УДК 539.192

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЛИНЕЙНЫМИ ВНУТРЕННИМИ КООРДИНАТАМИ ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛЫ. НОВЫЙ ТИП ИЗОТОПОИНВАРИАНТНЫХ КООРДИНАТ

А. Я. Цауне

Построена теория, позволяющая рассчитывать производные от линейных естественных координат одной изотопической модификации молекулы непосредственно по аналогичным координатам другой. При этом учтены взаимные повороты подвижных осей, связанных с разными модификациями. Это позволяет выразить силовые постоянные в линейных координатах одной модификации через постоянные другой и отказаться от применения нелинейных координат при проведении расчетов по спектрам нескольких модификаций. Введен новый тип линейных координат, инвариантных относительно изотопических замещений.

Одной из основных причин, по которой в колебательно-вращательной теории используются нелинейные естественные координаты, является их инвариантность относительно изотопического замещения, чего нет у линейных координат. Это позволяет объединять спектры всех изотопических модификаций некоторой молекулы единым силовым полем. Такой подход был предложен в [1] и далее исследовался и развивался или использовался в ряде работ, например в [2-10]. Необходимые в этом методе производные от нелинейных по линейным координатам уже в случае валентных углов достаточно сложны [6], еще более громоздко будут выглядеть производные от угла выхода связи из плоскости, угла между плоскостями и т. д.

Можно, однако, отказаться от использования нелинейных координат, если найти непосредственные соотношения между линейными естественными координатами разных изотопических модификаций молекулы, выбрать силовое поле одной из них за исходное, а силовые поля остальных выразить через исходное, которое и будет объединять спектры всех изотопических модификаций. Более того, на этом пути можно найти новые линейные координаты, которые будут инвариантны относительно изотопических замещений в молекуле.

Изложению предлагаемого подхода и посвящено данное сообщение. При этом явно выписываются лишь те соотношения, которые необходимы для связи силовых постоянных до четвертого порядка включительно.

I. Исходные пункты теории

Будем рассматривать две изотопические модификации N-атомной нелинейной молекулы, одну из которых назовем исходной. Линейные естественные координаты их обозначим через q^i и $q^{i'}$ $(i=1, 2, \ldots 3N-6)$ соответственно.

Принимаем, что равновесные конфигурации модификаций конгруэнтны и будем считать значения координат q^i, $q^{i'}$ взаимно соответствующими для конгруэнтных искаженных конфигураций этих модификаций. Тогда удобно представлять их совпадающими, что изображено на рис. 1 (равновесная) и рис. 2 (искаженная конфигурация).

Вводим обозначения: O, O' — центры масс ядер; m_τ, m'_τ $(\tau=1, 2, \ldots N)$ — массы ядер; $\mathbf{a}_\tau$, $\mathbf{a}'_\tau$ — равновесные радиусы-векторы ядер двух модификаций соответственно. В положении равновесия подвижные системы осей $OXYZ$, $O'X'Y'Z'$, связанные с модификациями, удовлетворяют условиям

$$\sum_\tau m_\tau \mathbf{a}_\tau = 0, \quad \sum_\tau m'_\tau \mathbf{a}'_\tau = 0 \tag{1}$$

и условиям диагональности тензоров инерции, которые в диадном представлении [11] имеют вид

$$\bar{I} = \sum_{\tau} m_{\tau} [(\mathbf{a}_{\tau} \cdot \mathbf{a}_{\tau}) \bar{E} - a_{\tau} a_{\tau}]; \quad \bar{I}' = \sum_{\tau} m'_{\tau} [(\mathbf{a}'_{\tau} \cdot \mathbf{a}'_{\tau}) \bar{E} - \mathbf{a}'_{\tau} \mathbf{a}'_{\tau}]. \tag{2}$$

Здесь $\bar{E}$ — единичная диада.

