

УДК 535.338

**ОТНЕСЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ
ПО СИММЕТРИИ**

Г. Ф. Бурчак, С. В. Краснощеков, Ю. Н. Панченко, В. И. Пупышев

(кафедра физической химии)

1. Один из классических результатов теории колебаний молекул состоит в том, что для молекулы с симметричной равновесной геометрической конфигурацией ядер можно классифицировать нормальные колебания по типам симметрии. Учет симметрии позволяет заметно упростить анализ колебательных спектров симметричных молекул: использовать правила отбора, нумеровать стандартным образом частоты колебаний, идентифицировать обертоны и составные частоты [1, 2]. Типичный подход к анализу колебательных спектров состоит в приведении задачи о малых колебаниях по симметрии до решения проблемы на собственные значения [2, 3], однако в ряде прикладных задач, связанных с использованием декартовой системы координат, нередко проще найти формы колебаний и лишь затем отнести их по симметрии. Таким образом построена большая часть расчетов, опирающаяся на неэмпирические квантовомеханические оценки силовых постоянных [4, 5]. Для классификации колебаний по симметрии в подобных случаях необходимо привлекать вспомогательные алгоритмы. В работе [6] предложен простой метод, применимый для анализа систем с точечными группами C_{3v} или подгруппами группы D_{2h} . В данной работе описан элементарный алгоритм отнесения, пригодный для всех групп, кроме высших групп симметрии T , T_d , O , O_h , I , I_h , редко встречающихся в приложениях.

2. Предполагается, что в результате решения вековой задачи получены векторы c_1, c_2, \dots, c_s , преобразующиеся по определенным неприводимым представлениям группы G . Пусть A_g — один из операторов симметрии, отвечающий элементу симметрии g . Определим функцию $f(g)$ следующим правилом на векторах $\{c_i\}$: $f(g)_{c_i} = 0$, если $A_g c_i = c_i$; $f(g)_{c_i} = 1$, если $A_g c_i = -c_i$ или $A_g c_i$ — линейная комбинация, включающая векторы, отличные от c_i . Идея предлагаемого алгоритма состоит в том, что для некоторого базисного набора элементов симметрии $g_1, g_2, \dots, g_k \in G$ можно определить числа $b, a_j, a_{ij}, \dots, a_{ij\dots k}$ так, что функция вида

$$F = b + \sum_j a_j f(g_j) + \sum_{i,j} a_{ij} f(g_i) \times f(g_j) + \dots + \\ + \sum_{i,j,\dots} a_{ij\dots k} f(g_i) \times f(g_j) \times \dots \times f(g_k)$$

принимает целочисленные значения на векторах $\{c_i\}$, причем $F c_i = N_i$, где N_i — номер неприводимого представления (в некотором фиксированном списке представлений группы G), по которому преобразуется вектор c_i . Для подбора коэффициентов достаточно решить линейную систему уравнений.

Для ряда точечных групп значения коэффициентов $b, a_i, a_{ij}, \dots, a_{ij\dots k}$ наборы базисных элементов g_1, \dots, g_k и списки представлений приведены в таблице, которая составлена для описания функций F ,

Функции F, используемые для классификации нормальных колебаний по типам симметрии*

