

О ПРИВЕДЕНИИ ПО СИММЕТРИИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Л. В. Белявская, В. С. Кравченко,
Н. К. Морозова и В. П. Морозов

Рассмотрена задача о преобразовании ангармонической потенциальной функции от естественных колебательных координат к координатам симметрии и нормальным координатам в случае двойного вырождения. Изучено влияние матрицы приведения по симметрии, зависящей от выбора произвольного параметра, на ангармонические потенциальные постоянные в координатах симметрии и нормальных координатах. Показано, что выражения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и постоянных ангармоничности инвариантны относительно выбора матрицы приведения.

В данной заметке показывается, что приведение по симметрии ангармонической потенциальной функции, записанной в виде степенного ряда по естественным колебательным координатам, имеет особенности в случае вырождения. Эти особенности иллюстрируются на примере молекул, обладающих осью симметрии третьего порядка (точечная группа симметрии C_{3v} или D_{3h}).

Если наложить на потенциал требование инвариантности относительно производящих операторов симметрии (в качестве которых могут быть выбраны C_3 — поворот на 120° — и одно из отражений в вертикальной плоскости, например, σ_1), то выражение для кубического потенциала в подпространстве трех естественных координат растяжения связей q_i будет иметь вид

$$6V = F_{111}(q_1^3 + q_2^3 + q_3^3) + 3F_{112}[q_1^2(q_2 + q_3) + q_2^2(q_1 + q_3) + q_3^2(q_1 + q_2)] + 6F_{123}q_1q_2q_3 \quad (1)$$

Методом, предложенным в [1, 2], построим преобразование к координатам симметрии ξ_i (ξ_1 — полностью симметричная координата типа симметрии A_1 , ξ_2 и ξ_3 — дважды вырожденные типа E)

$$q = C\xi, \quad (2)$$

где

$$C = \begin{pmatrix} \alpha - (\beta_1 + \beta_2) - (\gamma_1 + \gamma_2) & & \\ \alpha & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha & \beta_2 & \gamma_2 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \beta_2 = \frac{1}{2}(-\beta_1 + \sqrt{2 - 3\beta_1^2}).$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{2 - 3\beta_1^2}, \quad \gamma_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}(3\beta_1 + \sqrt{2 - 3\beta_1^2}). \quad (4)$$

Таким образом, матрица преобразования по симметрии при двойном вырождении содержит один произвольный параметр β_1 .

В координатах симметрии кубический потенциал принимает вид

$$V_{\xi} = V_{111}\xi_1^3 + 3V_{12a2a}(\xi_1\xi_2^2 + \xi_1^2\xi_2) + V_{2a2a2a}(\xi_2^3 - 3\xi_2\xi_3^2) + V_{2b2b2b}(\xi_3^3 - 3\xi_3^2\xi_3). \quad (5)$$

Приведенные постоянные V_{pqr} выражаются через неприведенные F_{ijk} следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} V_{111} &= \frac{1}{3\sqrt{3}}(F_{111} + 6F_{112} + 2F_{123}), \\ V_{12a2a} &= V_{12b2b} = \frac{1}{\sqrt{3}}(F_{111} - F_{123}), \\ V_{2a2a2a} &= -3(\beta_1 + \beta_2)\beta_1\beta_2(F_{111} - 3F_{112} + 2F_{123}), \\ V_{2b2b2b} &= -3(\gamma_1 + \gamma_2)\gamma_1\gamma_2(F_{111} - 3F_{112} + 2F_{123}), \\ V_{2a2a2a} &= -V_{2a2b2b}, \quad V_{2b2b2b} = -V_{2a2a2b}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

причем потенциальные постоянные V_{2a2a2a} и V_{2b2b2b} , описывающие взаимодействия кубов вырожденных координат, определяются неоднозначно, их выражения зависят от выбора параметра β_1 .

Для коэффициентов чистого взаимодействия деформационных координат получаются равенства, аналогичные (6), с соответствующей заменой индексов.

Для приведенных потенциальных постоянных смешанного взаимодействия валентных и деформационных координат может измениться лишь структура второй скобки при неизменном коэффициенте $-3(\beta_1 + \beta_2)\beta_1\beta_2$ или $-3(\gamma_1 + \gamma_2)\gamma_1\gamma_2$.

Необходимо отметить, что приведенные по симметрии кватерные потенциальные постоянные, которые в дальнейшем входят в выражения постоянных ангармоничности, не содержат произвольного параметра.

Рассмотрим теперь на примере молекулы аммиака особенности, связанные с выбором произвольного параметра β_1 . Если выбрать $\beta_1 = 1/\sqrt{6}$, то мы приходим к обычно используемой форме матрицы C (в этой форме она применялась, например, в [3, 4] для приведения по симметрии ангармонического потенциала)

$$C = \begin{pmatrix} \alpha & 2\beta & \gamma \\ \alpha & -\beta & -\gamma \\ \alpha & -\beta & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{6}}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (7)$$

Эта матрица приводит к $V_{2a2a2a} = 0$ при

$$V_{2a2a2a} = \frac{1}{\sqrt{6}}(F_{111} - 3F_{112} + 2F_{123}); \quad (8)$$

таким образом, потенциальные постоянные взаимодействия вырожденных координат при таком выборе матрицы C теряют свою равноценность.