Положения центров O и O' связаны вектором

$$\mathbf{r}_{oo'} = \Big(\sum_{\eta} m'_{\eta}\Big)^{-1} \sum_{\tau} m'_{\tau} \mathbf{a}_{\tau}. \tag{3}$$

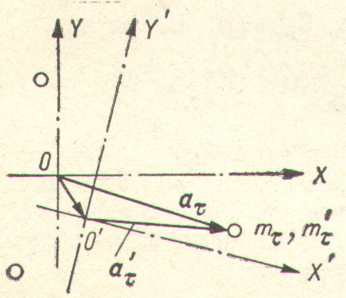
Предположим теперь, что равновесные конфигурации исказились (рис. 2), так что к $\mathbf{a}_{\tau}$ ($\tau = 1, 2, \ldots N$) добавились $\Delta \mathbf{r}_{\tau}$, удовлетворяющие условиям [12]

$$\sum_{\tau} m_{\tau} \Delta \mathbf{r}_{\tau} = 0, \quad \sum_{\tau} m_{\tau} \mathbf{a}_{\tau} \times \Delta \mathbf{r}_{\tau} = 0. \tag{4}$$

Однако

$$\sum_{\tau} m'_{\tau} \Delta \mathbf{r}_{\tau} \neq 0, \quad \sum_{\tau} m'_{\tau} \mathbf{a}'_{\tau} \times \Delta \mathbf{r}_{\tau} \neq 0.$$

Поэтому подвижная система осей $O'X'Y'Z'$ второй модификации, конгруэнтной исходной, должна дополнительно сдвинуться и повернуться относительно $OXYZ$



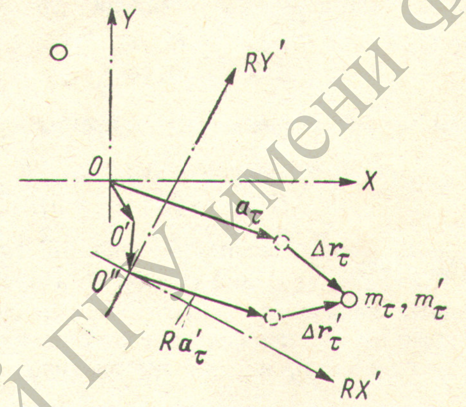


Рис. 1. Равновесные конфигурации молекул. Системы осей и векторов.

Рис. 2. Неравновесные конфигурации молекул. Системы осей и векторов.

так, что приращения векторов $\mathbf{r}'_{\tau 0}$ (которые получаются из $\mathbf{a}'_{\tau}$ дополнительным поворотом), обозначаемые через $\Delta \mathbf{r}'_{\tau}$, должны, аналогично (4), удовлетворять условиям

$$\sum_{\tau} m'_{\tau} \Delta \mathbf{r}'_{\tau} = 0, \quad \sum_{\tau} m'_{\tau} \mathbf{r}'_{\tau 0} \times \Delta \mathbf{r}'_{\tau} = 0.$$

Дополнительный сдвиг задается вектором

$$\mathbf{r}_{o'o''} = \Big(\sum_{\eta} m'_{\eta}\Big)^{-1} \sum_{\tau} m'_{\tau} \Delta \mathbf{r}_{\tau}, \tag{5}$$

и выполняется соотношение $\mathbf{r}'_{\tau 0} = R\mathbf{a}'_{\tau}$, где R — оператор поворота, рассматриваемый ниже. Теперь видно (рис. 2), что имеют место уравнения

$$\mathbf{a}_{\tau} + \Delta \mathbf{r}_{\tau} = \mathbf{r}_{oo'} + \mathbf{r}_{o'o''} + R\mathbf{a}'_{\tau} + \Delta \mathbf{r}'_{\tau} \quad (\tau = 1, 2, \ldots N), \tag{6}$$

которые являются основой дальнейшего вывода.

II. Оператор поворота

Оператор поворота может быть представлен в виде последовательности трех поворотов системы $O'X'Y'Z'$ вокруг ее осей

$$R = R_3 R_2 R_1. \tag{7}$$

Матричное представление составляющих таково [13]

$$R_1=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & c_1 & s_1\\ 0 & -s_1 & c_1\end{bmatrix},\quad R_2=\begin{bmatrix}c_2 & 0 & -s_2\\ 0 & 1 & 0\\ s_2 & 0 & c_2\end{bmatrix},\quad R_3=\begin{bmatrix}c_3 & s_3 & 0\\ -s_3 & c_3 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}, \tag{8}$$

где $s_t=\sin\varphi_t$, $c=\cos\varphi_t$ $(t=1,\ 2,\ 3)$, а φ_t — так называемые углы Брайнта (Картана). Отметим, что применение углов Эйлера для представления R недопустимо, так как при этом возникают математические особенности, когда все три угла стремятся к нулю. Этого нет у углов Брайнта.

