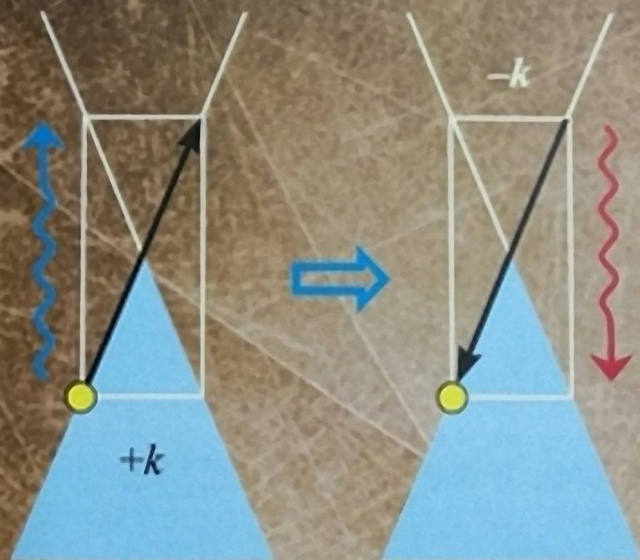


Б.А. КОЛЕСОВ

ПРИКЛАДНАЯ КР-СПЕКТРОСКОПИЯ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Б.А. Колесов

ПРИКЛАДНАЯ КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Ответственный редактор
член-корреспондент РАН *Н.В. Суровцев*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2018

УДК 544
ББК 22.344
К60



Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 18-13-00010, не подлежит продаже

Рецензенты

д-р физ.-мат. наук *Л.Н. Мазатов*

д-р физ.-мат. наук *А.Г. Милёхин*

Колесов Б.А.

К60 Прикладная КР-спектроскопия / Б.А. Колесов; отв. ред. Н.В. Суровцев; Рос. акад. наук, Сиб. отд.-нис, Ин-т неорганической химии; Мин-во образ. и науки РФ, Новосиб. пац. иссл.-д. гос. ун-т. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. – 397 с.

В настоящей книге излагаются вопросы колебательной спектроскопии, главным образом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния. Монография включает теоретическое описание эффектов ИК-поглощения и рамановского рассеяния, колебаний молекул, анализ колебаний по симметрии, характеристику фононов в кристаллах и эффектов, связанных с поглощением и рассеянием на фононах. Рассмотрены свойства колебательных полос (частота, интенсивность, поляризация, полуширина), нелинейные эффекты и эффекты ангармонизма в колебательных спектрах. Дано описание экспериментальной техники получения раман-спектров. В последних главах изложены результаты исследования колебательных спектров молекулярных кристаллов, характеристик водородных связей, поведения изолированных молекул в полостях кристаллов методом рамановской спектроскопии. Обсуждаются спектры наночастиц, различных форм углерода, магнитных возбуждений.

Книга рассчитана на научных сотрудников, работающих в области химии, минералогии, биологии, а также на студентов физических и химических специальностей.

Утверждено к печати Ученым советом

Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

ISBN 978-5-7692-1577-3

© Издательство СО РАН. 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Колебательная спектроскопия, включающая инфракрасное поглощение (ИК-поглощение) и комбинационное (рамановское) рассеяние (КР) света, является мощным физическим методом исследования твердых, жидких и газообразных соединений. При этом ИК-спектроскопия в большей степени аналитический метод, а КР – исследовательский.

Книга адресована прежде всего студентам и научным работникам, чьи интересы лежат в области исследования химических, минералогических, биологических систем. Это требует от специалиста не только профессиональных знаний в каждой из названных областей, но и ясного представления о процессах, происходящих в среде при рассеянии или поглощении электромагнитного излучения. По этой причине в книге, кроме общих сведений из области физики твердого тела, большое внимание уделяется описанию тех физических явлений, которые уже давно и детально проработаны и считаются как бы не требующими дополнительных разъяснений. К ним относятся понятия гармонического осциллятора, симметрии колебаний, ангармонизма и др. Эти явления, однако, лежат в основе колебательной спектроскопии, неявным образом присутствуют в каждом колебательном спектре, и их понимание необходимо на любом уровне работы с колебательными спектрами. Изложение ведется на предельно простом уровне, обеспечивающем понимание сути явления, часто в ущерб строгому теоретическому описанию. Небольшое исключение составляют лишь первые две главы, где представлены теория рассеяния света и теория колебаний. Но и здесь приводится скорее общая схема теории и опускаются многие детали. Это делается отчасти для того, чтобы у читателя не возникло желание закрыть книгу уже на второй странице.

Настоящая книга является глубоко переработанным вариантом предыдущего издания «Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии» (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009). Существенной переработке подверглись практически все главы и,

кроме того, введены новые, например, главы о водородной связи, спектроскопии молекулярных кристаллов, ангармонизме колебаний, нелинейных явлениях в КР-спектроскопии, колебаниях различных форм углерода, рассеянии на спиновых волнах. Вместе с тем удален ряд материалов, не представляющих большого интереса и слабо проработанных.

В книге значительно расширены справочные данные о колебаниях различных химических соединений. Эти данные получены в основном из анализа литературы, оригинальных статей и монографий.

В тексте приводится большое число спектров КР соединений, органических и неорганических. Все они получены автором в процессе работы в ИНХ СО РАН.

Автор будет благодарен за присланные замечания и отзывы по адресу: kolesov@niic.nsc.ru

Глава 1

КОМБИНАЦИОННОЕ (РАМАНОВСКОЕ) РАССЕЯНИЕ СВЕТА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КРАТКОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

1.1. УПРУГОЕ И НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Колебательная спектроскопия является практически единственным физическим методом, представляющим информацию о парном потенциале взаимодействия между атомами. Эта информация заложена в частотах колебаний системы. Колебательный спектр соединения может быть получен двумя различными методами: спектроскопией инфракрасного поглощения и комбинационного (рамановского) рассеяния*. Инфракрасное поглощение и рамановское рассеяние света характеризуются различными правилами отбора и поэтому прекрасно дополняют друг друга.

Кратко рассмотрим процессы, приводящие к возникновению того и другого эффекта.

Пусть имеется полярная двухатомная молекула и электромагнитная волна $E = E_0 \cos(\omega_l t)$ с переменной частотой ω_l . Электрическое поле падающего излучения взаимодействует с заряженными атомами молекулы. Когда частота излучения достаточно мала и сравнивается с частотой собственных механических колебаний молекулы, квант света поглощается, а в системе возникает квант колебаний (рис. 1.1). Более сложная, чем двухатомная, молекула (система колеблющихся атомов) обычно обладает набором различных колебаний, и мы наблюдаем в этом случае спектр инфракрасного поглощения, состоящий из нескольких полос поглощения.

Когда частота падающего излучения велика и приближается к частоте разрешенного оптического дипольного перехода между различными электронными состояниями молекулы или кристалла, мы наблюдаем спектр поглощения в УФ- и видимой области.

* Эффект комбинационного рассеяния был открыт почти одновременно Ч. Раманом и К. Кришнаном [1] в Индии и выдающимися советскими физиками Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом [2] в России в 1928 г. По этой причине в зарубежных публикациях метод называется рамановским, а в отечественной литературе – комбинационным рассеянием света. В настоящем тексте используются оба термина.

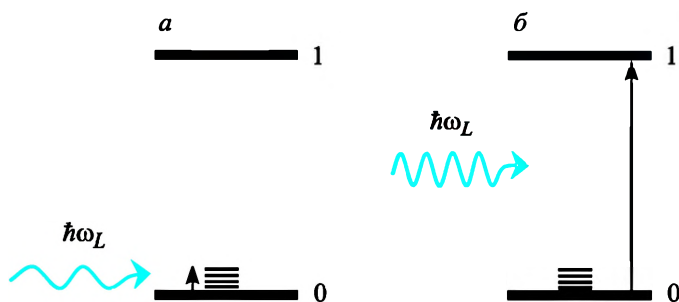


Рис. 1.1. Возникновение спектра поглощения на колебаниях (а) и электронных переходах (б)

А что происходит, когда частота электромагнитной волны больше, чем частота атомных колебаний, и меньше, чем частота дипольного электронного перехода? В этом случае электронная подсистема в состоянии реагировать на изменение электрического поля, а атомная – нет. Под действием внешнего поля электронное облако молекулы смещается, образуя диполь, колеблющийся с частотой падающего излучения. Этот процесс можно описать как поглощение электроном энергии падающей волны и его возбуждение в состояние, которое часто для удобства называют виртуальным, т.е. не являющимся стационарным состоянием данной системы*.

Время жизни электрона в виртуальном состоянии мало, и электрон вынужден покинуть его, испуская квант света с той же самой энергией, что и энергия падающей волны, порождая рэлеевское рассеяние (рис. 1.2, а). Однако даже за то короткое время, что электрон находится в виртуальном состоянии, благодаря электрон-колебательному (электрон-фононному в кристалле) взаимодействию в системе возможно возникновение кванта механических колебаний, после чего электрон возвращается в начальное состояние с испусканием кванта света с энергией, меньшей энергии падающего фотона на энергию рожденного колебания. Этот процесс изображен на рис. 1.2, б. При этом в спектре рассеяния света мы будем наблюдать основную (несмещенную рэлеевскую) линию ω_i и еще одну сопутствующую линию с меньшей частотой, отличающейся от частоты ω_i на частоту рожденного кванта механического колебания.

* Как будет показано ниже, ни классическое, ни квантово-механическое описание процесса рамановского рассеяния не требуют присутствия виртуального состояния. Его привлечение, однако, в значительной степени упрощает схему процесса рассеяния и делает ее исключительно наглядной.

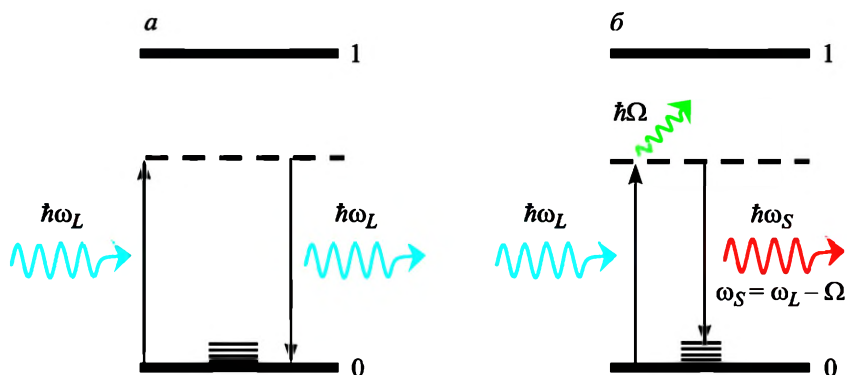


Рис. 1.2. Схема возникновения упругого рэлеевского (а) и неупругого рамановского (б) рассеяния. Зеленым цветом обозначено возбужденное механическое колебание (фонон) $\hbar\Omega$

Это и есть спонтанное рамановское (комбинационное) рассеяние. Необходимо, однако, отметить, что процесс рассеяния, изображенный на рис. 1.2, б, не является единственно возможным. Если в системе уже присутствуют равновесные (тепловые) колебания, то вполне вероятна и несколько иная схема рассеяния, при которой квант колебания не рождается, а, наоборот, поглощается из числа уже имеющих в системе. Этот процесс изображен на рис. 1.3. В этом случае в спектре наблюдаются линии рассеяния с частотами, большими частоты падающего света на частоту поглощенного кванта. Поэтому принято различать стоксово (рис. 1.2) и антистоксово (рис. 1.3) рассеяние.

Основное отличие между ИК-поглощением и рамановским рассеянием состоит в том, что падающее излучение взаимодействует с колеблющимися атомами в первом случае и с их электронной подсистемой – во втором.

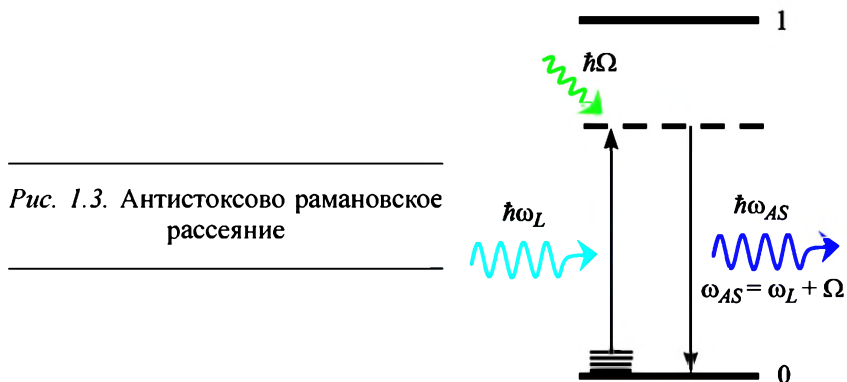


Рис. 1.3. Антистоксово рамановское рассеяние

1.2. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ НА КОЛЕБАНИЯХ

Для выяснения причин возникновения неупругого рамановского рассеяния на колебаниях необходимо рассмотреть вопрос о взаимодействии излучения с атомной системой. Электрическое поле падающей электромагнитной волны

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_l t) \quad (1.1)$$

приводит к возникновению в атомной системе наведенного дипольного момента

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}. \quad (1.2)$$

Если поляризуемость* α есть постоянная, $\alpha = \alpha_0$, не зависящая от времени, получаем

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_l t). \quad (1.3)$$

Иными словами, возникает дипольный момент, колеблющийся гармонически с той же самой частотой ω_l . Такой дипольный момент (диполь Герца) излучает, и энергия излучения во всех направлениях пространства в единицу времени есть

$$W_s = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \mathbf{P}}{dt^2} \right|^2 = \frac{2\omega_l^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathbf{E}_0^2 \cos^2 \omega_l t. \quad (1.4)$$

Излучение диполя создает когерентный рассеянный свет с постоянной частотой и фазой. Усреднение по времени дает

$$W_s = \frac{2\omega_l^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathbf{E}_0^2 \overline{\cos^2 \omega_l t} = \frac{\omega_l^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathbf{E}_0^2. \quad (1.5)$$

Это так называемое рэлеевское рассеяние. Если рассеивающие частицы упорядочены в системе, как атомы в кристалле, то рассеянный свет интерферирует в одном направлении, совпадающем с направлением падающего луча в кристалле, и мы наблюдаем

* Термин «поляризуемость» используется для атомов и молекул. Для описания отклика в твердых телах и жидкостях предпочитают использовать понятие «поляризации», которая есть сумма индуцированных дипольных моментов от всех частичек, составляющих среду. При этом поляризация $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$, где χ – диэлектрическая (или просто электрическая) восприимчивость. Последняя величина связана с молекулярной поляризуемостью α простым соотношением: $\chi = N\alpha$ (N – число частиц в единице объема). По этой причине в литературе можно встретить изложение теории раман-эффекта с использованием диэлектрической восприимчивости, однако ни суть эффекта, ни основные формулы при этом не меняются.

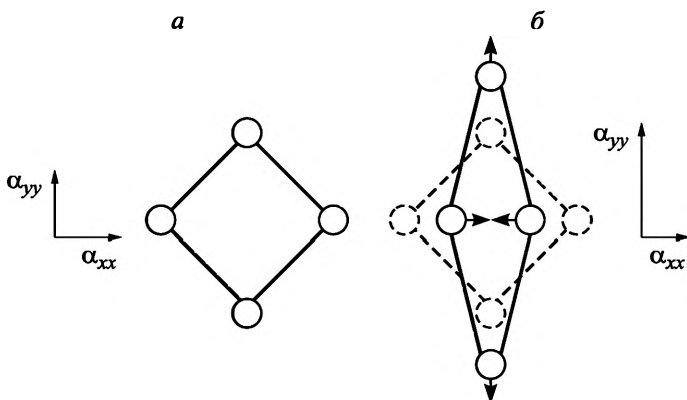


Рис. 1.4. Поляризуемость гипотетической квадратной молекулы в состоянии покоя (а) и во время колебания (б)

свет, проходящий сквозь кристалл. Рэлеевское рассеяние во всех направлениях происходит как раз из-за нарушения упорядоченного распределения рассеивающих частиц. Например, флуктуации плотности газа ответственны за рассеяние солнечного света в атмосфере, а синий цвет неба объясняется четвертой степенью частоты в выражении для энергии рассеяния.

Мы должны рассмотреть, однако, что происходит, когда поляризуемость системы (молекулы, кристалла) меняется во времени в процессе колебания. (Поляризуемость является тензорной величиной и обычно определяется тензором второго ранга. Подробнее об этом см. гл. 6.) В самом деле, для гипотетической квадратной молекулы (рис. 1.4, а) компоненты α_{xx} и α_{yy} тензора поляризуемости вдоль направлений x и y соответственно равны между собой. Интуитивно ясно, что они становятся различными при деформации молекулы во время колебания (рис. 1.4, б).

Колебания системы не являются хаотичными, а определяются набором так называемых нормальных колебаний ω_i с соответствующими нормальными координатами ξ_i (определение нормальных колебаний и координат будет дано в гл. 2). Разлагая компоненты тензора поляризуемости в ряд Тейлора по нормальным координатам, получаем

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \xi_k} \right)_0 \xi_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \xi_k \partial \xi_l} \right)_0 \xi_k \xi_l \dots, \quad (1.6)$$

где $\xi_k, \xi_l \dots$ — нормальные координаты колебательных мод с частотами ω_k, ω_l и т.д., $\rho, \sigma = x, y, z$. Индекс «0» в производной показывает, что ее значение определяется в положении равновесия.