Группа	Функция F	Порядок следования типов симметрии
C_s	$f(\sigma_n) + 1$	A', A''
C_2	$f(C_2) + 1$	A, B
C_{2v}	$2f(C_2(z)) + f(\sigma_v(xz)) + 1$	A_1, A_2, B_1, B_2
C_{8v}	$-(f(C_3) - 1)f(\sigma_v(xz)) + 2f(C_3) + 1$	A_1, A_2, E
C_{4v}	$f(C_3)(1 - f(C_2)) + 4f(C_2) + 2f(\sigma_v)(1 - f(C_2)) + 1$	A_1, B_1, A_2, B_2, E
C_{2h}	$2f(i) + f(\sigma_h) + 1$	A_g, B_g, B_u, A_u
C_{3h}	$f(C_3(z)) + 2f(\sigma_h) + 1$	A', E', A'', E''
D_{2h}	$4f(i) + 2f(C_2(z)) + f(\sigma(xz)) + 1$	$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, B_{1u}, A_u, B_{3u}, B_{2u}$
D_{3h}	$f(\sigma_v)(1 - f(C_3)) + 2f(C_3) + 3f(\sigma_h) + 1$	$A'_1, A'_2, E', A''_1, E''$
D_{4h}	$5f(i) + 4f(C_2) + 2f(C_4)(1 - f(C_2)) + f(\sigma_v)(1 - f(C_2)) + 1$	$A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{2u}, A_{1u}, B_{2u}, B_{1u}, E_u$
D_{6h}	$8f(C_3) + 4f(C_3^2) + f(i) - 2f(C_2)(f(C_3) - 1) - 2f(C_3)f(C_3^2) + 1$	$A_{1g}, A_{1u}, A_{2g}, A_{2u}, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{2u}, E_{2g}, E_{2u}, E_{1g}, E_{1u}$
D_{2d}	$4f(C_2) + 2f(C'_2)(1 - f(C_2)) + f(\sigma_d)(1 - f(C_2)) + 1$	A_1, B_1, B_2, A_2, E
D_{3d}	$f(\sigma_d)(1 - f(C_3)) + 3f(i) + 2f(C_3) + 1$	$A_{1g}, A_{2g}, A_{2u}, A_{1u}, E_g, E_u$

* Конкретное значение коэффициентов $a_i \dots j$ зависит от выбора последовательности типов симметрии. Значение функций, приведенных в таблице, равно порядковому номеру типа симметрии в списке, данном в третьей колонке таблицы.

классифицирующих по симметрии векторы форм нормальных колебаний при использовании декартовых смещений.

3. Предлагаемый простой алгоритм можно применять и в других задачах: для классификации молекулярных орбиталей в методах ССП или МКССП, для классификации нормальных колебаний в естественных координатах (зависимых или независимых) и т. д., однако в общем случае изменение задачи означает изменение коэффициентов b , a_j , a_{ij} , ..., $a_{ij...k}$ и базисного набора элементов симметрии. При этом построении набор элементов g_1, \dots, g_k надо выбирать так, чтобы $f(g_k)$ позволяли различать анализируемые векторы и чтобы эти наборы по возможности были минимальной длины. Особого внимания заслуживают ситуации, когда группа имеет несколько реализуемых в данном представлении неприводимых представлений размерности 2 или 3. При этом необходим анализ матриц неприводимых представлений [3, 7], а не таблиц характеров, так как нужен анализ законов преобразования отдельных компонент базиса представления.

Следует также обратить внимание на то, чтобы система координат была выбрана фиксированным образом, а векторы c_i многомерных представлений преобразовывались бы именно по тому представлению, для которого определены коэффициенты в функции F , а не по эквивалентному. В случае одномерных представлений ошибки в выборе осей могут изменить тип представления (в силу известной неоднозначности выбора направлений осей, например, для группы D_{2h}).

4. Для того чтобы показать простоту предлагаемого подхода, опишем одну из альтернативных процедур, применяемых для отнесения векторов с помощью таблицы характеров. Предполагается, что по символу группы генерируется таблица неприводимых представлений и список базисных элементов g_1, \dots, g_s , характеры которых различают все неприводимые представления (для точечных групп $s \leq 4$). Пусть T — вспомогательная полносимметричная матрица (например, матрица, сконструированная по матрице кинетической энергии). Разобьем все векторы на группы, отвечающие векторам одного представления, для этого достаточно выполнения условий $(c_i, Tc_j) \neq 0$ для векторов одной группы.