В принципе нам необходима зависимость $\varphi_t=\varphi_t(q')$, но найти ее явный вид не удается ввиду нелинейности определяющих уравнений. Практически же необходимо определить лишь производные от φ по q' в равновесной конфигурации, что, как будет показано ниже, нетрудно сделать. Пока же выпишем выражения двух первых производных от R в равновесии.

Дифференцируя (7), можем записать

$$(\partial_{i'}R)_0=\sum_{t=1}^{3}(\partial_{i'}R_t)_0,\quad (\partial_{i'j'}R)_0=(\partial_{i'j'}R)'_0+(\partial_{i'j'}R)''_0, \tag{9}$$

$$(\partial_{i'j'}R)'_0=\sum_{t=1}^{3}(\partial_{i'j'}R)'_0,\quad (\partial_{i'j'}R)''_0=\sum_{t=1}^{3}(\partial_{i'j'}R_t)''_0+(\partial_{i'}R_3)_0(\partial_{j'}R_2)_0+$$
$$+(\partial_{i'}R_3)_0(\partial_{j'}R_1)_0+(\partial_{j'}R_3)_0(\partial_{i'}R_2)_0+(\partial_{i'}R_2)_0(\partial_{j'}R_1)_0+(\partial_{j'}R_3)_0(\partial_{i'}R_1)_0+$$
$$+(\partial_{j'}R_2)_0(\partial_{i'}R_1)_0. \tag{10}$$

Элементы матриц производных в правых частях (9) и (10) имеют вид

$$[(\partial_{i'}R_t)_0]_{sp}=(\partial_{i'}\varphi_t)_0\cdot\varepsilon_{tsp},\quad [(\partial_{i'j'}R_t)'_0]_{sp}=(\partial_{i'j'}\varphi_t)_0\cdot\varepsilon_{tsp},$$
$$[(\partial_{i'j'}R_t)''_0]_{sp}=-(\partial_{i'}\varphi_t)_0(\partial_{j'}\varphi_t)_0\,\delta_{sp}(1-\delta_{ts}), \tag{11}$$

где ε_{tsp} — абсолютно антисимметричный псевдотензор с $\varepsilon_{123}=1$, а δ_{sp} — дельта-символ Кронекера. Разбивка второй, а если потребуется, то и более высоких производных на два слагаемых (9) обусловлена тем, что в первое слагаемое входят производные от φ_t, порядок которых на единицу больше порядка производных во втором слагаемом, и если ввести вектор-столбец

$$(\partial_{i'\ldots n'}\varphi)_0=\begin{bmatrix}(\partial_{i'\ldots n'}\varphi_1)_0\\ (\partial_{i'\ldots n'}\varphi_2)_0\\ (\partial_{i'\ldots n'}\varphi_3)_0\end{bmatrix},$$

то действие оператора

$$(\partial_{i'\ldots n'}R)'_0=\sum_{t=1}^{3}(\partial_{i'\ldots n'}R_t)'_0$$

на некоторый произвольный вектор, например $\mathbf{a}_\tau$, может быть записано в виде векторного произведения

$$(\partial_{i'\ldots n'}R)'_0\,\mathbf{a}_\tau=-(\partial_{i'\ldots n'}\varphi)_0\times\mathbf{a}_\tau. \tag{12}$$

Это существенно в дальнейшем (раздел IV) для уравнений, определяющих $(\partial_{i'\ldots n'}\varphi_t)_0$.

III. Производные от q по q'

Используем известные соотношения [14–16] для рассматриваемых изотопических модификаций

$$\Delta\mathbf{r}_\tau=m_\tau^{-1}\sum_i\sum_j T_{ij}\mathbf{B}_\tau^j q^i,\qquad \Delta\mathbf{r}'_\tau=(m'_\tau)^{-1}\sum_i\sum_j T_{i'j'}\mathbf{B}_\tau^{j'}q^{i'}, \tag{13}$$

$$\sum_j T_{ij}G^{jk}=\delta_{ik},\quad G^{jk}=\sum_\tau m_\tau^{-1}\mathbf{B}_\tau^j\cdot\mathbf{B}_\tau^k,\quad \sum_j T_{i'j'}G^{j'k'}=\delta_{ik},$$
$$G^{j'k'}=\sum_\tau(m'_\tau)^{-1}\mathbf{B}_\tau^{j'}\cdot\mathbf{B}_\tau^{k'}, \tag{14}$$

