1}$  молекул. Тогда имеем следующее очевидное равенство, справедливость которого вытекает из того, что оно верно для каждого члена суммы  $s_k$  (9):

$$\sum_{i=0}^{k+1} (-1)^i (C_{k+1}^i) s_k^i(a_{\alpha} a_{\beta} \dots a_{\delta}) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N-1) \quad (10)$$

(здесь  $(C_{k+1}^i)$  обозначает число различных сумм  $s_k^i$ , соответствующих  $C_{k+1}^i$   $i$ -замещенным молекулам).

Действительно, рассмотрим, например, член  $d_{12 \dots k} \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_k$ :

$$\begin{aligned} & d_{12 \dots k} \{ \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_k + (-1)^1 [(\varepsilon_1^* \varepsilon_2 \dots \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_{k-1} \varepsilon_k^*) + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_k] + \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^1} \\ & + (-1)^2 [(\varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \varepsilon_3 \dots \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_1 \dots \varepsilon_{k-2} \varepsilon_{k-1}^* \varepsilon_k^*) + \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^2} \\ & + (\varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_{k-1} \varepsilon_k^*)] + \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^1} \\ & + (-1)^3 [(\varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \varepsilon_3^* \varepsilon_4 \dots \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_1 \dots \varepsilon_{k-3} \varepsilon_{k-2}^* \varepsilon_{k-1}^* \varepsilon_k^*) + \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^3} \\ & + (\varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \varepsilon_3 \dots \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_1 \dots \varepsilon_{k-2} \varepsilon_{k-1}^* \varepsilon_k^*)] + \dots + (-1)^k [\varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \dots \varepsilon_k^* + \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^2} \\ & + (\varepsilon_1^* \varepsilon_2 \dots \varepsilon_{k-2} \varepsilon_{k-1}^* \varepsilon_k + \dots + \varepsilon_1 \varepsilon_2 \dots \varepsilon_{k-1} \varepsilon_k^*)] + (-1)^{k+1} \varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \dots \varepsilon_k^* \equiv 0 \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^{k-1}} \end{aligned}$$

(при этом следует учесть, что  $C_k^i + C_k^{i-1} = C_{k+1}^i$ ).

В приведенном выводе, очевидно, ничего не изменится, если во всех  $2^{k+1}$  молекулах мы заменим  $j$  атомов (не входящих в группу ранее рассмотренных  $k+1$  атомов) их изотопами. Учитывая это, получаем следующую общую формулу, связывающую суммы произведений квадратов частот системы изотопозамещенных молекул  $s_k = \sum \lambda_1 \lambda_j \dots \lambda_k$

$$\sum_{i=0}^{k+1} (-1)^i (C_{k+1}^i) s_k^{j+i}(a_1 a_2 \dots a_j a_{\alpha} a_{\beta} \dots a_{\delta}) = 0 \quad (j + k + 1 \leq N). \quad (11)$$

При  $k=1$  получаем известное правило сумм (3):

$$s_1^j(a_1 \dots a_j) + s_1^{j+2}(a_1 \dots a_j a_{\alpha} a_{\beta}) = s_1^{j+1}(a_1 \dots a_j a_{\alpha}) + s_1^{j+1}(a_1 \dots a_j a_{\beta}).$$

Назовем соотношения (11) правилами сумм произведений. Эти правила должны строго выполняться для частот гармонических колебаний и являться достаточно хорошим приближением для наблюдаемых значений частот. При теоретических расчетах частот изотопических молекул соотношения (11) могут служить для контроля правильности вычислений.

Если система изотопических молекул обладает одинаковой симметрией, соотношения (11) должны выполняться для колебаний каждого типа симметрии в отдельности. Когда изотопические молекулы имеют разную симметрию, надо учитывать правила распада типов симметрии точечных групп, и тогда соотношения (11) будут выполняться только для тех типов, симметрия которых сохраняется. В противном случае надо применять общие соотношения (11).

В качестве примера применения правил сумм произведений рассмотрим молекулу этилена и ее дейтерозамещенных (ограничиваясь неплоскими колебаниями) (4).

Таблица 1

	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D	t-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	c-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	a-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> HD <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
ω <sub>4</sub> . . . .	1027	999,4	987	981,6	889,4	764	726,4
ω <sub>7</sub> . . . .	950	807,4	725	842	750,7	723,4	720,3
ω <sub>8</sub> . . . .	943	946	863,4	755,7	943	918	780

$$\begin{aligned} \Sigma \lambda_i \lambda_j (C_2H_4) + \Sigma \lambda_i \lambda_j (t-C_2H_2D_2) + \Sigma \lambda_i \lambda_j (c-C_2H_2D_2) + \Sigma \lambda_i \lambda_j (a-C_2H_2D_2) = \\ = 3 \Sigma \lambda_i \lambda_j (C_2H_3D) + \Sigma \lambda_i \lambda_j (C_2HD_3); \quad \Delta = 0,0123; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Sigma \lambda_i \lambda_j (C_2D_4) + \Sigma \lambda_i \lambda_j (t-C_2H_2D_2) + \Sigma \lambda_i \lambda_j (c-C_2H_2D_2) + \Sigma \lambda_i \lambda_j (a-C_2H_2D_2) = \\ = \Sigma \lambda_i \lambda_j (C_2H_3D) + 3 \Sigma \lambda_i \lambda_j (C_2HD_3); \quad \Delta = 0,014; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_4 \lambda_7 \lambda_8 (C_2H_4) + 2 [\lambda_4 \lambda_7 \lambda_8 (t-C_2H_2D_2) + \lambda_4 \lambda_7 \lambda_8 (c-C_2H_2D_2) + \lambda_4 \lambda_7 \lambda_8 (a-C_2H_2D_2)] + \\ + \lambda_4 \lambda_7 \lambda_8 (C_2D_4) = 4 [\lambda_4 \lambda_7 \lambda_8 (C_2H_3D) + \lambda_4 \lambda_7 \lambda_8 (C_2HD_3)]; \quad \Delta = 0,011. \end{aligned}$$

В заключение считаю приятным долгом поблагодарить проф. Л. С. Маянца за интерес к работе и дискуссию.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
21 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1, 1949, 181. <sup>2</sup> O. Redlich, Zs. phys. Chem., В. 28, 371 (1935). <sup>3</sup> Л. М. Свердлов, ДАН, 78, 1115 (1951). <sup>4</sup> R. Arnett, B. Crawford, J. Chem. Phys., 18, 118 (1950).