Анализ вырождения (или почти вырождения) частот колебаний позволяет выяснить, какова размерность представления, по которому преобразуются векторы данной группы. (При появлении затруднений можно повторить анализ с помощью вспомогательной матрицы T' , например, модифицированных силовых постоянных; эту же матрицу можно использовать, если это необходимо для одинаковой ориентации векторов одного представления на основе формул Вигнера—Эккарта.) Для группы векторов c_1, c_2, \dots, c_l , относящихся к l -мерному представлению (и имеющих вырожденные частоты), проведем ортогонализацию

и найдем числа $\chi_i = \sum_{j=1}^l (c_j, A_{g_i} c_j)$, где A_{g_i} — матрица преобразо-

вания симметрии. Очевидно, χ_i — характер неприводимого представления, т. е. по числам $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_s$ можно идентифицировать само представление (его символ) и связать с ним не только упомянутые l векторов, но и все векторы данной группы. Такой алгоритм использован одним из авторов в системе программ SPUSH [8]. Обладая рядом достоинств, он тем не менее заметно уступает в простоте алгоритму, описанному в п. 2. Действительно, использование таблицы дает простой метод, не только легко оформляемый как программа для ЭВМ, но и пригодный для анализа колебаний без помощи ЭВМ. Как полезный

прием отметим также возможность использования не всех координат вектора s_i , а лишь той их части, которая относится к любой группе эквивалентных атомов молекулы (если не все координаты нулевые). Особенно удобно при анализе использовать атомы, лежащие в частных положениях (на элементах симметрии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949. [2] Вильсон Е., Дешиус Д., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., 1960. [3] Петрашень М. И., Грифонов Е. Д. Применение теории групп в квантовой механике. М., 1967. [4] G-82. Binkley J. S., Frish M. J., DeFrees D. J. et al. Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, Pennsylvania, 15213. [5] Pulay P.//Theor. chim. acta. 1979. 50. P. 299. [6] Christen P.//Mol. Struct. 1978. 48. P. 101. [7] Salthouse J. A., Ware M. J. Point group characters tables and related data. Cambridge Univ. Press, 1972. [8] Пупышев В. И., Симкин В. Я., Сафонов А. А., Хрустов В. Ф., Дементьев А. И., Степанов Н. Ф.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1983. 24. С. 38.

Поступила в редакцию
20.05.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2, ХИМИЯ. 1988. Т. 29. № 4

УДК 541.128

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКОВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ГАЗОФАЗНЫМ КОМПОНЕНТАМ

Е. В. Кероглу, А. Х. Кероглу, Р. Е. Мардалейшвили, Ю. И. Рапопорт,
Ж. Я. Смородинская

(кафедра химической кинетики)

Определение известными методами порядка реакции по газофазным компонентам реакционной смеси в гетерогенно-каталитических процессах нередко методически затруднено. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что вследствие отравления катализатора, которое имеет место практически во всех случаях превращения органических и многих неорганических соединений, скорость реакции по ходу процесса меняется из-за изменения не только парциальных давлений компонентов реакционной смеси, но и активности катализатора. С другой стороны, определение порядков реакции по начальным скоростям, когда еще нет заметного отравления катализатора, также не всегда возможно, поскольку убыль концентрации исходных веществ в системе в начальный момент происходит как за счет их превращения, так и в результате их адсорбции на первоначально чистой поверхности катализатора.

В случаях, когда кинетика процесса осложнена такими явлениями или когда по каким-либо причинам необходимо измерить порядки реакции на разных глубинах протекания процесса, по нашему мнению, целесообразно использовать способ «импульсного введения газофазного компонента реакционной смеси», разработанный в нашей лаборатории при изучении кинетики каталитической циклотримеризации ацетилена на оксиде ниобия [1] и успешно применяемый нами при исследовании кинетики различных гетерогенно-каталитических процессов.

1. Описание способа. Суть способа состоит в импульсном изменении в системе парциального давления одного из компонентов реакционной смеси на любой произвольно выбранной глубине превращения исходных веществ. Импульсное изменение парциального давления ком-