где $\mathbf{B}_\tau^j$, $\mathbf{B}_\tau^{j'}$ — векторы, определяющие линейные естественные координаты модификаций; G^{jk}, $G^{j'k'}$ — кинематические коэффициенты; T_{ij}, $T_{i'j'}$ — коэффициенты инерции. Так как $\mathbf{B}_\tau^{j'}$ жестко связаны с подвижной системой $O'X'Y'Z'$, то

$$\overline{\mathbf{B}}_\tau^{j'} = R(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)\, \mathbf{B}_\tau^j. \tag{15}$$

Кроме того, имеют место равенства

$$\sum_\tau \mathbf{B}_\tau^k = 0, \quad \sum_\tau \mathbf{a}_\tau \times \mathbf{B}_\tau^k = 0, \quad \sum_\tau \mathbf{a}'_\tau \times \mathbf{B}_\tau^k = 0 \quad (k = 1, 2, \ldots 3N-6). \tag{16}$$

Воспользуемся теперь уравнениями (6), подставив в них (3), (5), (13) и умножив скалярно на $\mathbf{B}_\tau^k$ с суммированием по τ. Учитывая далее (14) и (16), приходим к выражениям

$$q^k = \sum_\tau \mathbf{B}_\tau^k \cdot (R\mathbf{a}'_\tau) - \sum_\tau \mathbf{B}_\tau^k \cdot \mathbf{a}_\tau + \sum_i \sum_j T_{i'j'} \sum_\tau (m'_\tau)^{-1}\, \mathbf{B}_\tau^k \cdot (R\mathbf{B}_\tau^j)\, q^{i'}, \tag{17}$$

которые определяют координаты q исходной изотопической модификации как функции координат q' другой модификации. Тогда, учитывая зависимость

$$R = R(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = R(\varphi_1(q'), \varphi_2(q'), \varphi_3(q')),$$

можем найти производные от q по q'. Для этого дифференцируем (17), переходим к $q^{i'} = 0$ ($i = 1, 2, \ldots 3N-6$), вводим (12) и учитываем (16), что позволяет записать

$$(\partial_{i'} q^k)_0 = \delta_{ik}, \quad (\partial_{i'j'} q^k)_0 = \sum_\tau \mathbf{B}_\tau^k \left[(\partial_{i'j'} R)''_0 \mathbf{a}'_\tau\right] -$$

$$- \sum_\tau (m'_\tau)^{-1} \sum_n \left[T_{n'j'} (\partial_{i'} \varphi)_0 + T_{n'i'} (\partial_{j'} \varphi)_0\right] \cdot [\mathbf{B}_\tau^n \times \mathbf{B}_\tau^k],$$

$$(\partial_{i'j'l'} q^k)_0 = \sum_\tau \mathbf{B}_\tau^k \cdot \left[(\partial_{i'j'l'} R)''_0\, \mathbf{a}'_\tau\right] + \sum_\tau (m'_\tau)^{-1} \sum_n \{T_{n'l'} [(\partial_{i'j'} R)''_0)\, \mathbf{B}_\tau^n] +$$

$$+ T_{n'j'} [(\partial_{i'l'} R)''_0\, \mathbf{B}_\tau^n] + T_{n'i'} [(\partial_{j'l'} R)''_0\, \mathbf{B}_\tau^n]\} \cdot \mathbf{B}_\tau^k -$$

$$- \sum_\tau (m'_\tau)^{-1} \sum_n \{T_{n'l'} (\partial_{i'j'} \varphi)_0 + T_{n'j'} (\partial_{i'l'} \varphi)_0 + T_{n'l'} (\partial_{i'j'} \varphi)_0\} \cdot [\mathbf{B}_\tau^n \times \mathbf{B}_\tau^k], \tag{18}$$

где

$$(\partial_{i'j'l'} R)''_0 = [\partial_{i'j'l'} (R_3 R_2 R_1)]_0 - \sum_{t=1}^{3} (\partial_{i'j'l'} R_t)'_0,$$

$$[(\partial_{i'j'l'} R_t)'_0]_{sp} = (\partial_{i'j'l'} \varphi_t)_0\, \varepsilon_{tsp}.$$