В гармоническом приближении, пренебрегая членами со степенью ξ выше, чем 1, можно записать

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k \xi_k, \quad (1.7)$$

где

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \xi_k} \right)_0 \quad (1.8)$$

есть производная поляризуемости по нормальной координате. Поскольку соотношения (1.7) и (1.8) выполняются для всех компонент тензора поляризуемости и производной поляризуемости, перепишем (1.7) в более простой форме:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_0 \xi_k. \quad (1.9)$$

Предполагая простое гармоническое смещение атомов во время колебания, зависимость от времени ξ_k может быть выражена как

$$\xi_k = \xi_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \quad (1.10)$$

(ξ_{k0} – амплитуда нормальной координаты, δ – фаза колебания). Теперь выражение (1.2) для дипольного момента мы можем переписать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = & \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_l t) + \\ & + \alpha'_k \xi_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \mathbf{E}_0 \cos(\omega_l t). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Используя известное тригонометрическое соотношение для произведения косинусов, получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_l t) + (1/2) \alpha'_k \xi_{k0} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_l - \omega_k)t - \delta_k] + \\ & + (1/2) \alpha'_k \xi_{k0} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega_l + \omega_k)t + \delta_k]. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Можно видеть, что кроме первого члена, отвечающего за когерентное рэлеевское рассеяние, в выражении (1.12) появляются два дополнительных термина, описывающих некогерентное (фаза δ случайна для каждого колебания) рамановское рассеяние с частотой $\omega_l - \omega_k$ (стоксова часть) и $\omega_l + \omega_k$ (антистоксова часть). Как и прежде, интенсивность рамановского рассеяния есть

$$\bar{W}_S = A(\omega_l - \omega_k)^4 |\alpha'_k|^2 E_0^2 \quad (1.13)$$

(стоксово рассеяние),

$$\bar{W}_{AS} = A(\omega_l + \omega_k)^4 |\alpha'_k|^2 E_0^2 \quad (1.14)$$

(антистоксово рассеяние), A – константа. В обоих случаях интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату амплитуды

электрического поля падающего света, квадрату амплитуды производной поляризуемости системы и четвертой степени частоты рассеянного излучения.

В заключение необходимо отметить, что предложенная здесь упрощенная схема не является в полном смысле теорией рассеяния, а полученные выражения лишены многих значимых деталей. К единственному важному результату, полученному выше, следует отнести лишь выявление источника возникновения двух компонент рассеяния: стоксовой и антистоксовой. Однако физика процесса комбинационного рассеяния света намного богаче, поэтому и необходимо перейти к следующему, более высокому уровню теоретического описания данного явления.

1.3. ПОЛУКЛАССИЧЕСКИЙ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ*

Дипольный момент \mathbf{P} , наведенный в системе (атом, молекула, кристалл) электрическим полем $\mathbf{E}_l = \mathbf{e}_l^\sigma E_l$ (\mathbf{e}_l^σ – единичный вектор поляризации падающей электромагнитной волны) есть

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{e}_l^\sigma E_l. \quad (1.15)$$

Перепишем выражение (1.4) для энергии, излучаемой колеблющимся электрическим диполем \mathbf{P} в единицу времени в виде

$$\frac{dW_s}{d\Omega} = \frac{\omega_l^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s^\rho \cdot \mathbf{P}|^2 = \frac{\omega_l^4}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s^\rho \cdot \alpha \cdot \mathbf{e}_l^\sigma|^2 E_l^2, \quad (1.16)$$

где $d\Omega$ – элемент телесного угла, ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды, \mathbf{e}_s^ρ – единичный вектор поляризации рассеянного излучения, $\rho, \sigma = x, y, z$.

Процесс рассеяния принято характеризовать дифференциальным сечением рассеяния $d\sigma/d\Omega$, которое можно получить, разделив (1.16) на энергию $W_l = \varepsilon_0 c E_l^2$, падающую на единицу площади в единицу времени:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_l^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 c^4} |\mathbf{e}_s^\rho \cdot \alpha \cdot \mathbf{e}_l^\sigma|^2. \quad (1.17)$$

В последнем выражении неизвестной величиной является поляризуемость системы. Для ее нахождения обычно полагают, что рассеивающая среда состоит из набора N электронных осцилляторов в единице объема. Каждый осциллятор можно представить как

* Излагается в соответствии с [3].

электрон массой m и зарядом e , связанный с ядром, и эта связь характеризуется силовой постоянной f . Уравнение движения для такого гармонического осциллятора записывается обычным образом:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_r^2 x = 0, \quad (1.18)$$

где $\omega_r^2 = f / m$ – частота колебаний осциллятора (в квантовой механике ω_r интерпретируется как частота, при которой атом поглощает свет, т.е. частота электронного перехода). Для осциллятора, находящегося во внешнем поле E_l , в выражение (1.18) введем силу $F = eE_l/m$:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_r^2 x = F. \quad (1.19)$$

Кроме того, реальная физическая система характеризуется конечным временем жизни (затуханием осциллятора), что добавляет в уравнение движения (1.19) еще одно слагаемое:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma_r \frac{dx}{dt} + \omega_r^2 x = F. \quad (1.20)$$

Решением уравнения движения (1.20) для электронного осциллятора с собственной частотой ω_r и коэффициентом затухания γ_r , находящегося в электрическом поле падающей волны частоты ω_l , является следующее:

$$x = \frac{(e / m) E_l}{\omega_r^2 - \omega_l^2 - i \omega_l \gamma_r}. \quad (1.21)$$

Поскольку $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} = ex$, получаем:

$$\alpha = \frac{e^2 / m}{\omega_r^2 - \omega_l^2 - i \omega_l \gamma_r}. \quad (1.22)$$

Подставляя (1.22) в (1.17), получаем выражение для сечения рассеяния:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \omega_l^4}{(\omega_r^2 - \omega_l^2)^2 + \omega_l^2 \gamma_r^2} |e_l^\sigma \cdot e_s^\rho|^2, \quad (1.23)$$

где $r_e = e^2 / 4\pi\epsilon_0 mc^2$ – классический радиус электрона. Вдали от резонанса, т.е. при $\omega_l \ll \omega_r$, выражение (1.23) можно переписать как

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \frac{\omega_l^4}{\omega_r^4} |e_l^\sigma \cdot e_s^\rho|^2. \quad (1.24)$$

Формула (1.24) описывает упругое рассеяние изотропной среды. Как и прежде, чтобы получить неупругое рассеяние, необхо-

димо рассмотреть, как меняется поляризуемость системы при колебании. Каждая колебательная мода ω_l характеризуется смещением N атомов в молекуле, зависящим от времени как $\exp(\pm i\omega_l t)$. Смещения k -атома в молекуле ($k = 1, 2, \dots, N$) $q_k^{(l)}$ выразим через нормальные координаты ξ (определение нормальной координаты будет дано в гл. 2, соотношение (2.40)) в комплексной форме:

$$q_k^{(l)}(\pm\omega_l, t) = \mathbf{e}_k \xi e^{-i\omega_l t} + \mathbf{e}_k^* \xi^* e^{i\omega_l t}, \quad (1.25)$$

где \mathbf{e}_k – единичный вектор смещения k -атома. Отсюда, разлагая поляризуемость в ряд по нормальной координате ξ , получаем соотношение, аналогичное (1.6):

$$\begin{aligned} \alpha(\omega_l, \xi) = & \alpha(\omega_l) + \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \xi e^{-i\omega_l t} + \frac{\partial \alpha}{\partial \xi^*} \xi^* e^{i\omega_l t} + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^2} \xi^2 e^{-2i\omega_l t} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^{*2}} \xi^{*2} e^{2i\omega_l t} + \dots \end{aligned} \quad (1.26)$$

Подставляя (1.26) в (1.17) и ограничиваясь линейными членами разложения (1.26), получаем рассеяние без изменения частоты ω_l (рэлеевское) и с частотой $\omega_l \pm \omega_l$ (стоксово и антистоксово рассеяние). Для последних двух дифференциальное сечение запишется как

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_s}{d\Omega} = & \frac{(\omega_l - \omega_l)^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| \mathbf{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot \mathbf{e}_l \right|^2 \langle \xi \xi^* \rangle \\ & \text{(стоксово рассеяние),} \end{aligned} \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{as}}{d\Omega} = & \frac{(\omega_l + \omega_l)^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| \mathbf{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot \mathbf{e}_l \right|^2 \langle \xi^* \xi \rangle \\ & \text{(антистоксово рассеяние),} \end{aligned} \quad (1.28)$$

где угловые скобки означают усреднение по основному состоянию молекулы. Для их расчета смещения ξ и ξ^* заменяют на операторы ξ и ξ^\dagger , тесно связанные со стандартными операторами рождения и уничтожения фонона b^\dagger и b . Опуская довольно сложные квантово-механические выкладки (см., например, [4]), приведем окончательный результат вычисления стоксовых и антистоксовых множителей: $\langle \xi \xi^* \rangle$ и $\langle \xi^* \xi \rangle$,

$$\langle \xi \xi^\dagger \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_l} (n+1) - \text{стоксова компонента}, \quad (1.29)$$

$$\langle \xi^\dagger \xi \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_l} n - \text{антистоксова компонента}, \quad (1.30)$$

где n определяет статистическую (Максвелла – Больцмана) заселенность колебательного состояния

$$n = \frac{1}{e^{\hbar\omega_l/kT} - 1}. \quad (1.31)$$

Подставляя последние выражения в (1.27) и (1.28), получаем

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \frac{\hbar(\omega_l - \omega_l)^4}{2\omega_l(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| \mathbf{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot \mathbf{e}_l \right|^2 (n+1)$$

(стоксово рассеяние), (1.32)

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \frac{\hbar(\omega_l + \omega_l)^4}{2\omega_l(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| \mathbf{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot \mathbf{e}_l \right|^2 n$$

(антистоксово рассеяние). (1.33)

То, что антистоксово рассеяние пропорционально числу фононов с данной энергией, следует из определения антистоксова процесса: для того, чтобы произошел акт рассеяния с поглощением фонона, необходимо, чтобы этот фонон присутствовал в системе. А вот то обстоятельство, что интенсивность стоксова рассеяния состоит из двух компонент, одна из которых также пропорциональна числу фононов в системе с точно такой же частотой, что и рассеиваемый фонон, кажется на первый взгляд неожиданным. Разобраться в этом сложном явлении помогает, как ни странно, хорошо известный эксперимент с двумя одинаковыми маятниками, закрепленными на одной нити. Если в одном из маятников возбудить колебание, то в силу связи между ними это колебание в течение некоторого времени полностью передастся второму маятнику, при этом колебания первого прекратятся. Затем процесс начинается в обратную сторону. Такая перекачка энергии из одного осциллятора в другой и обратно становится возможной вследствие тождественности их собственных частот колебаний.

Теперь, возвращаясь к процессу рассеяния света на колебании, легко понять, что рождение фонона ω при рассеянии становится значительно вероятнее в случае, если в системе уже есть колебание с такой же частотой, которое как бы «раскачивает» систему и благодаря кинематической связи между фононами помогает образованию другого такого же колебания. В процессе рассеяния нет

нужды в передаче энергии от одного осциллятора к другому, поскольку в этом случае энергия забирается у фотона. Независящая же от температуры часть стоксова рассеяния возникает благодаря существованию нулевых колебаний, которые и обеспечивают необходимые возмущения системы.

Пропорциональность интенсивности процесса генерации возбуждений числу уже имеющихся в системе таких же возбуждений характерно для всех частиц с целым спином, т.е. бозонов. С этой точки зрения стоксово рамановское рассеяние совершенно аналогично хорошо известному явлению спонтанного и вынужденного излучения света. В самом деле, если атом переходит в возбужденное состояние, которое, в отличие от рассматриваемого нами процесса рамановского рассеяния, как правило, является стационарным, т.е. разрешенным, то время жизни этого состояния оказывается, тем не менее, конечным, и электрон возвращается в основное состояние с излучением кванта света либо под действием нулевых колебаний электромагнитного поля (спонтанное излучение), либо кванта внешнего поля с той же энергией (стимулированное излучение).

Из выражений (1.32) и (1.33) находим для отношения интенсивностей антистоксова I_A и стоксова I_S рассеяния:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{(\omega_i + \omega_j)^4}{(\omega_i - \omega_j)^4} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_j}{kT}\right). \quad (1.34)$$

Соотношение (1.34) позволяет оценить реальную температуру в рассеивающем объеме образца (вдали от резонанса). А поскольку этот объем очень часто представлен просто локальной точкой на поверхности кристалла или порошка, то предложенный метод измерения температуры является практически единственным в данном случае.

Возвращаясь к соотношениям (1.27) и (1.28), необходимо заметить, что их смысл тот же, что и соотношений (1.13) и (1.14). Но, получая те и другие, мы не рассматривали зависимость поляризуемости системы (1.22) от частоты падающего излучения. Анализ этой зависимости представляет собой непростую задачу, и поэтому мы ограничимся здесь лишь констатацией того, что при приближении частоты падающего излучения к энергии разрешенного электронного перехода в выражении для сечения рассеяния возникает резонансный множитель, который после некоторых упрощений может выглядеть как

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{(\omega_i^2 - \omega_r^2)^2 + \omega_i^2 \gamma^2}. \quad (1.35)$$

В квантово-механическом описании индуцированный электрический диполь классической теории заменяется на дипольный момент $(\mathbf{p})_h$ перехода из начального состояния i в конечное f . Но, как видно на рис. 1.2, в процессе рамановского рассеяния оба состояния, начальное и конечное, являются основным электронным состоянием системы, т.е. $(\mathbf{p})_h = 0$, с той лишь разницей, что состояние f относится к колебательно возбужденному. В то же время частота падающей электромагнитной волны ω_L много больше $\omega_{if} = E_{if}/\hbar$, где E_{if} – разность энергий начального и конечного состояний. Поэтому для расчета дипольного момента перехода в квантовой механике используется промежуточное состояние r – реальное (стационарное) возбужденное электронное состояние системы. Вместе с тем энергия E_r возбужденного состояния может быть любой, но обычно принимается, что ω_L меньше $\omega_r = E_r/\hbar$. Термин «меньше» означает в данном случае, что частота лазерного возбуждения ω_L отстроена от частоты резонанса ω_r на много частот колебаний системы ω_{ij} . При этом условии коэффициент поглощения системы (вероятность перехода из основного состояния в возбужденное) практически не зависит от колебания системы, а само колебание может рассматриваться как ее статическая деформация, и молекула может быть охарактеризована в каждый момент времени определенной поляризуемостью.

Квантово-механическая схема рассеяния и обозначение состояний представлены на рис. 1.5. Следуя этой схеме, дипольный момент перехода $(\mathbf{p}^{(1)})_h$ из начального состояния в конечное в рамках теории приближений и при учете в промежуточных разложениях только членов, линейных по полю E (на что указывает верхний индекс в обозначении дипольного момента), должен быть пропорционален как матричному элементу $\langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle$ перехода из началь-

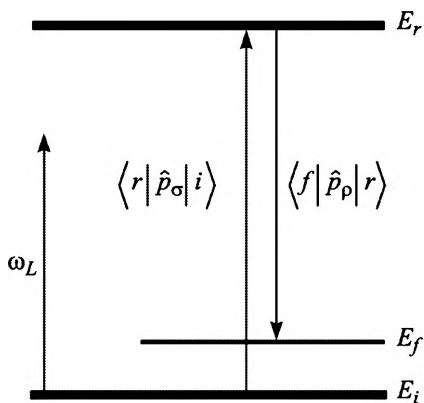


Рис. 1.5. Обозначение состояний, используемых в квантово-механическом расчете

ного состояния i в промежуточное r , так и матричному элементу $\langle f|\hat{p}_p|r\rangle$ перехода из состояния r в конечное f . Г. Плачек [5] показал, что p -компонента $(p^{(1)})_p$ может быть записана как

$$(p_p^{(1)})_i = \frac{1}{2\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f|\hat{p}_p|r\rangle\langle r|\hat{p}_\sigma|i\rangle}{\omega_{ri} - \omega_i - i\Gamma_r} + \frac{\langle f|\hat{p}_\sigma|r\rangle\langle r|\hat{p}_p|i\rangle}{\omega_{rf} + \omega_i + i\Gamma_r} \right\} \times \\ \times \tilde{E}_{\sigma 0} \exp(-i\omega_\sigma t) + \text{комплексно-сопряженное}, \quad (1.36)$$

где суммирование проводится по всем формально возможным промежуточным состояниям r (для простоты вся сумма может быть заменена лишь одним состоянием). В этом выражении \hat{p} – оператор дипольного момента (оператор электронной координаты), Γ_r – полуширина состояния r системы, $\omega_\sigma = \omega_f - \omega_i$. Комплексно-сопряженная часть выражения (1.36) важна лишь в начальный момент развития процесса рассеяния и в стационарном случае может быть опущена.

Числитель выражения (1.36) содержит матричные элементы переходов между состояниями i , таким образом, описывает вероятности возбуждения системы и взаимодействия с фононом. Знаменатель $\omega_{ri} \pm (\omega_i + i\Gamma_r)$ является представленным выше резонансным множителем.

