

Л. М. СВЕРДЛОВ

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ МОМЕНТАМИ ИНЕРЦИИ И ВРАЩАТЕЛЬНЫМИ ЧАСТОТАМИ ИЗОТОПНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено акад. делами У. С. Ландаберга 10 XI 1952)

За последние годы в спектроскопии большое распространение получило использование изотопического эффекта для решения различных физико-химических задач: для определения структуры молекул методами радиоспектроскопии; постоянных потенциальной энергии по частотам колебаний изотопных молекул; для анализа молекулярных спектров и т. д. Такая возможность основана на том обстоятельстве, что при изотопозамещении изменения спектров обусловлены только изменением масс. Свойства молекул, зависящие, в основном, от электронной структуры, не меняются (например, постоянные потенциальной энергии и межатомные расстояния). С другой стороны, частоты колебаний, моменты инерции, вращательные частоты и другие свойства молекул, зависящие от масс, могут существенно изменяться. При этом, вследствие того, что одна и та же система изотопов входит во все изотопные молекулы, но только в различных комбинациях, эти параметры не будут уже линейно независимы, а будут закономерным образом связаны между собой. Так например, частоты колебаний изотопных молекул связаны целой совокупностью правил сумм (1) и сумм произведений (2). Представляет интерес нахождение аналогичных соотношений и для других параметров, зависящих от масс.

Рассмотрим N -атомную молекулу $a_1 a_2 \dots a_N$. Выделим группу любых $2k+1$ атомов в молекуле. Замещая каждый из этих атомов одним из его изотопов, получим следующую совокупность изотопных молекул: $C_{k+1, A+1}$ незамещенных, C_{k+1} однозамещенных, ..., $C_{k+1, i}$ i -замещенных, ..., $C_{k+1, N}$ $(k+1)$ -замещенных — всего 2^{k+1} молекул. Положим, что имеется некоторый параметр, зависимость которого от масс определяется функцией F . В общем случае характер зависимости между функциями F , относящимися к различным изотопным молекулам, будет определяться конкретным видом функций F . Но все же можно указать весьма общий тип функций F , которые будут связаны между собой простейшей линейной зависимостью, а именно функции типа

$$F_{k+1}(a_1, \dots, a_k) \equiv \sum_{i=1}^{2^{k+1}} (N_i)^{m_i} F_i(a_1, \dots, a_k) \quad (m_i \equiv 1, 2, \dots, N \equiv 1) \quad (1)$$

(обозначения в левой части: индексе k означает число сомножителей, индексе i — число замещенных атомов, в скобках указаны замещенные атомы), где F_i — произвольная функция от массы i -го атома. Функции (1) удовлетворяют следующему тождеству:

$$\sum_{k=1}^{N-1} (-1)^k C_{k+1} F_k(a_1, a_2, \dots, a_k) = 0 \quad (2)$$

(здесь C_{k+1}^i означает число различных функций F_k^i , соответствующих i -замещенным молекулам). Действительно, принимая во внимание, что $C_{k+1}^i = C_k^i + C_k^{i-1}$, имеем:

$$\begin{aligned} & \{f_1(m_1) \dots f_k(m_k) + \\ & + (-1)^1 [(f_1(m_1^*) f_2(m_2) \dots f_k(m_k) + \dots + f_1(m_1) \dots f_{k-1}(m_{k-1}) f_k(m_k^*)) + \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^1} \\ & \quad + f_1(m_1) \dots f_k(m_k)] + (-1)^2 \times \\ & \times \underbrace{(f_1(m_1^*) f_2(m_2^*) f_3(m_3) \dots f_k(m_k) + \dots + f_1(m_1) \dots f_{k-2}(m_{k-2}) f_{k-1}(m_{k-1}^*) f_k(m_k^*))}_{C_k^2} + \\ & + \underbrace{((f_1(m_1^*) f_2(m_2) \dots f_k(m_k) + \dots + f_1(m_1) \dots f_{k-1}(m_{k-1}) f_k(m_k^*))}_{C_k^1} + \dots \\ & \dots + (-1)^k [(f_1(m_1^*) \dots f_{k-1}(m_{k-1}^*) f_k(m_k) + \dots + f_1(m_1) f_2(m_2^*) \dots f_k(m_k^*)) + \\ & \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{C_k^{k-1}} \\ & \quad + f_1(m_1^*) \dots f_k(m_k^*)] + (-1)^{k+1} f_1(m_1^*) \dots f_k(m_k^*) \} \equiv 0. \end{aligned}$$

Аналогичные тождества имеем и для более общего вида функций $\Phi_k^i(a_\alpha a_\beta \dots a_\kappa) = \sum_j c_j F_{jk}^i$ (где c_j — коэффициенты, не зависящие от масс):

$$\sum_{i=0}^{k+1} (-1)^i C_{k+1}^i \Phi_k^i(a_\alpha a_\beta \dots a_\kappa) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N-1). \quad (3)$$

Рассмотрим различные частные случаи.