IV. Производные от углов Брайнта

Вновь возвращаемся к уравнениям (6), в которые подставляем (3), (5), (13). Умножая их далее слева векторно на $m_\tau \mathbf{a}_\tau$ и суммируя по τ, а также учитывая (4) и (16), приходим к уравнению

$$\sum_\tau m_\tau \mathbf{a}_\tau \times (R\mathbf{a}'_\tau) + \sum_\tau \frac{m_\tau}{m'_\tau} \sum_i \sum_j T_{i'j'} \left[\mathbf{a}_\tau \times (R\mathbf{B}_\tau^j)\right] q^{i'} = 0, \tag{19}$$

которое является определяющим для оператора поворота. Для наших целей достаточно знать производные от R по q', т. е. производные от φ_t ($t = 1, 2, 3$), так как зависимость R от φ_t известна (9)—(11).

Вводим вспомогательный тензор (в диадных обозначениях)

$$\overset{\leftrightarrow}{J}' = \sum_\tau m_\tau \{(\mathbf{a}'_\tau \cdot \mathbf{a}_\tau)\, \overset{\leftrightarrow}{E} - \mathbf{a}'_\tau \mathbf{a}_\tau\}, \tag{20}$$

сходный с (2). Тогда, дифференцируя (19) по q', используя (9)—(12), (20) и проводя преобразования, приходим к уравнениям, определяющим две первые производные от φ_t

$$\overset{\leftrightarrow}{J}' \cdot (\partial_{i'} \varphi)_0 = \sum_\tau \frac{m_\tau}{m'_\tau} \sum_n T_{n'i'} \left[\mathbf{a}_\tau \times \mathbf{B}_\tau^n\right],$$

$$
\mathfrak{J}' \cdot (\partial_{i'j'}\varphi)_0 = \sum_\tau m_\tau \mathbf{a}_\tau \times [(\partial_{i'j'}R)''_0 \mathbf{a}'_\tau] -
$$

$$
- \sum_\tau \frac{m_\tau}{m'_\tau} \mathbf{a}_\tau \times \sum_n \{[T_{n'j'} (\partial_{i'}\varphi)_0 + T_{n'i'} (\partial_{j'}\varphi)_0] \times B^n_\tau\}. \tag{21}
$$

Определяемые этими уравнениями производные от φ_i позволяют найти производные от R, (9)—(11) и далее — производные от q по q' (18), что дает возможность перейти к последнему этапу расчета.

V. Связь между силовыми постоянными

Считая, что поверхности потенциальной энергии изотопических модификаций молекулы как функции относительного расположения ядер одинаковы (по крайней мере в окрестности равновесия), и обозначая

$$
F_{i \dots n} = (\partial_{i \dots n} V)_0, \quad F_{i' \dots n'} = (\partial_{i' \dots n'} V)_0,
$$

легко получаем

$$
\left.
\begin{aligned}
F_{i'j'} &= F_{ij}, \\
F_{i'j'k'} &= F_{ijk} + \sum_n \sum_{(ijk)}^{(1;\,2)} F_{ni} (\partial_{j'k'} q^n)_0, \\
F_{i'j'k'l'} &= F_{ijkl} + \sum_n \sum_{(ijkl)}^{(2;\,2)} F_{nij} (\partial_{k'l'} q^n)_0 + \sum_n \sum_{(ijkl)}^{(1;\,3)} F_{ni} (\partial_{j'k'l'} q^n)_0 + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_n \sum_m F_{nm} \sum_{(ijkl)}^{(2;\,2)} (\partial_{i'j'} q^n)_0 (\partial_{k'l'} q^m)_0,
\end{aligned}
\right\} \tag{22}
$$

где, например, $\sum\limits_{(ijk)}^{(1;\,2)}$ обозначает суммирование по всем возможным размещениям [17] трех индексов (i, j, k) по двум ячейкам, в первую из которых помещается один из них, а во вторую — два. При этом перестановки индексов внутри ячеек не дают новых размещений. Такой же смысл имеют другие аналогичные суммы.