Введем общее выражение для $p\sigma$ -компонент поляризуемости $(\alpha_{p\sigma})_i$:

$$(\alpha_{p\sigma})_i = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f|\hat{p}_p|r\rangle\langle r|\hat{p}_\sigma|i\rangle}{\omega_{ri} - \omega_i - i\Gamma_r} + \frac{\langle f|\hat{p}_\sigma|r\rangle\langle r|\hat{p}_p|i\rangle}{\omega_{rf} + \omega_i + i\Gamma_r} \right\}. \quad (1.37)$$

Вдали от резонанса ($\omega_i \ll \omega_{ri}$) членом $i\Gamma_r$ можно пренебречь, поэтому

$$(\alpha_{p\sigma})_i = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f|\hat{p}_p|r\rangle\langle r|\hat{p}_\sigma|i\rangle}{\omega_{ri} - \omega_i} + \frac{\langle f|\hat{p}_\sigma|r\rangle\langle r|\hat{p}_p|i\rangle}{\omega_{rf} + \omega_i} \right\}. \quad (1.38)$$

Первый терм в фигурных скобках обычно значительно больше второго благодаря резонансному знаменателю, поэтому вторым термом часто пренебрегают для простоты. Теперь необходимо выражение (1.38) для поляризуемости подставить в разложение (1.26) и, ограничившись, как и прежде, гармоническим приближением, получить интенсивность рамановского рассеяния с помощью соотношений (1.32) и (1.33). Однако переход от теоретических выражений к численным значениям интенсивностей для молекул и кристаллов является до сих пор сложной задачей.

Приведенный здесь анализ отличается от упрощенной классической схемы (§ 1.2) появлением резонансного множителя, который очень часто делает зависимость интенсивности рассеяния от длины волны возбуждающего излучения намного более сильной, чем четвертая степень частоты в выражениях (1.13) и (1.14). При приближении частоты лазерной линии к частоте электронного перехода интенсивность рассеяния может возрасти в сотни и тысячи раз (см. гл. 8). Кроме того, интенсивность рассеяния оказалась зависящей от тепловой заселенности колебательного состояния, что прежде всего сказывается на отношении интенсивностей стоксова и антистоксова рассеяния.

Глава 2

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ

2.1. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР В КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

Гармонический осциллятор представляет собой приближение, которое в физике используется для описания свободных колебаний различных систем: механических, электрических, электромагнитных. Приближение состоит в том, что возвращающая сила, действующая на систему при отклонении от равновесия, считается линейно зависящей от величины отклонения, т.е. $F = -fx$, где f – коэффициент пропорциональности (жесткость пружинки, силовая постоянная химической связи). И хотя последнее условие выполняется только для малых отклонений в механических системах и слабых полях в электромагнитных колебаниях, теория гармонического осциллятора является основополагающей в колебательных процессах.

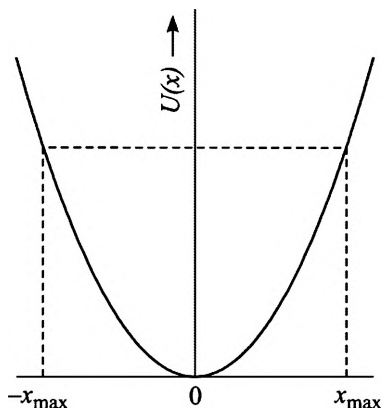
Мы будем рассматривать одномерный гармонический осциллятор, в котором, по определению, потенциальная энергия $U(x)$ одной частицы массой m квадратично меняется с координатой x (рис. 2.1) по закону

$$U(x) = \frac{1}{2}fx^2, \quad (2.1)$$

а кинетическая энергия приобретает вид

$$T(x) = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{p^2}{2m}. \quad (2.2)$$

Рис. 2.1. Потенциальная энергия одномерного гармонического осциллятора



Запишем уравнение движения гармонического осциллятора:

$$m\ddot{x} = -\frac{dU}{dx} = -fx, \quad \ddot{x} + \frac{f}{m}x = \ddot{x} + \omega^2 x = 0, \quad (2.3)$$

где $\omega = (f/m)^{1/2}$. Решением (2.3) является любое из следующих двух:

$$x = x_{\max} \sin(\omega t + \varphi), \quad x = x_1 \cos \omega t + x_2 \sin \omega t, \quad (2.4)$$

где произвольные постоянные x_{\max} , φ , x_1 и x_2 связаны между собой как

$$x_{\max} = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}, \quad \operatorname{tg} \varphi = -\frac{x_2}{x_1}. \quad (2.5)$$

(Равенства (2.5) следуют из тригонометрического уравнения $\sin(\omega t + \varphi) = \sin \omega t \cos \varphi + \cos \omega t \sin \varphi$.) Это решение описывает гармонические колебания с частотой ω , амплитудой x_{\max} и начальной фазой φ . Круговая частота ω соотносится со спектроскопической частотой ν как

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{f}{m}}. \quad (2.6)$$

Для определенности выберем одно из двух решений для гармонического осциллятора (2.4), а именно:

$$x = x_{\max} \sin(\omega t + \varphi), \quad (2.7)$$

$$p = m\dot{x} = m\omega x_{\max} \cos(\omega t + \varphi) = p_{\max} \cos(\omega t + \varphi). \quad (2.7a)$$

Из (2.1) и (2.2) имеем

$$U(x) = \frac{1}{2}fx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x_{\max}^2 \sin^2(\omega t + \varphi), \quad (2.8)$$

$$T(x) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x_{\max}^2 \cos^2(\omega t + \varphi). \quad (2.9)$$

Полная энергия, равная сумме потенциальной и кинетической энергий, остается постоянной при колебании:

$$\begin{aligned} E = T + U &= \frac{1}{2}m\omega^2 x_{\max}^2 \sin^2(\omega t + \varphi) + \\ &+ \frac{1}{2}m\omega^2 x_{\max}^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2}m\omega^2 x_{\max}^2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Потенциальная энергия U становится равной полной E при $x = \pm x_{\max}$, следовательно, кинетическая энергия должна обращаться

в нуль в этих точках, являющихся поворотными для классического осциллятора. При $x = 0$, т.е. в положении равновесия, потенциальная энергия обращается в нуль, а кинетическая приобретает максимальное значение. Вероятность обнаружения колеблющейся частицы в состоянии с координатой x максимальна в поворотных точках $x = \pm x_{\max}$, где скорость движения атомов становится равной нулю, и минимальна – в положении равновесия. Средние значения координаты и импульса равны нулю, поскольку

$$\begin{aligned}\bar{x} &= x_{\max} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin(\omega t + \varphi) d\varphi = 0, \\ \bar{p} &= p_{\max} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\omega t + \varphi) d\varphi = 0.\end{aligned}\tag{2.11}$$

Однако средние значения квадратов координаты и импульса отличны от нуля:

$$\begin{aligned}\overline{x^2} &= x_{\max}^2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(\omega t + \varphi) d\varphi = \frac{x_{\max}^2}{2}, \\ \overline{p^2} &= p_{\max}^2 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\omega t + \varphi) d\varphi = \frac{p_{\max}^2}{2}.\end{aligned}\tag{2.12}$$

Отсюда среднеквадратичные отклонения есть:

$$\begin{aligned}\delta x &= \sqrt{\overline{x^2} - (\bar{x})^2} = \frac{x_{\max}}{\sqrt{2}}, \\ \delta p &= \sqrt{\overline{p^2} - (\bar{p})^2} = \frac{p_{\max}}{\sqrt{2}}.\end{aligned}\tag{2.13}$$

2.2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Решение проблемы квантового гармонического осциллятора непосредственно связано с появлением квантовой механики. Само это явление намного сложнее, чем то, которое представляет собой классический осциллятор. По этой причине мы сначала получим формальное решение, каким оно обычно предлагается в учебниках по квантовой механике, а затем попытаемся прояснить основные особенности, присущие квантовому осциллятору.

Для квантово-механического решения задачи гармонического осциллятора необходимо найти собственные значения и собствен-

ные функции оператора энергии \hat{H} . Введя обобщенный импульс $p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m\dot{q}$ (q – координата) и принимая во внимание выражения (2.1) и (2.2) для кинетической и потенциальной энергии осциллятора, запишем функцию Гамильтона

$$H(p, q) = T(p) + U(q) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} f q^2. \quad (2.14)$$

Заменяя классический импульс p на оператор импульса $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$, т.е. заменяя импульс на математическую операцию, которая, действуя на функцию, приводит к определению импульса системы, – получаем для оператора энергии гармонического осциллятора

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} f q^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} f q^2. \quad (2.15)$$

Решение задачи на собственные значения для оператора Шредингера (стационарное уравнение Шредингера)

$$\hat{H}\Psi_n(q) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} f q^2 \right\} \Psi_n(q) = E_n \Psi_n(q) \quad (2.16)$$

определяет спектр энергий

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.17)$$

(где $\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$, так же как и в классическом осцилляторе, а n – колебательное квантовое число, принимающее целые значения $n = 0, 1, 2, \dots$) и собственные функции

$$\Psi_n(q) = \frac{1}{N_n} H_n(\beta q) e^{-\frac{\beta^2 q^2}{2}} = \frac{1}{N_n} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}; \quad (2.18)$$

здесь N_n – нормировочный множитель, $\beta = \frac{1}{q_{\max}(0)}$, $\xi = \beta q$.

Функции $H(\xi)$ – это полиномы Эрмита степени n ($n = 0, 1, 2, \dots$), записываемые как

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, \\ H_1(\xi) &= 2\xi, \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \end{aligned} \quad (2.19)$$

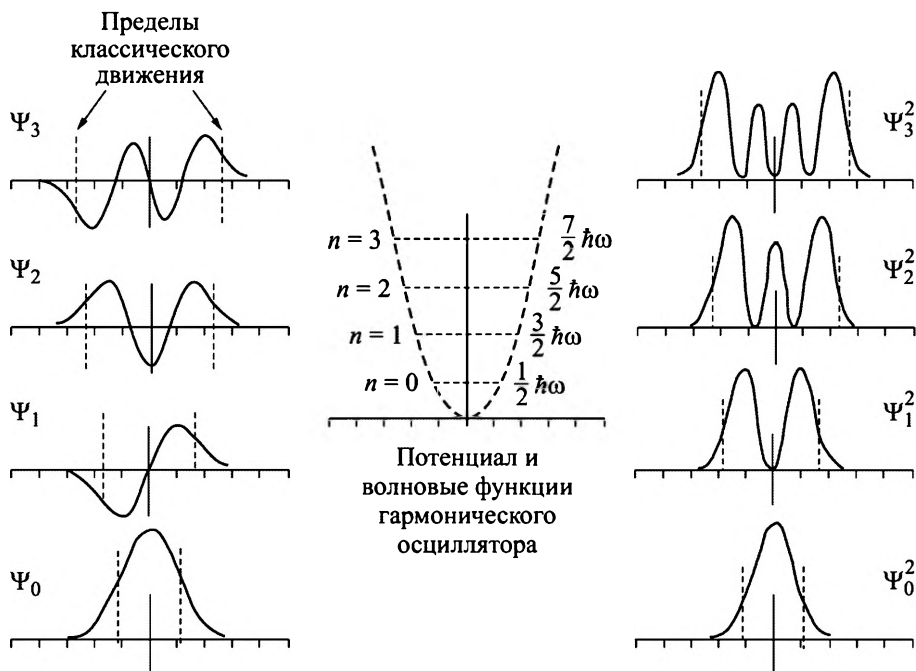


Рис. 2.2. Волновые функции гармонического осциллятора. Деления шкалы абсцисс проставлены в единицах ξ

Волновые функции (2.18) и их квадраты, показывающие распределение вероятности значений координат, изображены на рис. 2.2. Можно видеть, что функции ψ_0 и ψ_2 являются четными по отношению к изменению знака координаты, а функции ψ_1 и ψ_3 — нечетными. Вероятность распределения максимальна в центре (в классическом положении равновесия) для функции ψ_0 и смещается к поворотным точкам для остальных функций. В отличие от классического осциллятора, вероятность за пределами классического движения не нулевая, но спадает экспоненциально, и, кроме того, может иметь несколько максимумов в пределах осциллятора.

Вероятность перехода между состояниями n и n' при действии электромагнитного поля в главном порядке определяется дипольным приближением. При этом можно считать потенциал возмущения в виде $\varphi = dE$, где d — дипольный момент, равный eq , E — амплитуда электромагнитного поля. Таким образом, в этом случае энергию возмущения можно считать линейной функцией q , соответственно вероятность перехода будет определяться квадратом матричного элемента координаты q между состояниями $|n\rangle$ и $|n'\rangle$:

$$\langle n|q|n'\rangle = \int \Psi_n q \Psi_{n'} dq. \quad (2.20)$$

Воспользовавшись волновыми функциями (2.18) и (2.19), найдем, что, например, вероятность перехода $0 \rightarrow 1$ будет пропорциональна интегралу от четной функции q^2 и потому конечна, а вероятность перехода $0 \rightarrow 2$ пропорциональна интегралу от нечетной функции q^3 и равна нулю, поскольку интегрирование проводится в симметричных пределах. Эти наблюдения составляют частный случай от общего правила отбора, согласно которому разрешены только переходы между соседними квантовыми состояниями, т.е. с изменением квантового числа n на единицу:

$$\Delta n = \pm 1. \quad (2.21)$$

Доказательство правил отбора (2.21) основано на том, что излучательные переходы с большой точностью можно считать дипольными, в которых момент количества движения фотона равен \hbar . Следовательно, момент количества движения колебания при излучении или поглощении кванта света может измениться только на единицу, что удовлетворяет условию (2.21).

Средние значения координаты и импульса стационарных состояний гармонического квантового осциллятора определяются интегралами

$$\begin{aligned} \bar{q} &= \langle \psi_n | q | \psi_n \rangle = 0, \\ \bar{p} &= \langle \psi_n | p | \psi_n \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

и равны нулю, поскольку интегрирование ведется по всем значениям величин: положительным и отрицательным.

В квантовом осцилляторе мгновенные значения координаты и импульса частицы не определяются (эти физические величины не являются наблюдаемыми); вместо них обычно находят средние значения квадратов координаты и импульса. Мы, однако, можем выразить амплитуду колебаний квантового осциллятора через наблюдаемые параметры. В классической механике энергия колебаний определяется выражением (2.10), а в квантовом случае – выражением (2.17). Приравняв обе величины, получим для амплитуды квантового осциллятора:

$$q_{\max}(n) = \sqrt{\frac{2\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right)}{m\omega}}. \quad (2.23)$$

В такой записи величина $q_{\max}(n)$ является для квантового осциллятора аналогом точкам поворота классического. Исходя из равен-

ства кинетической и потенциальной энергий осциллятора, максимальное значение импульса выражается через координату как

$$p_{\max}(n) = m\omega q_{\max}(n) = \sqrt{2\hbar m\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)}. \quad (2.24)$$

Среднее значение квадратов координаты и импульса квантового осциллятора определяются выражениями:

$$\begin{aligned} \overline{q^2} &= \langle \psi_n | q^2 | \psi_n \rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{m\omega} = \frac{q_{\max}^2(n)}{2}, \\ \overline{p^2} &= \langle \psi_n | p^2 | \psi_n \rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar m\omega = \frac{p_{\max}^2(n)}{2}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

а среднеквадратичные отклонения:

$$\begin{aligned} \delta q(n) &= \sqrt{\frac{2\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right)}{m\omega}} = \frac{q_{\max}(n)}{\sqrt{2}}, \\ \delta p(n) &= \sqrt{\hbar m\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)} = \frac{p_{\max}(n)}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Мы видим, что среднеквадратичные отклонения координаты и импульса для классического (2.13) и квантового (2.26) осцилляторов, выраженные через их амплитуды, совпадают.

В квантовой механике энергия колебаний гармонического осциллятора, определяемая выражением 2.17, представляет собой систему последовательных равноотстоящих уровней

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega, \quad (2.27)$$

где частота перехода между уровнями

$$\omega = \frac{E_{n+1} - E_n}{\hbar} \quad (2.28)$$

в точности равна частоте колебания классического гармонического осциллятора, что является важным соответствием между результатами обеих теорий. Однако минимальная энергия квантового осциллятора равна не нулю, как классического, а

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (2.29)$$

Это так называемые нулевые колебания, существующие даже при температурах, близких к абсолютному нулю (см. также гл. 9).

Существование нулевых колебаний при абсолютном нуле является следствием волновой природы частицы и может быть подтверждено соотношением неопределенности Гейзенберга

$$\Delta p \Delta x \sim \hbar, \quad (2.30)$$

в котором, если положить $\Delta p = 0$ (отсутствие колебаний), Δx должна становиться бесконечно большой (покоящаяся частица существует во всем пространстве!), что для нашего случая нереально.

Амплитуда нулевых колебаний, как следует из (2.23), равна

$$q_{\max}(0) = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (2.31)$$

а среднеквадратичное отклонение

$$\delta q(0) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}. \quad (2.32)$$

Выражение (2.17) для энергии квантового осциллятора можно переписать, используя (2.23):

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} m\omega^2 q_{\max}^2(n). \quad (2.33)$$

В (2.33) квантовое число n определяет амплитуду колебания. В такой записи энергия квантового и классического осцилляторов меняется с амплитудой колебаний одинаковым образом (см. (2.10) для полной энергии классического осциллятора). Разница лишь в том, что в классическом осцилляторе энергия является непрерывной функцией амплитуды колебаний, а в квантовом возрастание энергии (и амплитуды) происходит дискретно, каждый раз изменяясь на величину $\hbar\omega$.