1. Соотношения между частотами колебаний изотопных молекул. Как известно, зависимость суммы квадратов частот $\lambda_i (= \omega_i^2)$ и сумм произведений квадратов частот от масс имеет вид:

$$\begin{aligned} s_1 &= \sum_{i=1}^n \lambda_i = \sum_{\alpha=1}^N \frac{d_\alpha}{m_\alpha}; & s_2 &= \sum_{i \neq j=1}^n \lambda_i \lambda_j = \sum_{\alpha, \beta=1}^N \frac{d_{\alpha\beta}}{m_\alpha m_\beta}; \dots \\ \dots; & s_k &= \sum_{i, j, \dots, k=1}^n \lambda_i \lambda_j \dots \lambda_k = \sum_{\alpha, \beta, \dots, \kappa=1}^N \frac{\alpha_{\alpha\beta \dots \kappa}}{m_\alpha m_\beta \dots m_\kappa} \end{aligned}$$

(где n — число внутренних степеней свободы молекулы; d — коэффициенты, не зависящие от масс). В этом случае $f_i(m_i) = \frac{1}{m_i}$, $\Phi_k^i(a_\alpha a_\beta \dots a_\kappa) = s_k(a_\alpha a_\beta \dots a_\kappa)$, и мы имеем для s_k^i соотношения:

$$\sum_{i=0}^{k+1} (-1)^i C_{k+1}^i s_k^i(a_\alpha a_\beta \dots a_\kappa) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, N-1), \quad (4)$$

которые были получены ранее (1, 2), — правила сумм и правила сумм произведений квадратов частот колебаний.

2. Соотношения между моментами инерции и вращательными частотами изотопных молекул. Момент инерции молекулы относительно оси, проходящей через определенную точку, выражается следующим образом: $I = \sum_{j=1}^N m_j r_j^2$, где r_j — кратчайшее рас-

стояние атома a_j от оси. В этом случае $f_i(m_i) = m_i$, $k = 1$, $\Phi_1^i = I(a_\alpha a_\beta \dots a_x)$, и применение формулы (3) дает:

$$I(a_\alpha a_\beta \dots) + I(a_\alpha^* a_\beta^* \dots) = I(a_\alpha^* a_\beta \dots) + I(a_\alpha a_\beta^* \dots). \quad (5)$$

Главные моменты инерции I_A, I_B, I_C берутся относительно осей, проходящих через центр тяжести. Центры тяжести изотопных молекул будут, вообще говоря, различаться. Но это различие будет существенным только для молекулы водорода (H_2HD, HT). В подавляющем же большинстве случаев в состав молекул входят один или несколько тяжелых атомов, например атом углерода, и смещением

Таблица 1

Молекула	ν (см ⁻¹)	B (см ⁻¹)	I_B (г · см ² · 10 ⁻⁴⁰)
1. $J = 0 \rightarrow 1$ (4)			
1) $HC^{12}N^{14}$	2,9534	1,4767	18,93
2) $HC^{13}N^{14}$	2,8770	1,4385	19,44
3) $DC^{12}N^{14}$	2,4138	1,2069	23,17
4) $DC^{13}N^{14}$	2,3725	1,1862	23,57
$\Delta = I_1 + I_4 - I_2 - I_3 = -0,11; \Delta = \frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_4} - \frac{1}{B_2} - \frac{1}{B_3} = -0,0036;$ $\Delta = \frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_4} - \frac{1}{\nu_2} - \frac{1}{\nu_3} = -0,0018$			
2. $J = 2 \rightarrow 3$ (5)			
1) $Cl^{35}C^{12}N^{14}$	1,1941	—	140,5107
2) $Cl^{35}C^{13}N^{14}$	1,1879	—	141,2448
3) $Cl^{37}C^{12}N^{14}$	1,1694	—	143,4804
4) $Cl^{37}C^{13}N^{14}$	1,1629	—	144,2832
$\Delta = I_1 + I_4 - I_2 - I_3 = 0,0687; \Delta = \frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_4} - \frac{1}{\nu_2} - \frac{1}{\nu_3} = 0,0005$			
3. $J = 3 \rightarrow 4$ (5)			
1) $Br^{79}C^{12}N^{14}$	1,0987	—	203,6212
2) $Br^{81}C^{12}N^{14}$	1,0925	—	204,7856
3) $Br^{79}C^{13}N^{14}$	1,0862	—	205,9641
4) $Br^{81}C^{13}N^{14}$	1,0799	—	207,1720
$\Delta = I_1 + I_4 - I_2 - I_3 = 0,0435; \Delta = \frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_4} - \frac{1}{\nu_2} - \frac{1}{\nu_3} = 0,0003$			
4. $J = 0 \rightarrow 1$ (6)			
1) $C^{12}H_3Cl^{35}$	0,8862	—	63,114
2) $C^{12}H_3Cl^{37}$	0,8725	—	64,101
3) $C^{13}H_3Cl^{35}$	0,8531	—	65,562
4) $C^{13}H_3Cl^{37}$	0,8393	—	66,640
$\Delta = I_1 + I_4 - I_2 - I_3 = 0,091; \Delta = \frac{1}{\nu_1} + \frac{1}{\nu_4} - \frac{1}{\nu_3} - \frac{1}{\nu_2} = 0,0016$			