Совокупность приведенных здесь формул совместно с результатами предыдущих разделов полностью решает задачу выражения силовых постоянных всех изотопических модификаций через постоянные одной из них.

VI. Линейные координаты инвариантные относительно изотопического замещения

Векторы $\mathbf{B}^i_\tau$ ($\tau = 1, 2, \dots N$; $i = 1, 2, \dots 3N-6$), входящие в выражение

$$
q^i = \sum_\tau \mathbf{B}^i_\tau \cdot \Delta \mathbf{r}_\tau,
$$

не зависят от масс ядер (что видно из их определения [14]) и в предположении совпадения равновесных конфигураций изотопических модификаций одинаковы для всех модификаций. Координаты q^i, однако, зависят от масс благодаря условиям Эккарта (4), содержащим массы.

Чтобы получить новые, не зависящие от масс линейные координаты q^i, нужно «динамические» условия (4) заменить «геометрическими»

$$
\sum_\tau \Delta \mathbf{r}_\tau = 0, \quad \sum_\tau \mathbf{a}_\tau \times \Delta \mathbf{r}_\tau = 0.
$$

При этом векторы $\mathbf{a}_\tau$ должны удовлетворять не (1), а

$$
\sum_\tau \mathbf{a}_\tau = 0,
$$

а в условии диагональности тензор (2) нужно заменить тензором

$$\tilde{I} = \sum_{\tau} \{(\mathbf{a}_\tau \cdot \mathbf{a}_\tau) E - \mathbf{a}_\tau \mathbf{a}_\tau\}.$$

Видно, что все эти условия связаны лишь с положением ядер, но не с массами, откуда и следует термин «геометрические».

Теперь для выражения $\Delta \mathbf{r}_\tau$ через новые q^i, т. е. для получения аналога формул (13), вводим геометрические величины, аналоги (14),

$$G^{ij} = \sum_{\tau} \mathbf{B}_\tau^i \cdot \mathbf{B}_\tau^j, \quad \sum_{j} G^{ij} T_{jk} = \delta_{ik}.$$

Это позволяет записать

$$\Delta \mathbf{r}_\tau = \sum_{i} \sum_{j} T_{ij} \mathbf{B}_\tau^j q^i.$$

Выписанные в этом разделе геометрические соотношения полностью определяют новые, линейные по отношению к своим декартовым координатам колебательные координаты q^i. Важно при этом, что они могут быть получены из соответствующих динамических соотношений формальной заменой

$$m_\tau \to 1, \quad \tau = 1, 2, \ldots N. \tag{23}$$

Поэтому, принимая F_{ij}, F_{ijk}, F_{ijkl} (раздел V) за силовые постоянные в инвариантных q^i, можно сохранить все расчетные формулы (22), (18), (21), проведя в них лишь замену (23).

Литература

[1] J. Pliva. Collect. Czechosl. Chem. Commun., *23*, 1839, 1846, 1952.
[2] K. Kuchitsu, L. S. Bartell. J. Chem. Phys., *36*, 2460, 1962.
[3] Z. Cihla, J. Pliva. Collect. Czechosl. Chem. Commun., *28*, 1232, 1963.
[4] M. A. Pariseau, I. Suzuki, J. Overend. J. Chem. Phys., *42*, 2335, 1965.
[5] М. А. Ельяшевич, Л. А. Грибов. ДАН СССР, *166*, 1080, 1966.
[6] А. Я. Цауне, Н. Т. Сторчай, Л. В. Белявская, В. П. Морозов. Опт. и спектр., *26*, 923, 1969.
[7] C. J. Cyvin. J. Molec. Spectr., *36*, 110, 1970.
[8] A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey. Molec. Phys., *24*, 1265, 1972.
[9] А. И. Скотников, Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., *40*, 68, 1976.
[10] Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский, Г. В. Ховрин. Опт. и спектр., *42*, 856, 1977.
[11] Г. Гольдстейн. Классическая механика. ГИТТЛ, М., 1957.
[12] C. Eckart. Phys. Rev., *47*, 552, 1935.
[13] Л. Парс. Аналитическая динамика. «Наука», М., 1971.
[14] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
[15] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.
[16] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. «Наука», М., 1972.
[17] Дж. Риордан. Введение в комбинаторный анализ. ИЛ, М., 1963.

Поступило в Редакцию 19 января 1981 г.