Волновые функции (2.18) являются волновыми функциями стационарных состояний, определяющими энергию осциллятора. При этом каждое из стационарных состояний характеризуется одной и той же частотой колебания ω . Показанные на рис. 2.2 осцилляции имеют отношение к самой волновой функции и не являются колебаниями осциллятора. Волновая функция частицы в квантовой механике должна иметь форму осцилляций, что следует из ее названия. Согласно де-Бройлю, квантовая частица – это еще и волна, длина которой в случае прямолинейного движения частицы определяется ее импульсом p :

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (2.34)$$

Поскольку область рассматриваемого нами квантового осциллятора пространственно ограничена, для существования стационарных состояний необходимо выполнение определенных граничных условий: в этой области должно укладываться целое число полуволн частицы (спад амплитуды волны должен коррелировать со спадом волновой функции на границе осциллятора). Необходимость согласования энергии осциллятора, длины волны де-Бройля частицы и амплитуды (линейного размера осциллятора) приводит к дискретности всех этих величин, т.е. к квантованию.

Оценим длину волны де-Бройля частицы в квантовом осцилляторе.

$$\lambda(n) = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}} = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar}{m\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)}}. \quad (2.35)$$

При $n = 0$

$$\lambda(0) = 2\pi\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}. \quad (2.36)$$

Мы видим, что порядок величин $\lambda(0)$ и амплитуды нулевых колебаний осциллятора $q_{\max}(0)$ (2.31) один и тот же. (Численное различие между ними обусловлено тем, что в одном случае речь идет об амплитуде, а в другом – о длине волны, и, кроме того, движение в осцилляторе происходит в ограниченном пространстве, а длина волны де-Бройля относится к прямолинейному движению частицы.) С возрастанием квантового числа n амплитуда колебаний увеличивается, а длина волны де-Бройля уменьшается. При этом квантовое число n оказывается равным числу нулей волновой функции стационарного состояния на отрезке $(-x_{\max}, +x_{\max})$ осциллятора и таким образом получает вполне определенную интерпретацию.

Стационарные состояния – это состояния с определенной энергией и постоянными средними значениями координаты и импульса. Им нет аналога в классической механике. Решения, полученные выше, определяют энергии стационарных состояний и вид волновых функций. Но они не содержат колебаний в классическом понимании, т.е. множителя $\cos(\omega t)$. Чтобы создать подобие классическому осциллятору, необходимо решить уравнение Шредингера для волновых функций, зависящих не только от координаты, но и от времени [1]. Опуская все математические выкладки, приведем лишь конечный результат. При $t = 0$ гармонический осциллятор

можно описать как сумму всех его стационарных состояний, взятых с некоторыми коэффициентами c_n :

$$|\phi(0)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0) |\psi_n\rangle. \quad (2.37)$$

Тогда зависящая от времени волновая функция $\phi(t)$ записывается как

$$|\phi(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0) e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(0) e^{-i\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega t} |\psi_n\rangle. \quad (2.38)$$

Последнее выражение содержит множители $e^{\pm i\omega t}$, являющиеся синусоидальными функциями времени и угловой частоты ω . Оно говорит о том, что зависящая от времени волновая функция гармонического осциллятора является волновым пакетом, формируемым из стационарных состояний, т.е. из тех самых волн, которые представляет собой частица в каждом из стационарных состояний.

Выражение (2.17) для энергии квантового осциллятора, удивительное по своей простоте и лаконичности, таит в себе, однако, опасность быть неверно истолкованным. Последовательное увеличение квантового числа n не означает, что возбужденные состояния с $n = 1, 2, 3 \dots$ характеризуются частотами колебаний $\omega, 2\omega, 3\omega \dots$. Как и классический, квантовый осциллятор имеет одну собственную частоту колебаний — ω , но энергию, зависящую от квантового числа n . (То, что возбужденные колебательные состояния имеют одну и ту же частоту, легко подтверждается экспериментально. В самом деле, при увеличении температуры кристалла в интервале, например, 0–300 К низкочастотные моды в спектре не меняют своей частоты, за исключением ангармонического смещения (о нем речь пойдет в гл. 9), несмотря на то, что их колебательное квантовое число увеличивается благодаря тепловому возбуждению.)

Возникает, однако, вопрос: что такое обертона колебания? Обертон — это колебание с удвоенной частотой, и в идеальном гармоническом осцилляторе обертоны и составные частоты запрещены, т.е. отсутствуют. Но они могут наблюдаться в ангармоническом (реальном) осцилляторе. Как будет показано в гл. 9, в ангармоническом осцилляторе благодаря превышению сил отталкивания над возвращающими силами любые колебания приводят к увеличению расстояния между атомами и, следовательно, понижению частоты колебания. Это значит, что возникающий при рассеянии фонон понижает свою собственную частоту колебания. Иначе говоря, за короткое время, порядка полупериода-периода колебания, частота фонона должна снизиться от значения ω_0 (частота

«голового» фонона) до значения $\omega_0 + \Delta_{\text{ph}}$, где Δ_{ph} – отрицательный ангармонический вклад от самого фонона. Зависимость частоты фонона от времени позволяет разложить функцию $\omega(t)$ в ряд Фурье по гармоникам, т.е. в ряд, члены которого пропорциональны как $\sin(\omega t)$, так и $\sin(2\omega t)$, $\sin(3\omega t)$ и т.д. Именно этот эффект, т.е. изменение частоты колебания в короткий временной интервал в ангармоническом осцилляторе, является ответственным за появление обертонов и составных тонов в спектре.

В заключение необходимо отметить, что в квантовой механике задача гармонического осциллятора имеет точное решение только в случае колебаний *одной* частицы в параболической потенциальной яме, изображенной на рис. 2.1. Простейшим же объектом колебательной спектроскопии является двухатомная молекула. Но задача определения стационарных состояний для двухатомной молекулы уже слишком сложна. Дело в том, что колебания молекул состоят из смещений как ядер, так и электронной составляющей. Учесть оба типа смещений одновременно в общем виде не удастся даже для двухатомной молекулы. (Частные задачи с учетом движения и ядер, и электронов в настоящее время решаются с применением современных программ и вычислительной техники.) Последнее обстоятельство, однако, оказывает влияние на форму потенциальной кривой взаимодействия между атомами в молекуле. Основные же результаты, полученные выше при решении задачи квантового гармонического осциллятора, т.е. дискретность энергетического спектра, амплитуды колебаний, наличие нулевых колебаний и др., остаются в силе для молекулярных систем любой сложности. Вопрос о характере межатомного потенциала взаимодействия будет рассмотрен подробнее в гл. 9.

2.3. КОЛЕБАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ

Уравнение движения для системы частиц, т.е. молекулы, может быть записано в форме уравнения Ньютона:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial U}{\partial q_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 3N, \quad (2.39)$$

где кинетическая энергия T зависит только от скоростей, а потенциальная U – от координат. Для одномерного гармонического осциллятора это выражение преобразуется в дифференциальное уравнение (2.3).

Из теории малых колебаний следует, что кинетическая и потенциальная энергии могут быть выражены как

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j. \quad (2.40)$$

Каждое из этих выражений представляет собой квадратные матрицы $3N \times 3N$, в которых по диагонали расположены элементы, характеризующие отдельную колебательную координату, т.е. приведенную массу в матрице кинетической энергии и ее силовую постоянную в матрице потенциальной энергии. В качестве колебательных координат обычно выбирают естественные координаты молекулы – длины связей, углы между связями, двугранные углы. Недиagonalные члены в выражении для кинетической энергии определяют влияние изменения геометрии молекулы в процессе колебания на приведенную массу данной i -й координаты, а в выражении для потенциальной энергии – влияние изменения j -х колебательных координат на силовую постоянную i -координаты. Разделяя в выражениях (2.40) диагональные и недиагональные члены, получим

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_{ii} \dot{q}_i^2 + \sum_{i,j(i>j)} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (2.41)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_i f_{ii} q_i^2 + \sum_{i,j(i>j)} f_{ij} q_i q_j.$$

Если пренебречь недиагональными взаимодействиями, получаем набор независимых гармонических осцилляторов, где координата меняется по закону

$$q_i = q_{i0} \sin \omega_i t = q_{i0} \sin 2\pi \nu_i t \quad (2.42)$$

с частотой

$$\omega_i = 2\pi \nu_i = \sqrt{\frac{f_{ii}}{m_{ii}}}. \quad (2.43)$$

Если же недиагональными взаимодействиями нельзя пренебречь, что, как правило, имеет место, можно привести выражения (2.40) к диагональному виду, если исходные координаты q_i записать в виде линейных комбинаций:

$$\xi_\lambda = \sum_i C_{\lambda i} q_i. \quad (2.44)$$

Новые координаты ξ_λ представляют собой так называемые *нормальные координаты*, в которых T и U приобретают вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} m_{\lambda} \dot{\xi}_{\lambda}^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} f_{\lambda} \xi_{\lambda}^2, \quad (2.45)$$

где m_{λ} и f_{λ} – новые константы, зависящие от прежних и коэффициентов преобразования $C_{\lambda i}$. Замечательным свойством нормальных координат является то, что в них мы снова получаем набор независимых осцилляторов, но теперь каждый осциллятор включает в себя колебания всех исходных колебательных координат молекулы, объединяемых недиагональными взаимодействиями, а не колебания отдельных связей или углов, как это было в случае (2.43). Полная энергия колебаний опять равна сумме энергий гармонических осцилляторов с частотами *нормальных колебаний*

$$\omega_{\lambda} = \sqrt{\frac{f_{\lambda}}{m_{\lambda}}}. \quad (2.46)$$

Нормальная координата включает в себя описание смещений всех атомов молекулы в процессе одного нормального колебания. Для более детального выяснения свойств нормальных координат необходимо выяснить, как каждый атом молекулы смещается при возникновении нормального колебания. Для этого исходные координаты q_k обычно выражаются через нормальные координаты с помощью обратного преобразования

$$q_k = \sum_{\lambda} d_{k\lambda} \xi_{\lambda}. \quad (2.47)$$

В случае одного определенного нормального колебания ξ_j обратное преобразование дает

$$q_k^{(j)} = d_{kj} \xi_j = d_{kj} \xi_{j0} \sin \omega_j t. \quad (2.48)$$

Пользуясь понятием кинематического и потенциального взаимодействия координат, уравнение движения в естественных координатах можно записать как

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} W_{ij} q_j = 0, \quad (2.49)$$

где W_{ij} – коэффициенты полного взаимодействия, включающие в себя силовые постоянные связей, массы атомов, а также кинематическое и потенциальное взаимодействие связей, т.е. недиагональные элементы, одновременно. Выражение (2.49) представляет

собой систему совместных линейных дифференциальных уравнений второго порядка. Решениями (2.49) являются гармонические колебания с пока еще неизвестными частотой ω и фазой ε :

$$q_i = q_{0i} \sin(\omega t + \varepsilon). \quad (2.50)$$

В данном гармоническом колебании каждый атом молекулы колеблется около положения равновесия с одинаковой частотой ω и фазой ε . То есть все атомы проходят положения равновесия и максимального отклонения в одно и то же время, но их смещения характеризуются различной амплитудой. Колебание с такими характеристиками называется нормальным, а частота – нормальной (или фундаментальной) частотой колебания. Экспериментальный колебательный спектр (ИК и/или КР) соединения – это спектр его нормальных колебаний. При этом каждое нормальное колебание (каждая экспериментальная колебательная мода) включает в себя смещение всех атомов молекулы, т.е. колебание всех связей и углов молекулы, однако относительное участие разных пар атомов в каком-либо нормальном колебании различно. Определение степени участия отдельных колебательных координат в экспериментально наблюдаемых модах (отнесение линий в спектре) и есть основной предмет экспериментальной колебательной спектроскопии.

Если выражение (2.50) подставить в (2.49), получаем систему уравнений

$$\sum_{i=1}^{3N} (W_{ii} - \delta_{ii} \omega^2) q_{0i} = 0 \quad (2.51)$$

для амплитуд колебаний, где δ_{ii} – символ Кронекера. Условием решения системы является равенство нулю определителя $3N$ -го порядка

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \omega^2 & W_{12} & \cdots & W_{1,3N} \\ W_{21} & W_{22} - \omega^2 & \cdots & W_{2,3N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ W_{3N,1} & W_{3N,2} & \cdots & W_{3N,3N} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.52)$$

В матричном виде соотношение (2.52) можно записать как

$$|\mathbf{W} - \lambda \mathbf{E}| = 0, \quad (2.53)$$

где $\mathbf{W} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{U}$, \mathbf{T} – матрица кинематических коэффициентов, \mathbf{U} – матрица силовых постоянных, \mathbf{E} – единичная матрица, λ – собственное значение (квадрат частоты нормального колебания молекулы).

Это знаменитое *вековое уравнение**. Решение векового уравнения имеет $3N - 6$ корней $\lambda^{(n)}$ где $3N$ – число степеней свободы. Все матрицы в вековом уравнении порядка $3N$, поэтому его решение для больших молекул представляет собой трудную задачу. Разделение колебательных координат на группы эквивалентных и построение координат симметрии внутри каждой группы (эта процедура будет подробно рассмотрена в гл. 4) позволяют привести матрицу W к блочному виду, состоящую из субматриц порядка не выше трех, а нахождение частот и форм колебаний – к решению линейных, квадратных или кубических уравнений. Но даже эти уравнения все еще остаются слишком громоздкими, и их решение проводится с помощью соответствующих компьютерных программ. Обычно программы составляются таким образом, что требуют от пользователя только входных данных, а большая часть вычислений проводится без его участия. По этой причине нет нужды рассматривать подробно процедуру решения векового уравнения и все связанные с ним ступени (составление координат симметрии, матриц T , U и т.д.).

Решением векового уравнения являются частоты нормальных колебаний. При этом предполагается, что матрицы кинематических коэффициентов и силовых постоянных известны, а нахождение частот колебаний является результатом решения *прямой спектральной задачи*. На практике, однако, реализуется обратный случай, т.е. известным из эксперимента является как раз колебательный спектр, а неизвестным – набор силовых постоянных связей: диагональных и недиагональных. Нахождение силовых постоянных связей по известному набору частот нормальных колебаний является предметом *обратной спектральной задачи*.

В прошлом процедура решения обратной спектральной задачи для молекул в приближении валентных сил состояла в следующем. Вначале создавался какой-то набор силовых постоянных, наиболее полно отражающий предполагаемые взаимодействия между атомами молекулы и молекулярными фрагментами, т.е. силовые постоянные связей, углов и др. Этот первичный набор называется нулевым приближением. Поскольку значения силовых констант в нулевом приближении в большой степени произвольны и интуитивны, частоты колебаний, полученные в результате решения прямой спектральной задачи с данным набором силовых констант, обычно только отдаленно напоминали экспериментальный спектр.

* Уравнение впервые было получено при решении задач о вековых возмущениях движения планет.

Поэтому в дальнейшем производилась вариация (подгонка) силовых постоянных до совпадения рассчитанного и экспериментального спектров.

Количество варьируемых силовых постоянных, как правило, намного превышало число экспериментально определяемых частот колебательного спектра. Поэтому найденное в результате подгонки решение будет заведомо неоднозначным с математической точки зрения, т.е. всегда можно подобрать другой набор констант, который с той же точностью будет описывать экспериментальный спектр. При этом легко спутать и типы симметрии, и формы колебательных мод в расчете по отношению к экспериментальным. Кроме того, конечный результат расчета в значительной степени произволен, поскольку находится в зависимости от выбора нулевого приближения и от того, по какому сценарию проводилась вариация силовых постоянных. Бессмысленность такой работы очевидна, и в данный момент она не проводится как самостоятельная.

Привлечение экспериментальных данных по определению типов симметрии колебательных мод в спектре, а также сдвигов частот при изотопозамещении несколько исправляет ситуацию в плане достижения математической корректности, но проблема физической интерпретации силовой постоянной остается.

В настоящее время созданы эффективные программы квантовохимического расчета молекул. Колебательный спектр, рассчитанный с помощью таких программ, как правило, не отличается от экспериментального в пределах незначительных и вполне приемлемых отклонений.

2.4. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Наконец, очень кратко рассмотрим на примере двухатомных молекул еще одну важную спектроскопическую проблему. Если молекулы находятся в газовой фазе, то, наряду с колебательными, они обладают еще и вращательными состояниями. Вращение молекул характеризуется вращательным моментом количества движения M_p , квадрат которого в квантовой механике определяется как

$$M_p^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad (2.54)$$

где J – вращательное квантовое число, принимающее значение $J = 0, 1, 2, 3, \dots$. Энергия вращения равна

$$E = \frac{M_p^2}{2I}, \quad (2.55)$$

где $I = \sum_{i=1}^N m_i r_i^2$ – момент инерции относительно оси вращения, r – расстояние ядер от центра тяжести молекулы. Отсюда

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (2.56)$$

где вращательная постоянная B есть

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{2.8 \cdot 10^{-39}}{I} \text{ см}^{-1}. \quad (2.57)$$

Когда J принимает последовательные значения 0, 1, 2, 3, ..., энергия вращения пробегает значения 0, $2B$, $6B$, $12B$ и т.д.