центра тяжести при изотопозамещении можно пренебречь, ибо оно равно нескольким сотым ангстрема. Отсюда следует, что главные моменты инерции с высокой степенью точности будут удовлетворять соотношению (5).

Например, для молекул ацетилена и метана имеем⁽³⁾ (в ед. $\text{г} \cdot \text{см}^2 \cdot 10^{-40}$):

$$I_B(\text{C}_2\text{H}_2) = 23,502; \quad I_B(\text{C}_2\text{HD}) = 27,899; \quad I_B(\text{C}_2\text{D}_2) = 32,518;$$

$$\Delta = I(\text{C}_2\text{H}_2) + I(\text{C}_2\text{D}_2) - 2I(\text{C}_2\text{HD}) = 0,222;$$

$$I(\text{CH}_4) = 5,328; \quad I_{\perp}(\text{CH}_3\text{D}) = 7,215; \quad I_{\perp}(\text{CD}_3\text{H}) = 8,537;$$

$$I(\text{CD}_4) = 10,57;$$

$$\Delta = I(\text{CH}_4) + I(\text{CD}_4) - I(\text{CH}_3\text{D}) - I(\text{CD}_3\text{H}) = 0,146.$$

Используя (5), получаем в качестве следствия соотношение между вращательными постоянными $A = h/8\pi^2cI_A$, $B = h/8\pi^2cI_B$, $C = h/8\pi^2cI_C$ изотопных молекул:

$$\frac{1}{B(a_{\alpha}a_{\beta}\dots)} + \frac{1}{B(a_{\alpha}^*a_{\beta}^*\dots)} = \frac{1}{B(a_{\alpha}^*a_{\beta}\dots)} + \frac{1}{B(a_{\alpha}a_{\beta}^*\dots)}, \quad (6)$$

и аналогично для A и C .

Рассмотрим далее вращательные частоты. Для двухатомных, линейных молекул и симметричного волчка инфракрасные вращательные частоты выражаются формулой $\nu = 2B(J+1)$ (пренебрегая ничтожно малыми поправочными членами, учитывающими нежесткость молекулы, где J — вращательное квантовое число). Принимая во внимание (6), получаем соотношение между вращательными частотами изотопных молекул, соответствующих данному квантовому числу J :

$$\frac{1}{\nu(a_{\alpha}a_{\beta}\dots)} + \frac{1}{\nu(a_{\alpha}^*a_{\beta}^*\dots)} = \frac{1}{\nu(a_{\alpha}^*a_{\beta}\dots)} + \frac{1}{\nu(a_{\alpha}a_{\beta}^*\dots)}. \quad (7)$$

Это соотношение верно также для вращательных спектров комбинационного рассеяния.

Назовем каждое из соотношений (5), (6), (7), соответственно, правилом сумм для моментов инерции, вращательных постоянных и вращательных частот. Выполнение этих соотношений может служить проверкой правильности интерпретации частот изотопных молекул. Кроме того, они будут полезны для определения неизвестных частот и моментов инерции.

Приведем примеры, показывающие справедливость правил сумм (5), (6) и (7) (см. табл. 1).

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
7 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Свердлов, ДАН, 78, 1115 (1951). ² Л. М. Свердлов, ДАН, 86, № 3 (1952). ³ F. Halverson, Rev. Mod. Phys., 19, 87 (1947). ⁴ J. Simmons, W. Gordy, Phys. Rev., 77, 77 (1950). ⁵ A. Smith, H. Ring, W. Gordy, ibid., 74, 370 (1948). ⁶ G. Matlack, G. Glockler, J. Chem. Phys., 18, 332 (1950).