Поэтому представляет интерес преобразование, при котором вырожденные координаты, как и в гармонической задаче, играют одинаковую роль. Его нетрудно найти из условия $V_{2a2a2a} = V_{2b2b2b}$, приводящего к

$$C' = \begin{pmatrix} \alpha & \alpha & \alpha \\ \alpha & \mu & \nu \\ \alpha & \nu & \mu \end{pmatrix}, \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \mu = -\frac{1 + \sqrt{3}}{2\sqrt{3}}, \quad \nu = -\frac{1 - \sqrt{3}}{2\sqrt{3}}. \quad (9)$$

При этом

$$V'_{2a2a2a} = V'_{2b2b2b} = -\frac{1}{2\sqrt{3}}(F_{111} - 3F_{112} + 2F_{123}). \quad (10)$$

Из (8) и (10) следует равенство

$$(V_{2a2a2a})^2 = (V'_{2a2a2a})^2 + (V'_{2b2b2b})^2. \quad (11)$$

Особый интерес приобретает вопрос о том, как выбор параметра β_1 проявляет себя в основных выражениях теории колебательно-вращательных спектров [5, 6].

При переходе к нормальным координатам, зависящим от приведенных потенциальных постоянных, с тремя вырожденными индексами оказываются только постоянные $k_{t\sigma t\sigma}$ и $k_{t\sigma t'\sigma'}$ ($t=3$ соответствует валентной нормальной координате, $t=4$ — деформационной, $\sigma, \sigma' = a, b$). Для этих потенциальных постоянных справедливы соотношения

$$k'_{t\sigma t\sigma} = -\frac{1}{3} k'_{t\sigma t\sigma}, \quad k'_{t\sigma t\sigma'} = -k'_{t\sigma t\sigma'} = \frac{1}{2} k'_{t\sigma t\sigma'}, \quad (t \neq t', \quad t, t' = 3, 4) \quad (12)$$

и аналогичные, получающиеся при перестановке индексов a и b . Появление множителей $1/3$ и $1/2$ в (12) связано с тем, что в [5] при определении $k_{ss\sigma}$ и $k_{ss\sigma\sigma'}$ введены числовые коэффициенты, учитывающие перестановки координат.

Интересно отметить, что в связи с вышеописанной неравноценностью вырожденных координат, возникающей при применении (7), в работе [5] кубический потенциал содержит только десять потенциальных постоянных, тогда как в [3] — четырнадцать потенциальных постоянных (дополнительно включены k_{333} , k_{334} , k_{344} , k_{444}).

Равенства (12) записаны для штрихованных потенциальных постоянных [см. (8) и (10)]; такие же соотношения можно написать для нештрихованных, принимая во внимание, что $k_{ibibib} = k_{ibibib} = 0$.

Проследим теперь, влияет ли выбор β_1 на выражения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и постоянных ангармоничности. В $b_{i\sigma}^{(\alpha\alpha)} = b_{i\sigma}^{(\alpha\alpha)} + b_{i\sigma}^{(\alpha\alpha)}$ слагаемые, зависящие от k_{ibibib} и k_{ibibib} , входят следующим образом:

$$\begin{aligned} & a_{i\sigma}^{(\alpha\alpha)} (3k'_{t\sigma t\sigma} + k'_{t\sigma t\sigma}) + a_{i\sigma}^{(\alpha\alpha)} (3k_{ibibib} + k'_{ibibib}) + \\ & + \left(\frac{\omega_t}{\omega_{t'}}\right)^{3/2} [a_{i\sigma}^{(\alpha\alpha)} (k'_{t\sigma t\sigma'} + k'_{t\sigma t\sigma'}) + a_{i\sigma}^{(\alpha\alpha)} (k'_{t\sigma t\sigma'} + k'_{t\sigma t\sigma'})] = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Равенство нулю скобок следует из (12).

Постоянные ангармоничности $X_{tt} = X_{tata} + X_{tbbb}$ содержат k_{itt}^2 и k_{ittt}^2 для которых аналогично (11) справедливо равенство

$$(k_{tata})^2 = (k'_{tata})^2 + (k'_{tbbb})^2. \quad (14)$$

Таким образом, выражения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и постоянных ангармоничности оказываются инвариантными по отношению к выбору матрицы преобразования по симметрии.

Литература

- [1] Н. К. Морозова, В. П. Морозов. ДАН СССР, 161, 817, 1965.
- [2] Н. К. Морозова, В. П. Морозов. ДАН СССР, 182, 538, 1968.
- [3] X. Morino, K. Kuchitsu, S. Yamamoto. Spectrochim. Acta, 24A, 385, 1968.
- [4] K. Kuchitsu. J. Mol. Spectr., 7, 399, 1961.
- [5] H. H. Nielsen. Rev. Mod. Phys., 23, 90, 1951.
- [6] H. H. Nielsen. Handb. Phys., 37, 173, 1959.

Поступило в Редакцию 20 декабря 1973 г.