Для молекулы азота N_2 с расстоянием между ядрами $\rho \sim 1.1 \text{ \AA}$ и массой атомов 14 а.е.м. имеем

$$I = \frac{m_N \rho^2}{2} = \frac{14 \cdot 1.66 \cdot 1.2 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-16}}{2} = 13.9 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2,$$

$$B = \frac{2.8 \cdot 10^{-39}}{13.9 \cdot 10^{-40}} = 2.0 \text{ см}^{-1}$$

Мы видим, что частоты вращений молекул очень малы (и тем меньше, чем тяжелее молекула), и при комнатной температуре заселены уже вращательные состояния с большими квантовыми числами. По этой причине регистрация вращательных спектров для большей части молекул является сложной задачей. Гораздо чаще вращательная структура наблюдается в спектре составных тонов, т.е. в виде комбинаций какой-либо валентной моды (например, валентного колебания C–C или C–N и т.д.) с вращательными состояниями всей молекулы. В этом случае соответствующая колебательная мода в спектре сопровождается широкими крыльями вращательных состояний, стоксовых (R-ветвь) и антистоксовых (P-ветвь).

Вращательные спектры многоатомных молекул обычно изучаются для получения точных значений моментов инерции, постоянных центробежного искажения, коэффициентов кориолисова взаимодействия и постоянных ангармоничности для различных колебательных мод.

Обычно вращательные спектры молекул регистрируют с помощью специально сконструированных ИК-спектрометров высокого разрешения. В рутинной спектроскопии, используемой для получения раман-спектров кристаллических неорганических или

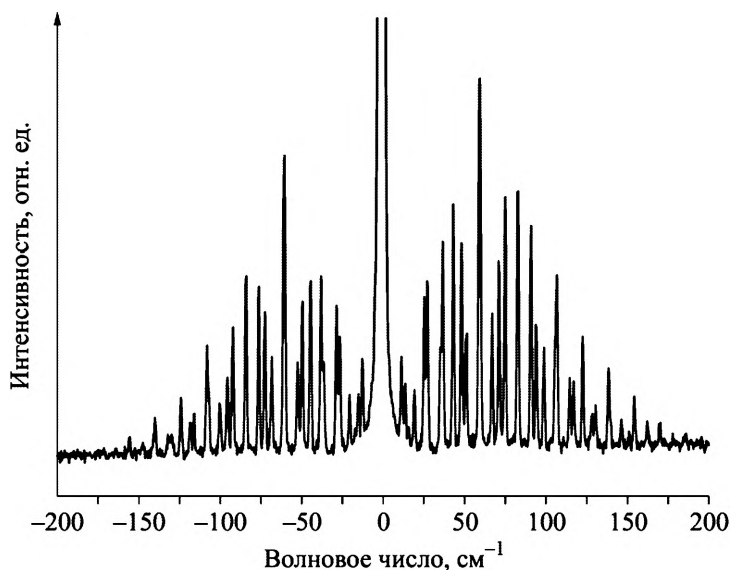


Рис. 2.3. Спектр рассеяния воздуха на низких частотах. Наблюдаемые линии относятся к вращательным состояниям молекул N_2 , O_2 и др. Спектральное разрешение прибора – 1.3 см^{-1} , возбуждающая линия – 488 нм

органических соединений, вращательные спектры, как правило, не наблюдаются. Однако с развитием спектральной техники стала возможной регистрация спектров от очень низких частот, т.е. от $\sim 4 \text{ см}^{-1}$. Например, раман-спектрометр LabRAM HR Evolution, Horiba при наличии набора из нотч-фильтра и фильтра Брэгга позволяет получать спектры от 4 см^{-1} при возбуждении линией 633 нм и от 10 см^{-1} при возбуждении линией 488 нм . В этом случае при достаточно интенсивном возбуждении спектра и длительном накоплении в низкочастотной области регистрируются вращательные линии молекул воздуха из объема, находящегося в непосредственной близости к поверхности образца. На рис. 2.3. приведен низкочастотный спектр воздуха, в котором наблюдается рассеяние на вращательных модах молекул N_2 , O_2 и др.

Глава 3

КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛОВ

3.1. ТИПЫ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

До сих пор, говоря о колебательной системе, мы подразумевали молекулярную систему. Далее рассмотрим особенности колебаний кристаллов.

Любое направление в кристалле можно представить как цепочку потенциальных ям с общими стенками. Для электронов ямой является атом в узле решетки, для возбужденного колебания – химическая связь между атомами. Если все ямы одинаковы, что всегда соблюдается в кристалле благодаря трансляционной симметрии, то, согласно квантово-механическим представлениям, возбуждение, появившееся в одной яме, через некоторое время будет наблюдаться с равной вероятностью в любой из них. Иначе говоря, возбужденное колебание какой-либо связи в кристалле не может оставаться локализованным, как в молекуле, а должно распространяться в решетке с определенным направлением и импульсом (правильнее – квазиимпульсом). Квант колебания в кристалле приобретает свойства частицы (квазичастицы) и называется *фононом*.

На рис. 3.1, *а* изображена покоящаяся одномерная цепочка, элементарная ячейка которой содержит два атома разного сорта, а на рис. 3.1, *б* – та же цепочка, но с возбужденным в ней колебанием. Изображенное колебание можно характеризовать частотой ω , длиной волны λ и волновым вектором $k = 2\pi/\lambda$ (числом длин волн, укладывающихся на отрезке 2π). Волновой вектор фонона указывает направление распространения фонона (в одномерной цепочке фонон может распространяться, естественно, только вдоль цепочки, однако для трехмерного кристалла это направление может быть любым). Смещения атомов, изображенные на рис 3.1, *б*, происходят вдоль направления распространения фонона. Такое колебание называется *продольным*. На рис. 3.1, *в* и *г* изображены *поперечные* фононы (смещения атомов происходят в направлении, перпендикулярном k), причем один из фононов (рис. 3.1, *в*) поляризован вдоль оси x , а другой (рис. 3.1, *г*) – вдоль y . Направление смещения определяет *поляризацию* фонона. Фононы, представленные на

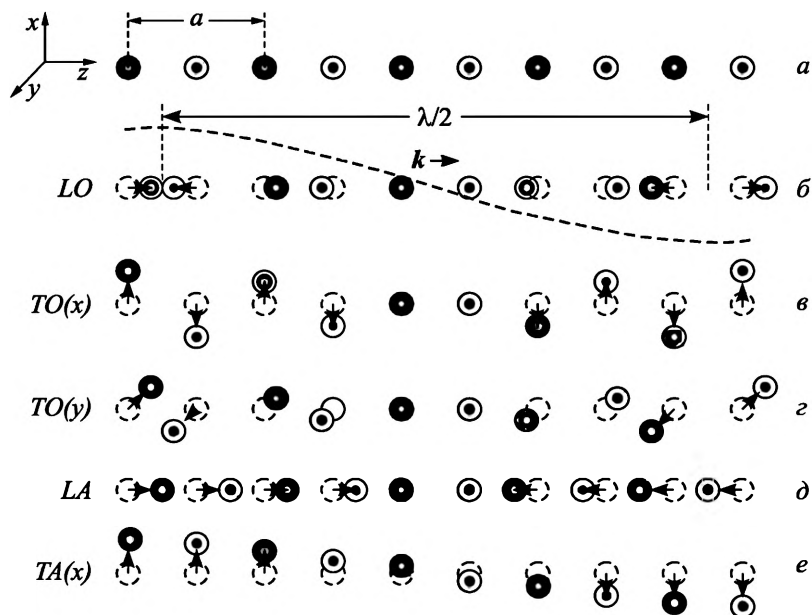


Рис. 3.1. Колебания одномерной двухатомной решетки.

LO – продольный оптический, *TO* – поперечный оптический, *LA* – продольный акустический, *TA* – поперечный акустический фононы (*L* – longitudinal, *T* – transversal)

рис. 3.1, б–г, объединяет одно общее свойство: центр тяжести каждой элементарной ячейки при колебании не смещается, т.е. смещения атомов в ячейке происходят в противоположных направлениях и уравнивают друг друга. Это так называемые *оптические* фононы. Их частота сравнима с частотой колебаний электромагнитного излучения в инфракрасной области. По этой причине в случае, если атомы ячейки обладают разными по знаку зарядами (как, например, в NaCl), то оптическое колебание может быть возбуждено при поглощении решеткой ИК-фотона (отсюда и название фонона). Колебания цепочки, изображенные на рис. 3.1, д, е, относятся к продольным и поперечным *акустическим* фононам. В них оба атома смещаются в одном направлении и задают смещение всей ячейки. Эти фононы ответственны за распространение звуковых волн в кристалле.

3.2. ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ

Можно рассчитать частоты колебаний одномерной цепочки, состоящей из атомов массой m_1 и m_2 , связь между которыми характеризуется силовой постоянной f (рис. 3.2) [1].

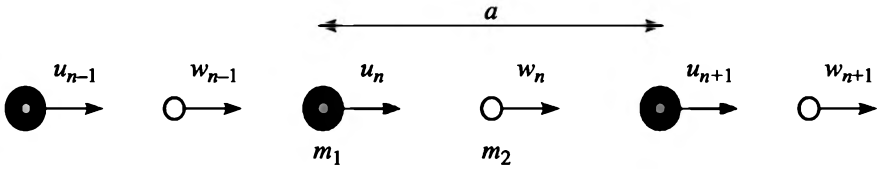


Рис. 3.2. Одномерная цепочка атомов с массами m_1 и m_2 и параметром ячейки a , u и w – смещения атомов от положения равновесия

Атом с массой m_1 при смещении вдоль цепочки будет испытывать действие межатомных сил справа, пропорциональное разности координат $(w_n - u_n)$, и слева, пропорциональное разности $(u_n - w_{n-1})$, т.е.

$$F = f(w_n - u_n) - f(u_n - w_{n-1}) = f(w_n + w_{n-1} - 2u_n), \quad (3.1)$$

поэтому уравнение движения для него запишется как

$$m_1 = \frac{d^2 u_n}{dt^2} = f(w_n + w_{n-1} - 2u_n). \quad (3.2)$$

Аналогично для атома с массой m_2

$$m_2 = \frac{d^2 w_n}{dt^2} = f(u_n + u_{n+1} - 2w_n). \quad (3.3)$$

Ищем решение в виде бегущих волн с амплитудами u и w для разных атомов:

$$u_n = ue^{inka} e^{-i\omega t}, \quad w_n = we^{inka} e^{-i\omega t}. \quad (3.4)$$

Подставляя эти выражения в (3.2), (3.3) и решая систему двух однородных линейных уравнений, получим следующее квадратное уравнение относительно ω^2 :

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2f(m_1 + m_2) \omega^2 + 2f^2(1 - \cos ka) = 0. \quad (3.5)$$

Решением уравнения является периодическая функция, изменяющаяся в пределах, определяемых значениями $\cos(ka) = +1$ ($ka = 0$, центр зоны Бриллюэна; прил. А) и $\cos(ka) = -1$ ($ka = \pi$, край зоны Бриллюэна). В случае малых значений $ka \approx 0$ (в центре зоны Бриллюэна) получаем два корня уравнения (3.5):

$$\omega_{\text{оп}}^2 \approx 2f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \text{ (оптическая ветвь)}, \quad (3.6)$$

$$\omega_{\text{ac}}^2 = \frac{\frac{1}{2}f}{m_1 + m_2} k^2 a^2 \text{ (акустическая ветвь)}. \quad (3.7)$$

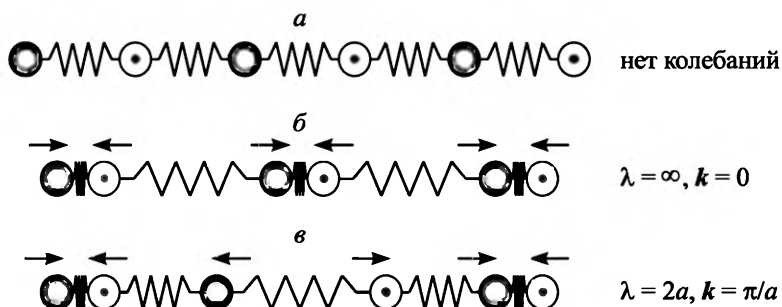


Рис. 3.3. Продольные оптические фононы, принадлежащие центру (б) и краю (в) зоны Бриллюэна

При $k = \pi/a$ (т.е. на границе зоны Бриллюэна) имеем:

$$\omega_{\text{оп}}^2 = 2f / m_2, \quad \omega_{\text{ас}}^2 = 2f / m_1. \quad (3.8)$$

Бесконечная длина волны фонона ($\lambda = \infty, k = 0$) означает для оптического фонона то, что все ячейки цепочки (кристалла) колеблются в фазе, т.е. с одинаковым смещением в одно и то же время (рис. 3.3, б).

Частота такого колебания конечна и обычно максимальна для данного типа фонона. Для акустического фонона одновременное одинаковое смещение во всех ячейках означает смещение кристалла как целого – это колебание с нулевой частотой. Самой короткой волной в кристалле может быть та, в которой атомы в соседних ячейках смещаются в противофазе и с максимальной амплитудой, при этом $\lambda = 2a$ (a – параметр ячейки), $k = \pi/a$ (рис. 3.3, в). В оптическом колебании с $k = 0$ задействованы все связи (пружинки) между атомами, принадлежащими как одной ячейке, так и соседним ячейкам, в то время как в колебании с $k = \pi/a$ силовые постоянные связей между атомами соседних ячеек не принимают участия в колебательном процессе (рис. 3.3, б, в). Это означает, что частота колебаний оптического фонона с $k = \pi/a$ ниже, чем того же фонона с $k = 0$, и существует зависимость частоты колебания фононов от их волнового вектора.

Такие зависимости, называемые *дисперсионными*, схематически изображены на рис. 3.4 для двухатомной линейной цепочки. Несмотря на крайнюю упрощенность рассматриваемой модели одномерного кристалла, вид дисперсионных кривых во многих реальных случаях весьма близок к тому, что представлен на рис. 3.4.

Как правило, в раман-спектрах доступны моды оптических фононов, принадлежащих центру зоны Бриллюэна, и комбинации фононов (их сумме или разности) – в высокосимметричных точках

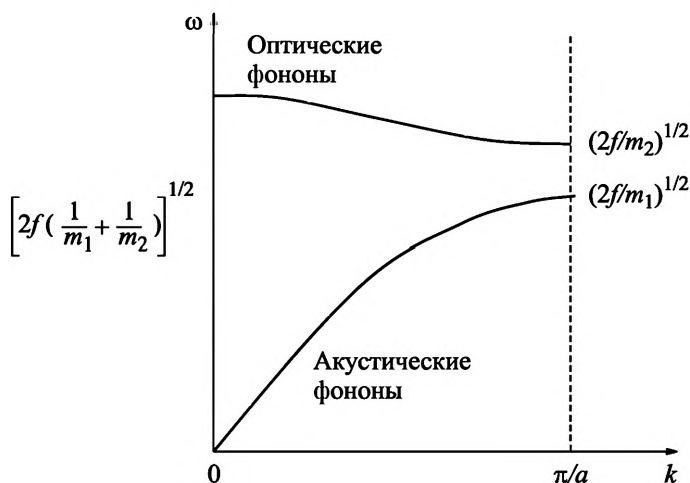


Рис. 3.4. Дисперсионные кривые фононов двухатомной линейной цепочки

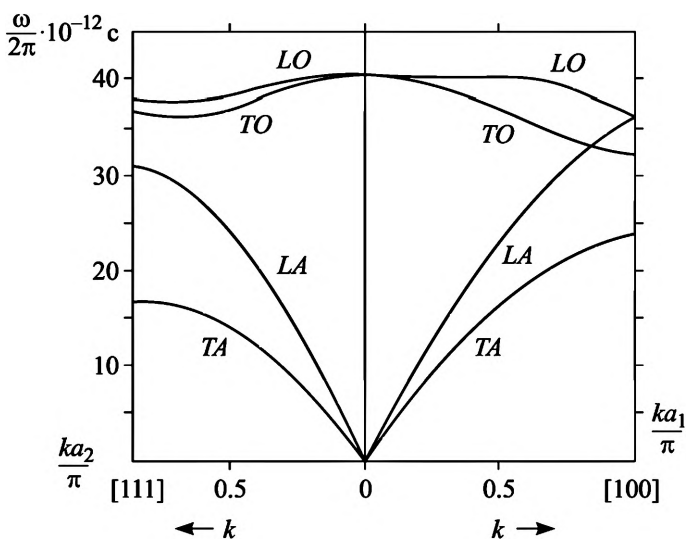


Рис. 3.5. Дисперсионные кривые оптических и акустических фононов кристалла алмаза (точечная группа симметрии O_h) в направлении $[111]$ (левая часть) и $[100]$ (правая часть)

(прил. А). Полные дисперсионные ветви в направлении его высокосимметричных точек получают в эксперименте по нейтронному рассеянию. На рис. 3.5 представлены дисперсионные ветви для двух кристаллографических направлений в кристалле алмаза (группа O_h).

В рассмотренной на рис. 3.2 одномерной цепочке возникает одна акустическая и одна оптическая ветви. В трехмерном случае, если примитивная ячейка содержит два атома (как, например, в кристаллах цинковой обманки ZnS , кремния, алмаза), возникают три акустические (одна продольная и две поперечные) и три оптические (также одна продольная и две поперечные) ветви. Если примитивная ячейка кристалла содержит p атомов, то такой кристалл имеет $3p$ фоновые ветви: 3 акустические и $3p - 3$ оптические.

Как уже упоминалось, фоновый в кристалле представляется в виде бегущей волны, где смещения каждого атома характеризуются выражением (3.4). Заменим в этом выражении волновой вектор k на $k' = k + \frac{2\pi g}{a}$, где g любое целое положительное или отрицательное число. Тогда новое смещение атома, например, u_n , запишется как

$$u'_n = u e^{i n k' a} e^{-i \omega t} = u e^{i n k a} e^{-i \omega t} e^{i 2 \pi g n} = u_n, \quad (3.9)$$

поскольку g и n – целые числа и $e^{i 2 \pi g n} = 1$. Это означает, что новая волна полностью тождественна старой и мы можем рассматривать дисперсионные ветви фононов при значениях волнового вектора, ограниченных областью $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$, т.е. первой зоной Бриллюэна. Изменение волнового вектора на произвольный *вектор обратной решетки* $G = \frac{2\pi g}{a}$ будет означать перенос состояния из одной зоны Бриллюэна в точно такое же состояние другой зоны, как изменение какой-либо позиции в примитивной ячейке прямого пространства на вектор трансляции решетки означает ее перенос в точно такую же позицию другой ячейки. Кроме того, изменение знака волнового вектора, т.е. переход от $+k$ к $-k$, означает лишь изменение направления распространения фонона в решетке на противоположное и дисперсионная ветвь в области $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq 0$ оказывается зеркальным отражением ветви в области $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$. Таким образом, значения частоты фонона как функции волнового вектора в интервале $0 \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ первой зоны Бриллюэна, как это показано на рис. 3.4, полностью характеризует его дисперсию в кристалле в заданном направлении.

Наклон дисперсионных кривых, представленных на рис. 3.4 и 3.5, к оси абсцисс обращается в нуль (или близок к нулю) для оптических фононов в центре зоны Бриллюэна и для обоих типов фононов на краю зоны Бриллюэна. Действительно, решением уравнения (3.4) для частоты колебания являются функции от $\cos(ka)$. Наклон зависимостей $\omega(k)$ к оси волновых векторов должен обращаться в нуль при $k = 0$ и $k = \pi/a$, поскольку производные от таких функций пропорциональны $\sin(ka)$.

3.3. ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Атомные цепочки, рассматриваемые как одномерный аналог кристалла, состоят хоть и не из бесконечного, но очень большого числа атомов. Тем не менее основное отличие колебаний атомной цепочки от колебаний струны состоит в том, что волновые векторы фононов должны принимать дискретные значения и число возможных фононных состояний конечно. Общее число состояний в каждой ветви первой зоны Бриллюэна равно N , где N – число примитивных ячеек в кристалле.

Поскольку частота колебания фонона и его волновой вектор связаны сложной нелинейной зависимостью, можно ввести понятие *плотности фононных состояний* $\rho(k)$ как число возможных колебаний с различными k , попадающих в интервал $\Delta\omega$ в пространстве волновых векторов $\rho(\omega) = dk/d\omega$. Удобно, однако, выражать $\rho(\omega)$ не как $dk/d\omega$, а как $\rho(\omega) = (d\omega/dk)^{-1}$. Дело в том, что $d\omega/dk$ – уже хорошо известная физическая величина, а именно, групповая скорость волнового пакета фононов. Например, как видно из рис. 3.4, 3.5, для акустических фононов производная $d\omega/dk$ в большей части зоны Бриллюэна является практически постоянной величиной; при этом групповая скорость волнового пакета равна скорости звука в кристалле.

Однако на границе зоны Бриллюэна производная $d\omega/dk$ акустических фононов (наклон дисперсионной кривой) становится нулевой, а фононы в этой области становятся стоячими волнами, как того и требуют периодические граничные условия. В самом деле, в акустическом фононе с $k = \pi/a$ фаза колебаний каждой пары соседних элементарных ячеек остается постоянной во всем кристалле, что и превращает фонон в стоячую волну. Наклон дисперсионной ветви оптических фононов становится равным нулю в центре и на границе зоны Бриллюэна (см. рис. 3.4, 3.5). Поскольку наклон $(d\omega/dk)$ обращается в нуль при $k = 0$ и $k = \pi/a$ для оптических колебаний и при $k = \pi/a$ – для акустических, величина $(d\omega/dk)^{-1} \rightarrow \infty$

в этих точках, а плотность фононных состояний характеризуется резким максимумом. Эти особенности функции плотности состояний называются сингулярностями ван Хофа. Дисперсионные кривые, изображенные на рис. 3.4 и 3.5, относятся к сравнительно простым случаям линейной цепочки (рис. 3.4) и одноатомного кристалла алмаза (рис. 3.5). Но уже в алмазе одна из оптических ветвей обнаруживает слабый максимум в направлении $[100]$ и минимум – в направлении $[111]$ в области $0 < k < \pi/a$ (рис. 3.5).

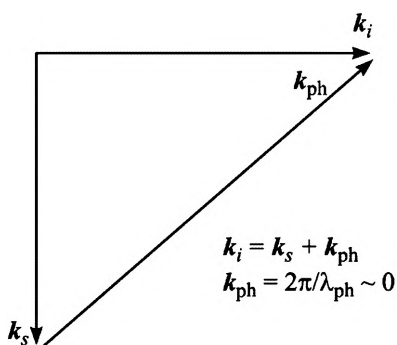
В сложных по составу неорганических кристаллах число дисперсионных ветвей значительно больше, и они могут иметь особые точки (минимумы, максимумы, седловые точки) не только на границах зоны Бриллюэна, но и в промежуточных областях, и каждый раз особая точка будет характеризоваться сингулярностью ван Хофа функции плотности фононных состояний.

Максимумы функции плотности фононных состояний, особенно в центре и на границе зоны Бриллюэна, имеют большое значение для рамановского рассеяния в кристаллах. К ним мы вернемся при обсуждении правил отбора.

3.4. ПРАВИЛА ОТБОРА ПО ВОЛНОВОМУ ВЕКТОРУ

Описание колебаний в кристаллах фононами, т.е. возбуждениями, распространяющимися по кристаллу и характеризующимися волновым вектором, заставляет нас учитывать в процессе рамановского рассеяния не только закон сохранения энергии, но и закон сохранения волнового вектора, т.е. волновой вектор возбуждающего излучения до рассеяния должен быть равен суммарному волновому вектору всех частиц после рассеяния (рис. 3.6).

Иначе говоря, волновой вектор рассеянного фонона k_{ph} есть векторная разность волновых векторов падающего k_i и рассеянного k_s фотонов и по порядку величины равен им обоим. Отсюда следует, что длина волны фонона должна составлять несколько со-



тен нанометров (для возбуждения раман-спектра обычно используется когерентное излучение с длиной волны в области 400–700 нм), т.е. несколько сотен или даже тысяч периодов решетки. Фонон с такой длиной волны характеризуется вол-

Рис. 3.6. Иллюстрация правила отбора по волновому вектору

новым вектором, близким к нулю (в шкале волновых векторов фононов) и, следовательно, в рассеянии принимают участие только фононы, принадлежащие центру зоны Бриллюэна. Частота и энергия акустических фононов в центре зоны Бриллюэна равна нулю, поэтому в эксперименте наблюдаются только оптические фононы. (Измерение спектра акустических фононов является предметом спектроскопии рассеяния Мандельштама – Бриллюэна.)

Таким образом, оптические фононы в центре зоны Бриллюэна кристалла характеризуются максимальной плотностью состояний и активностью в рассеянии по правилам отбора. Это делает рассеяние на оптических фононах с $k = 0$ намного эффективнее по сравнению с рассеянием на всех других фононах зоны Бриллюэна.

3.5. ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Если в продольном оптическом фононе при смещении атомов в элементарной ячейке относительно друг друга возникает дипольный момент, то при $k = 0$ это приведет к возникновению макроскопического электрического поля в кристалле благодаря сложению дипольных моментов от всех элементарных ячеек.

Для простоты рассмотрим полярное колебание цепочки (рис. 3.7, а), состоящей из положительно заряженных атомов А и отрицательно заряженных атомов В. В состоянии покоя дипольный момент, направленный от атома А к атому В (соседу справа) вдоль оси $+x$, в точности равен дипольному моменту от А к В (соседу слева), направленному вдоль $-x$, и полный дипольный

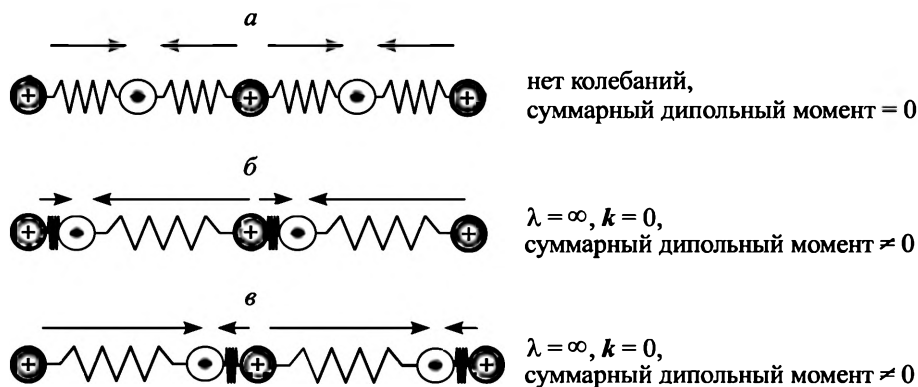


Рис. 3.7. Возникновение макроскопического поля в продольном оптическом фононе в полярном кристалле. Стрелками условно показаны дипольные моменты между соседними атомами

момент всей цепи равен нулю. При продольном оптическом колебании с $k = 0$ (смещении атомов вдоль цепи, одинаковом для всех элементарных ячеек, ее составляющих), расстояние между атомами А и В в направлении $+x$ становится отличным от расстояния от А к В вдоль $-x$, соседние дипольные моменты оказываются различными по величине, а суммарный дипольный момент цепочки – отличным от нуля (рис. 3.7, б). В таком колебании возникает ситуация, в которой подрешетка ионов одного знака смещена относительно подрешетки ионов другого знака, как если бы к кристаллу было приложено внешнее электрическое поле. При изменении фазы колебания, т.е. при смещении атомов в противоположном направлении, возникающее макрополе также меняет свое направление (рис. 3.7, в).

Таким образом, в каждый момент времени оба типа ионов оказываются движущимися по направлению созданного ими самими макрополя, что приводит к увеличению частоты колебания данного продольного фонона. В поперечном оптическом колебании, где ионы смещаются в направлении, перпендикулярном направлению линейной цепочки, величины дипольных моментов в соседних парах атомов остаются равными по величине и макроскопическое поле не возникает.

Следовательно, в полярных кристаллах частоты колебаний продольных фононов окажутся выше частот поперечных фононов. В кристаллах низкой симметрии частоты продольных и поперечных фононов различны по величине изначально и обсуждаемый эффект окажется, скорее всего, незамеченным, поскольку неизвестно заранее, какой должна быть частота продольного фонона. В кубических же кристаллах оптические колебания должны быть трижды вырожденными в силу физической эквивалентности всех трех кристаллографических направлений. Однако в тех из них, где центр инверсии отсутствует и существуют оптические моды, активные в ИК и КР одновременно (это и есть условие полярности колебания), продольно-поперечное расщепление снимает вырождение по энергии в центре зоны Бриллюэна и приводит к появлению LO - и TO -компонент. (Необходимо отметить, что симметрия мод при этом не меняется, т.е. остается равной F_{2g} .)

Одним из наиболее ярких примеров эффекта является продольно-поперечное расщепление оптической моды в III–V – полупроводниковых соединениях (GaAs, GaP и др.). На рис. 3.8 приведен спектр GaAs, где трижды вырожденное оптическое колебание расщепляется на поперечную (TO , 269 см^{-1}) и продольную (LO , 291 см^{-1}) моды.

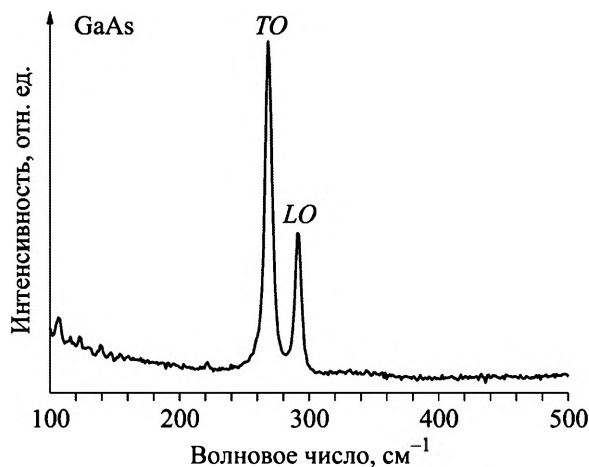


Рис. 3.8. КР-спектр монокристалла нелегированного GaAs. Трижды вырожденное оптическое колебание расщепляется на поперечную (TO, 269 см⁻¹) и продольную (LO, 291 см⁻¹) моды

Численные значения частот продольных и поперечных оптических фононов, возникающих в результате расщепления, подчиняются соотношению Лиддейна – Сакса – Теллера:

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}, \quad (3.10)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ – низко- и высокочастотные диэлектрические проницаемости соответственно.

Полупроводниковые кристаллы, где существует продольно-поперечное расщепление оптических мод, часто обладают проводимостью, собственной или примесной, т.е. некоторой концентрацией свободных носителей. Возникающее в продольных оптических модах макрополе взаимодействует со свободными носителями, порождая специфическое электрон-фононное взаимодействие (только для LO-фононов в нецентросимметричных кристаллах!), называемое *взаимодействием Фрелиха*.

Кроме того, в КР-спектре легированных полупроводников могут наблюдаться плазменные колебания (плазмоны) свободных носителей, электронов или дырок, частота которых определяется выражением

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m^* \epsilon}, \quad (3.11)$$

где n – концентрация носителей, m^* – эффективная масса.

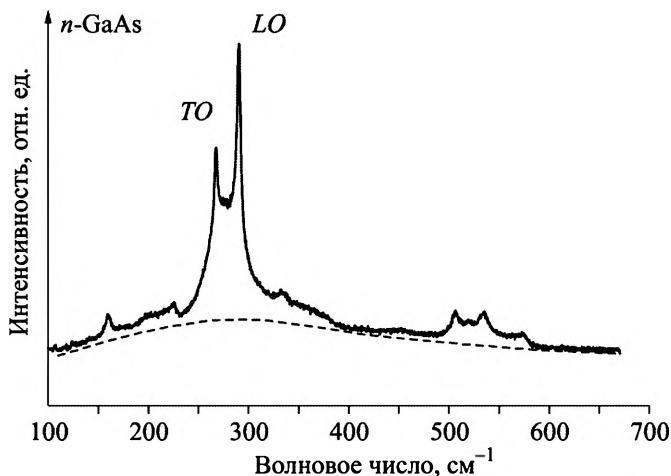


Рис. 3.9. Спектр легированного n -GaAs ($n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).
Штриховая кривая – рассеяние на плазменных колебаниях электронного газа

На рис. 3.9 представлен спектр легированного GaAs с $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в котором рассеяние на плазмонах представлено широкой слабой полосой в области 300 см^{-1} (штриховая кривая).

Проявление полярных колебаний в ИК-спектрах несколько сложнее. Падающая электромагнитная волна всегда поперечна, т.е. вектор электрического поля в ней перпендикулярен направлению распространения волны. Поэтому падающая волна не взаимодействует с продольным оптическим фононом, распространяющимся в том же направлении, т.е. при $k_i = k_{ph}$. Другое дело – поперечный оптический фонон. В ИК-спектрах длина волны падающего света и возбуждаемого фонона совпадают, так же как совпадает и направление электрического поля падающей волны и дипольного момента в поперечном фононе. То есть две волны, электромагнитная и механическая, точно налагаются друг на друга. Это приводит не просто к сильному взаимодействию между фотоном и фононом, а к возникновению неких состояний в кристалле, которые уже не являются ни фотоном, ни фононом. Такие состояния называются *поляритонами*. Решением уравнений для фотон-фононной системы в кристалле являются две дисперсионные ветви: P^- и P^+ (рис. 3.10, сплошные кривые), одна из которых от нуля при $k = 0$ асимптотически стремится к значению частоты TO -фонона, а другая от значения частоты LO -фонона при $k = 0$ также асимптотически стремится к наклонной прямой, характеризующей дисперсию «чистого», невзаимодействующего фотона в кристалле. (Если бы две

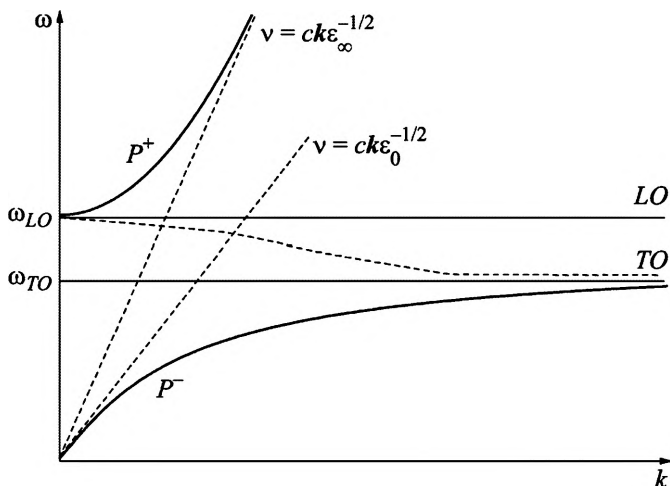


Рис. 3.10. Поляритонные состояния в ионных (полярных) кристаллах.

Сплошными кривыми представлены связанные поляритонные состояния. P^+ и P^- . Тонкими прямыми линиями на рисунке обозначены дисперсионная зависимость для фотонов ($v = ck\epsilon_0^{-1/2}$ при низких частотах, $v = ck\epsilon_\infty^{-1/2}$ при высоких частотах) и поперечных оптических фононов ($\omega = \omega_{TO}$) в кристалле в том случае, если бы они не взаимодействовали друг с другом [1]

волны, электромагнитная и упругая, не взаимодействовали между собой, то дисперсия первой из них описывалась бы наклонной прямой $\omega = ck\epsilon_\infty^{-1/2}$, где c – скорость света, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, k – волновой вектор фотона, а дисперсия второй – прямой $\omega = \omega_{TO}$. Обе эти прямые нанесены на рис. 3.10 тонкими линиями.) Таким образом, для каждого значения волнового вектора фотона и фонона в кристалле имеется два поляритона – низкочастотный P^- и высокочастотный P^+ . При малых k низкочастотный поляритон больше похож на фотон, а высокочастотный – на фонон. При больших k – наоборот. Акустические и продольные оптические фононы не взаимодействуют с падающим излучением.

Что же наблюдается в ИК-спектрах кристаллов? Прежде всего, не существует решения для фотон-фононной системы в области частот между значениями TO - и LO -фононов (рис. 3.10). Другими словами, падающая волна не проходит в кристалл, что будет регистрироваться в спектре ИК-поглощения как 100%-ное поглощение во всей этой области. При этом все электромагнитное излучение

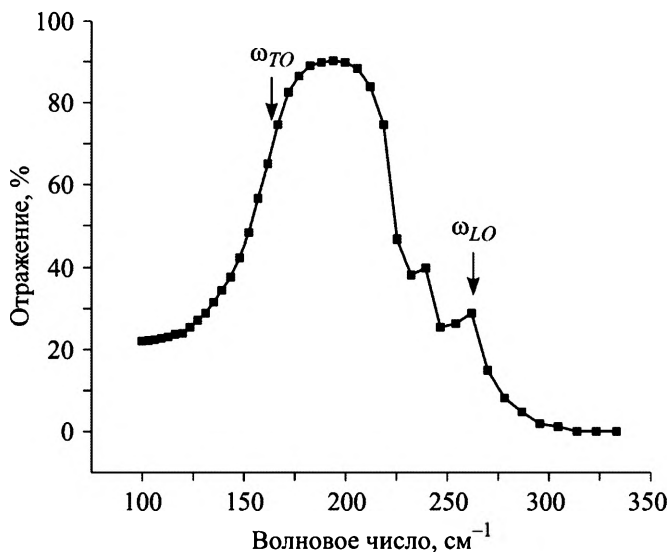


Рис. 3.11. Спектр отражения кристалла NaCl при комнатной температуре [1]

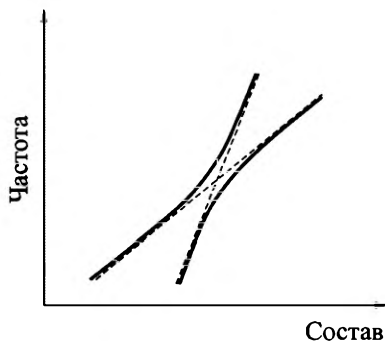
будет отражаться от кристалла и давать так называемые остаточные лучи. Типичный спектр ИК-отражения приведен на рис. 3.11. Ширина полосы ИК-отражения, а точнее полка, где отражение максимально и приблизительно постоянно, соответствует области больших значений мнимого волнового вектора (рис. 3.11, пунктирная линия) вблизи ω_{LO} .

Математическая процедура обработки таких спектров, называемая анализом Крамерса – Кронига, позволяет найти с определенной степенью точности значения частот поперечных и продольных оптических фононов. Необходимо только помнить, что ни тот, ни другой не регистрируются непосредственно в спектрах ИК-отражения, поскольку последние являются следствием существования поляритонных, а не чисто упругих волн в полярных кристаллах. Однако, как мы помним, «чистые» TO - и LO -моды наблюдаются в спектрах КР, что в свое время послужило одним из мощных толчков развития метода КР как инструмента изучения физики и химии твердого тела.

Довольно сложная в теоретическом отношении проблема возникновения поляритонных состояний в ИК-спектре полярных кристаллов на самом деле является частным случаем общей квантово-механической задачи о взаимодействии двух состояний одинаковой симметрии, рассмотренной в [2], где было показано, что пересекаться могут лишь термы разной симметрии.

Рис. 3.12. Реальное поведение двух пересекающихся мод одинаковой симметрии (сплошные кривые)

Состояния же одинаковой симметрии не пересекаются, оставляя всегда щель между собой так, как это происходит с фотонами и TO -фононами на рис. 3.10. Аналогичным образом ведут себя и колебательные моды одинаковой симметрии в ряду соединений (например, твердых растворов), в которых их частоты смещаются с разной скоростью и по условиям эксперимента должны пересечься. В этом случае истинная траектория частот выглядит так, как показано на рис. 3.12.



Глава 4

СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

4.1. СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ, КООРДИНАТЫ СИММЕТРИИ И ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ КООРДИНАТЫ

Симметрия колебаний является центральным понятием в колебательной спектроскопии. Внутренние колебания молекул и оптические колебания кристаллов должны происходить таким образом, чтобы центр тяжести молекулы (элементарной ячейки) не смещался. Следовательно, топология размещения атомов в молекуле, определяющая ее симметрию, налагает ограничения на возможные формы колебаний, или, другими словами, смещения атомов при колебаниях должны быть тесным образом связаны с симметрией молекул. Для примера рассмотрим колебания молекулы H_2O . Группа симметрии молекулы – C_{2v} (рис. 4.1; прил. Б).

В качестве колебательных координат выберем естественные внутренние координаты – изменения длин связей $\text{O}-\text{H}$, $q_{1,2}$, и угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, q_a (рис. 4.2). Причем положительным изменением координат будем считать растяжение связи и увеличение угла, отрицательным – укорочение.

Если применять операции симметрии к колебательным координатам, изображенным на рис. 4.2, то при повороте молекулы на 180° вокруг оси z или отражении в плоскости σ_x необходимо каким-то образом описать переход координаты q_1 в q_2 и наоборот. Для молекулы H_2O это возможно, например, с помощью матриц второго порядка. Однако для молекул с числом атомов N , где N может

исчисляться несколькими десятками, число колебательных координат также велико, и необходимо пользоваться матрицами поворота порядка $N \times N$, что делает задачу трудновыполнимой. Поэтому обычно поступают другим образом.

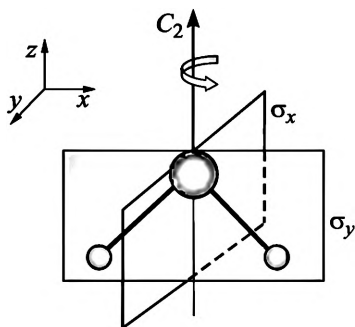


Рис. 4.1. Элементы симметрии молекулы H_2O

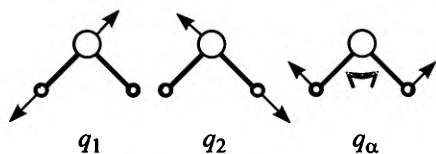


Рис. 4.2. Колебательные координаты молекулы H_2O

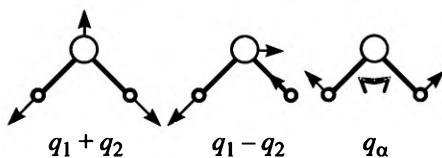


Рис. 4.3. Валентные колебания H_2O в фазе ($q_1 + q_2$), в противофазе ($q_1 - q_2$) и деформационные колебания (q_a)

Поскольку связи О–Н эквивалентны, то эквивалентны и амплитуды колебательных координат q_1 и q_2 . Легко представить три возможных колебания молекулы воды: 1) обе связи удлиняются одновременно, т.е. изменение обеих длин связей происходит в фазе. Суммарное колебание есть $q_1 + q_2$; 2) одна связь удлиняется, а другая – укорачивается (колебание связей в противофазе), $q_1 - q_2$; 3) изменение угла q_a (рис. 4.3). Эти последние комбинации, т.е. ($q_1 + q_2$), ($q_1 - q_2$) и q_a , также можно рассматривать как набор колебательных координат наряду с исходным набором q_1 , q_2 и q_a .

Рассмотрим действие операций симметрии группы C_{2v} на каждое колебание (табл. 4.1). При повороте молекулы на 180° вокруг оси z (операция C_2) атом кислорода остается на месте, а атомы водорода меняются местами. Но интерес в данном случае представляет поведение векторов смещения атомов. В колебании ($q_1 + q_2$)

Таблица 4.1

Действие операций симметрии группы C_{2v} на смещения атомов в различных колебаниях

| Операция симметрии группы C_{2v} | $q_1 + q_2$ | $q_1 - q_2$ | q_a |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------|
| $E \rightarrow$ | | | |
| $C_2 \rightarrow$ | | | |
| $\sigma_y \rightarrow$ | | | |
| $\sigma_x \rightarrow$ | | | |
| | A_1 | B_1 | A_1 |

вектор смещения атома кислорода направлен вдоль оси z и не меняется при повороте. Смещения атомов водорода меняются местами, но при этом переходят друг в друга таким образом, что общая картина смещений не меняется. Иначе говоря, если в случае использования отдельных координат q_1 и q_2 необходимо найти способ описания процедуры перехода q_1 в q_2 и обратно под действием элемента симметрии, то при использовании комбинации $(q_1 + q_2)$ такая необходимость отпадает.

То же самое происходит с колебанием $(q_1 + q_2)$ и при операциях σ_v , σ_v' – картина смещений остается неизменной. Таким образом, все операции симметрии группы C_{2v} , включая идентичность E , не меняют формы колебания $(q_1 + q_2)$, а сама координата $(q_1 + q_2)$ называется *координатой симметрии*. Говорят, что это колебание *полносимметрично*, и в группе C_{2v} оно обозначается как A_1 . Аналогичное поведение демонстрирует деформационное колебание H_2O с колебательной координатой q_u (табл. 4.1) – оно не меняется при всех операциях симметрии и, следовательно, также является полносимметричным. Однако смещения всех атомов в колебании с координатой $(q_1 - q_2)$ меняют знак на противоположный под действием C_2 и отражения в плоскости σ_h , перпендикулярной плоскости молекулы, и не меняют знака под действием операции идентичности E и отражения в плоскости σ_v , совпадающей с плоскостью молекулы (см. табл. 4.1). Иначе,

$$(q_1 - q_2) \xrightarrow{E, \sigma_v} (q_1 - q_2) \text{ и } (q_1 - q_2) \xrightarrow{C_2, \sigma_h} -(q_1 - q_2).$$

Это колебание является несимметричным и обозначается в группе C_{2v} как B_1 . Свойство колебаний по-разному реагировать на операции симметрии закрепляется в понятии *симметрии колебаний*.

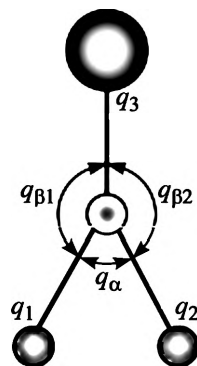
Таким образом, симметрия колебания означает не его форму, хотя имеет непосредственное отношение к форме, а закон преобразования (отклик) смещений атомов при операциях симметрии в данной точечной группе.

Важно отметить следующее.

1. Исходные внутренние координаты молекулы образуют *группы эквивалентных колебательных координат*, если они переходят друг в друга под действием операций симметрии. Таким образом, координаты q_1 и q_2 молекулы H_2O образуют одну группу эквивалентных колебательных координат, а единственная координата q_u – другую. В низкосимметричных объектах даже среди координат одного типа, например, деформаций углов, можно выделить отдельные группы, состоящие из одной или нескольких координат, которые также преобразуются друг в друга под действием всех

Рис. 4.4. Колебательные координаты молекулы C_{2v} симметрии. Координаты внеплоскостных колебаний не показаны

операций симметрии в данной точечной группе. Так, в молекуле, изображенной на рис. 4.4, координаты (q_1, q_2) , (q_3) , (q_α) и $(q_{\beta 1}, q_{\beta 2})$ образуют различные группы эквивалентных колебательных координат.



2. В многоатомных молекулах при рассмотрении действия операций симметрии необходимо пользоваться не отдельными смещениями атомов, а их комбинациями, образующими *координаты симметрии*. В нашем случае это координаты $(q_1 + q_2)$, $(q_1 - q_2)$ и q_α . Переход от естественных координат к координатам симметрии, простейший и, казалось бы, малозначимый для молекулы воды, является на самом деле принципиально важным, представляющим возможность анализа колебаний по симметрии молекул любой сложности. Координаты симметрии строятся внутри каждой отдельной группы эквивалентных колебательных координат.

3. Все три введенные координаты симметрии под действием операций симметрии группы C_{2v} преобразуются сами в себя, с изменением знака или без, и не преобразуются друг в друга. Как мы увидим ниже, это существенный признак *невыврожденности* колебаний.

Забегая вперед, отметим, что это обстоятельство существенно облегчает решение задачи по нахождению частот нормальных колебаний молекулы или кристалла, так как позволяет привести матрицы динамических и потенциальных взаимодействий в вековом уравнении (см. гл. 3) к блочному виду.

4.2. МАТРИЦЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ

Простейшим действиям, которые мы проводили с координатами молекулы H_2O , можно придать математическое оформление, тривиальное, возможно, на данном этапе, но необходимое в более сложных случаях. Будем считать колебательной координатой $Q(1)$ сумму $(q_1 + q_2)$. Неизменность колебательной координаты под действием операций симметрии означает, что преобразование этой координаты во всех случаях сводится к ее умножению на единичную матрицу первого порядка:

$$Q'(1) \xrightarrow{E, C_2, \sigma_y, \sigma_x} (+1)Q(1). \quad (4.1)$$

Характеры матриц преобразования колебательных координат H_2O

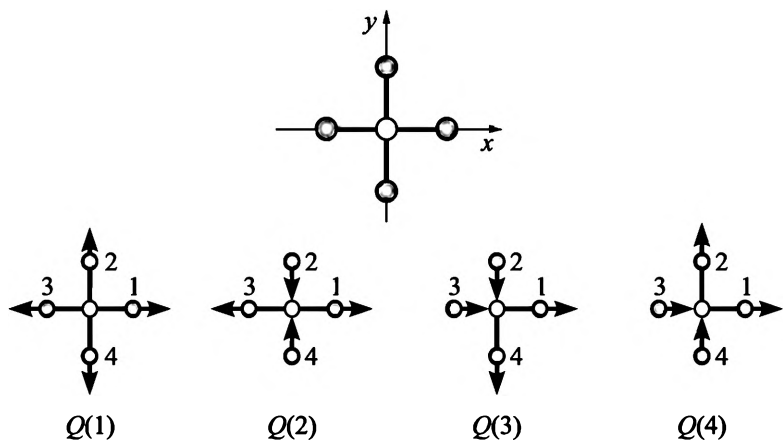
| Координата | E | C_2 | σ_y | σ_x | Тип симметрии |
|------------|-----|-------|------------|------------|---------------|
| $Q(1)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| $Q(2)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| $Q(3)$ | 1 | -1 | 1 | -1 | B_1 |

Матрицы принято характеризовать их следом, или *характером*, т.е. суммой диагональных элементов. В нашем случае характеры всех матриц преобразования координаты $Q(1)$ под действием операций симметрии группы C_{2v} одни и те же и равны (+1). Обозначим координату q_a как $Q(2)$, а $(q_1 - q_2)$ как $Q(3)$. Очевидно, что характеры матриц преобразования $Q(2)$ такие же, как характеры $Q(1)$, а в случае координаты $Q(3)$ характеры операций E и σ_y есть (+1), а характеры операций C_2 и σ_x равны (-1). Мы можем составить таблицу характеров матриц преобразования колебательных координат $Q(1)$, $Q(2)$, $Q(3)$ молекулы воды (табл. 4.2).

4.3. ВЫРОЖДЕННЫЕ И НЕВЫРОЖДЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Обратимся теперь к другому примеру, а именно, колебанию плоской квадратной молекулы AB_4 (рис. 4.5).

Группа симметрии молекулы D_{4h} . Будем рассматривать только валентные колебания и пренебрежем смещением центрального атома, чтобы не усложнять картину. Для описания растяжения

Рис. 4.5. Валентные колебания квадратной молекулы AB_4

четырёх связей q_i создадим следующие координаты симметрии (порядок формирования координат симметрии описан в прил. В):

$$\begin{aligned} Q(1) &= q_1 + q_2 + q_3 + q_4, \\ Q(2) &= q_1 - q_2 + q_3 - q_4, \\ Q(3) &= q_1 - q_2 - q_3 + q_4, \\ Q(4) &= q_1 + q_2 - q_3 - q_4. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Если не сделать этого, то описание отклика молекулы на действие операций симметрии окажется слишком сложным даже для такой малой системы, а именно, следует определить, как каждая из координат q_1, q_2, q_3, q_4 переходит друг в друга при всех операциях симметрии. Введение координат симметрии сильно упрощает дело. Так, координата $Q(1)$ переходит в саму себя и не меняет знака при всех операциях симметрии группы D_{4h} . Ее преобразование, таким образом, описывается во всех случаях единичной матрицей со следом (+1). Это полносимметричное колебание и в группе D_{4h} обозначается как A_{1g} . Координата $Q(2)$ также переходит в саму себя, но меняет знак при операциях $C_4, C_2'', S_4, \sigma_d$. Это соответствует колебанию B_{1g} . Координата $Q(3)$ после поворота на 90° переходит в координату $Q(4)$, а $Q(4)$ – в $(-Q(3))$. Это преобразование запишется в матричном виде как

$$\begin{pmatrix} Q(3)' \\ Q(4)' \end{pmatrix} \xrightarrow{C_4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q(3) \\ Q(4) \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

т.е. матрицей преобразования является матрица второго порядка со следом, равным 0. Иначе говоря, если $Q(1)$ и $Q(2)$ преобразуются независимо от других, то координаты $Q(3)$ и $Q(4)$ преобразуются совместно при всех операциях симметрии группы D_{4h} (рис. 4.6).

В силу эквивалентности молекулярных координат x и y смещения $Q(3)$ и $Q(4)$ физически эквивалентны, а частоты соответствующих колебаний равны. Возникающее колебание называется *двукратно вырожденным*, а смещения $Q(3), Q(4)$ являются компонентами одного двукратно вырожденного колебания. Очевидно, что

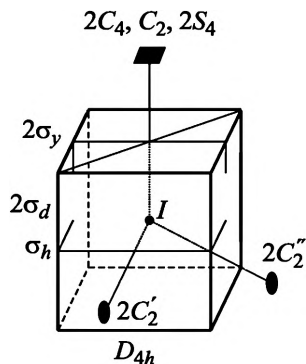


Рис. 4.6. Элементы симметрии группы D_{4h}

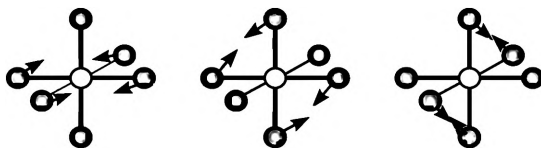


Рис. 4.7. Компоненты одного трижды вырожденного деформационного колебания октаэдрической молекулы (точечная группа O_h)

дважды вырожденные колебания появляются только в системах, где имеются два эквивалентных молекулярных (кристаллографических) направления, т.е. при наличии оси поворота порядка 3 и выше. В кубических системах, где имеется несколько осей C_3 и три эквивалентных направления, появляются *трижды вырожденные* колебания. В этом случае всегда найдется по крайней мере одна тройка колебательных координат, преобразующихся совместно, а матрицей их преобразования окажется матрица третьего порядка. Пример компонент трижды вырожденного колебания приведен на рис. 4.7 для молекулы с точечной симметрией O_h .

При применении к любой из изображенных компонент трижды вырожденного колебания операции симметрии C_3^{xyz} из группы O_h соответствующая координата симметрии будет переходить в соседнюю с изменением знака или без. Например, при повороте на 120° вокруг оси одна компонента переходит в другую без изменения знака и матрицей преобразования является матрица типа

$$F_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

с характером, равным нулю.

Вырожденное колебание наблюдается в спектре как одна линия, а реальным смещением атомов в вырожденном колебании является сумма смещений в каждой компоненте.

Таким образом, применив концепцию эквивалентных координат и построив из них координаты симметрии, мы получили возможность описывать их отклик на действие операций симметрии очень простым способом, а именно преобразованием с помощью матриц первого, второго или третьего порядка, что для невырожденных колебаний сводится к умножению координаты симметрии на ± 1 .

4.4. ГРУППЫ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

Каждая молекула или кристалл обладает набором элементов симметрии, характеризующим их как симметричный объект. Элементы симметрии (или операции симметрии) – это *тождественность* E , *поворотные* (или *собственные*) *оси* *порядка* n , *зеркально-поворотные* (*несобственные*) *оси* S_n , *плоскости симметрии*, *центр симметрии* (*инверсия*). (Подробнее о свойствах симметрии молекул см. прил. Б.)

Все элементы симметрии связаны между собой *правилами умножения*, т.е. последовательность любых двух операций эквивалентна третьей. Например, умножение (последовательное применение) операций C_2 и σ эквивалентно инверсии, т.е.

$$I = C_2^z \sigma_z = \sigma_z C_2^z. \quad (4.5)$$

Очевидным следствием правил умножения является то, что существование одних элементов симметрии у объекта влечет за собой наличие других. Отсюда следует также, что из последовательности элементов симметрии, применимых к данной фигуре, всегда можно выбрать несколько *производящих*, последовательное применение которых позволяет получить все оставшиеся элементы.

Полный набор элементов (операций) симметрии, характеризующий объект, образует группу, математические свойства которой описываются свойствами алгебраических групп. К ним относятся:

1) существование *закона композиции*, который двум любым элементам A и B из набора ставит в соответствие третий элемент C того же набора, т.е. $AB = C$, где C называется произведением A и B ;

2) *ассоциативность*, т.е. $(AB)C = A(BC)$;

3) существование элемента *тождественности* E (*единичного элемента, идентичности*), определяемого как $AE = EA = A$;

4) для каждого элемента A из набора существует *обратный* ему элемент A^{-1} , такой, что $AA^{-1} = A^{-1}A = E$. При этом $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$.

В зависимости от числа образующих группу элементов она может быть конечной или бесконечной. Число операций конечной группы называется ее *порядком*. Если элементы группы коммутируют между собой, т.е. $AB = BA$, то группа называется *абелевой*. Группы симметрии кристаллов и молекул, где выполняется это правило, относятся к абелевым. Обычно все операции симметрии молекулы оставляют неподвижной одну точку, которая являлась бы центром тяжести молекулы в случае, если в ее вершины поме-

щены атомы одинаковой массы. Поэтому группы симметрии молекул часто называют *точечными*. В кристаллах мы имеем дело с *фактор-группой*, где к обычным операциям симметрии точечных групп добавляются частичные трансляции.

4.5. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Как отмечалось выше, набор операций симметрии, характеризующий группу, обладает свойствами алгебраических групп. Но каждая операция симметрии влечет за собой преобразование координат, описываемой матрицей преобразования. Оказывается, что набор как самих матриц преобразования координат, так и их характеров также должны следовать определенным правилам группы. Для описания этих правил вводится понятие *неприводимых представлений*, принадлежащее теории представлений алгебраических групп. Особенностью неприводимых представлений является то, что они характеризуют группу симметрии, а не объект, поэтому применимы ко всем физическим системам, обладающим свойствами симметрии, будь то электронные, магнитные или колебательные состояния в молекулах или кристаллах.

Поставим в соответствие каждому элементу симметрии R точечной группы \mathfrak{T} квадратную регулярную матрицу $M(R)$, но не любым способом, а таким, чтобы для любой пары элементов

$$AB = C$$

выполнялось равенство

$$M(A)M(B) = M(C).$$

Если к приведенному закону композиции матриц добавить такие их свойства, как ассоциативность умножения, т.е. $[M(A)M(B)]M(C) = M(A)[M(B)M(C)]$, и существование обратных, то совокупность матриц $M(R)$ является *представлением* данной точечной группы. Порядок матриц $M(R)$ есть *размерность* представления.

Пусть имеется молекула, состоящая из N атомов. Каждый атом совершает тепловые колебания, и его смещения из положения равновесия можно задать тремя компонентами полярного вектора. Мы можем создать матрицы $M(R)$ преобразований этих компонент под действием операций точечной группы симметрии молекулы, но теперь это будут квадратные матрицы $(3N \times 3N)$. Набор созданных матриц образует представление, размерность которого $3N$, а компоненты векторов смещения атомов образуют его *базис*.

Перейдя к внутренним координатам молекулы, т.е. длинам связей и деформационным углам, мы можем создать еще один набор матриц преобразования, образующих представление размерностью m (m – полное число внутренних координат). Оба созданных представления являются *приводимыми*. Приводимость их заключается в том, что как декартовы, так и внутренние координаты молекулы можно разбить на группы эквивалентных и построить из них координаты симметрии, которые, как мы убедились, преобразуются под действием операций симметрии данной точечной группы с помощью матриц преобразования первого, второго или третьего порядка. Представления, образуемые этими последними матрицами, называются *неприводимыми*.

При переходе от внутренних координат к координатам симметрии исходные матрицы $M^{(m)}(R)$ порядка m , построенные на базисе внутренних координат, преобразуются к блочному виду (рис. 4.8), где $M^{(1)}(R)$, $M^{(2)}(R)$, $M^{(3)}(R)$ – матрицы порядка 1, 2 или 3 каждая (но не выше, во всяком случае, для молекул и кристаллов, принадлежащих к одному из 32 классов). При этом совокупность матриц $M^{(i)}(R)$ для всех операций симметрии R данной группы составляет одно неприводимое представление Γ_i группы, которое может встречаться в общем представлении n раз.

Как уже упоминалось, неприводимые представления данной группы обладают тем замечательным свойством, что их характеры не зависят от способа получения и от того, какие переменные являются их базисом – будь то нормальные координаты молеку-

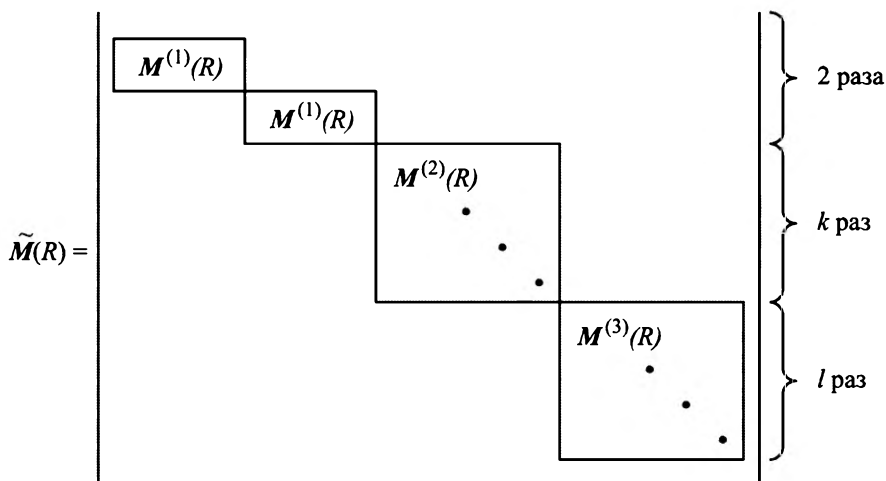


Рис. 4.8. Блочный вид матрицы преобразования внутренних координат молекулы, получающийся при переходе к координатам симметрии

Таблица 4.3

Матрицы преобразования координат $Q(1)$, $Q(2)$, $Q(3)$ и $Q(4)$ под действием операции симметрии группы D_{4h}

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | I | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ |
|------------------|--|---|--|--|---|--|---|--|---|---|
| $M_{Q(1)}$ | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) | (1) |
| $M_{Q(2)}$ | (1) | (-1) | (1) | (1) | (-1) | (1) | (-1) | (1) | (1) | (-1) |
| $M_{Q(3), Q(4)}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| Характер | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 |

лы, кристалла или атомные волновые функции, образующие молекулярные орбитали, и т.д.

Обратимся снова к примеру с квадратной молекулой (см. рис. 4.5), группа симметрии которой D_{4h} . Мы видели, как преобразуются координаты $Q(1)$, $Q(2)$, $Q(3)$ и $Q(4)$ (последние две совместно) под действием операции C_4 . Теперь рассмотрим действие остальных элементов симметрии группы D_{4h} на эти координаты (табл. 4.3).

В последней строке табл. 4.3 представлены характеры матриц $M_{Q(3), Q(4)}$, для матриц же $M_{Q(1)}$ и $M_{Q(2)}$ характеры совпадают с самими матричными элементами и поэтому не показаны.

Некоторые из элементов симметрии (первая строка таблицы) представлены с целочисленными индексами, обозначающими число элементов в данном классе. Например, $2C_4$ представляет C_4 и C_4^3 , $2C_2'$ представляет C_2^x и C_2^y и т.д. Характеры, отвечающие операциям симметрии одного класса (для заданного представления), одни и те же, поэтому они объединяются с указанием числа элементов. Структура и элементы симметрии конечных групп 32 кристаллических классов представлены в прил. Б.

На примере табл. 4.3 можно заключить, что наборы матриц преобразования координат Q_1 , Q_2 и т.д. образуют различные неприводимые представления группы D_{4h} . В общем случае каждая точечная группа симметрии обладает несколькими различными типами неприводимых представлений, отличающихся друг от друга тем, как они реагируют на операции симметрии в данной группе. Типы не-

Характеры неприводимых представлений группы D_{4h}

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | C_2' | $2C_2''$ | I | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|-------|--------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|--------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_v, R_i) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | T_z |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | (T_v, T_j) |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | |

приводимых представлений, входящие в состав точечной группы, равно как и характеры матриц преобразования, составляющие неприводимые представления, хорошо известны для каждой точечной группы. Вместе они образуют таблицу характеров группы. Таблицы характеров всех точечных групп симметрии приведены в прил. Г.

Наборы матриц, представленные в табл. 4.3, суть два одномерных и одно двумерное неприводимые представления группы D_{4h} . Базисом для представления $M_{Q(1)}(R)$ служит $Q(1)$, $M_{Q(2)}(R) - Q(2)$, а для $M_{Q(3), Q(4)}(R) -$ пара $Q(3)$ и $Q(4)$. Если сравнить последовательности характеров $\chi(R)$ каждого из представлений, показанных в табл. 4.3, с теми последовательностями, что даны в таблице характеров для группы D_{4h} (табл. 4.4), то можно убедиться, что набор $\chi(R)$ для матриц $M_{Q(1)}$ совпадает с набором характеров представления A_{1g} , $\chi(R)$ для матриц $M_{Q(2)}$ совпадает с набором B_{1g} , а $\chi(R)$ для матриц $M_{Q(3), Q(4)} -$ с E_g . Другими словами, представление, построенное на базисе $Q(1)$, относится к A_{1g} – неприводимому представлению группы D_{4h} , представление с базисом $Q(2) -$ к B_{1g} , и т.д.*

Таким образом, рассматривая действия операций симметрии на смещения атомов в молекуле в процессе колебания, мы пришли к тому, что все естественные колебательные координаты (длины связей и углы) могут и должны быть разбиты на группы эквива-

* Как видно из табл. 4.4, всего группу D_{4h} составляют 10 различных неприводимых представлений. Другие неприводимые представления для квадратной молекулы AB_4 могут быть получены при привлечении оставшихся координат симметрии.

лентных координат, т.е. координат, которые преобразуются друг в друга под действием операций симметрии. Именно эти координаты обеспечивают главное условие для возникновения любой колебательной моды – отсутствие смещения центра тяжести молекулы при колебании. Затем из эквивалентных координат мы сконструировали координаты симметрии и нашли, что преобразование последних под действием операций симметрии описывается особенно просто матрицами первого (для невырожденных колебаний), второго (для дважды вырожденных) или третьего (для трижды вырожденных колебаний) порядка. Эти матрицы образуют неприводимые представления точечной группы симметрии, к которой принадлежит молекула, а характеры матриц преобразования являются характеристикой группы, а не состава молекулы или базиса представления, а потому известны заранее для каждой точечной группы.

Тепловые колебания атомов в молекуле или кристалле (как раз те, что определяются в эксперименте по установлению структуры соединения как тепловые эллипсоиды атомов) не являются хаотичными, а представляют собой сумму отдельных нормальных колебаний, каждое из которых подчиняется условиям симметрии системы и базируется на координатах симметрии. При этом матрицы преобразования нормальных координат колебаний составляют неприводимые представления соответствующей точечной группы молекулы или фактор-группы кристалла. Это означает, что каждая колебательная мода в спектре отвечает одному неприводимому представлению системы, а все вместе они образуют колебательный спектр, отвечающий полному колебательному представлению Γ системы. Смещения атомов в колебательной моде, иначе, симметрия моды, задаются соответствующим неприводимым представлением группы. Неприводимые представления обозначаются прописными буквами с подстрочными и надстрочными символами (A , B – одномерные представления, E – двумерные, F – трехмерные). Символы буквенных обозначений указывают на симметрию или антисимметрию по отношению к определенным операциям в данной группе, поэтому они слегка меняются от одной точечной группы к другой.

Провести классификацию колебательного спектра соединения по симметрии (или, как говорят, теоретико-групповой анализ колебаний) означает найти, какие неприводимые представления Γ , и в каком количестве встречаются в общем представлении Γ . Оказывается, что для этого совсем не обязательно каждый раз составлять матрицы полного представления $M(R)$ в базисе декартовых

или внутренних координат, а затем осуществлять их приведение, как это схематически было сделано выше. Подробное обсуждение того, как проводится анализ колебаний молекул или кристаллов по симметрии, составляет предмет следующей главы.

Итак, операции симметрии R , точечной группы \mathcal{Z} связаны между собой законами преобразования алгебраической группы. С другой стороны, операции симметрии трансформируют нормальные координаты Q , молекулы, и матрицы преобразования $M^n(R)$ подчиняются правилам той же самой алгебраической группы. Набор матриц M^n , соответствующий всем операциям симметрии R , данной точечной группы, образует неприводимое представление Γ , этой группы. Все неприводимые представления группы составляют ее полное представление Γ . Характеристики матриц преобразования, образующих неприводимое представление, определяются точечной группой и не зависят от базиса представления или химического состава молекулы. Каждое нормальное колебание характеризуется своим собственным набором матриц M , и своим собственным неприводимым представлением (типом симметрии). Таким образом, для того чтобы узнать, сколько нормальных колебаний каждого типа симметрии может оказаться в полном колебательном спектре молекулы или кристалла, необходимо выяснить, какие и сколько неприводимых представлений Γ , точечной группы \mathcal{Z} содержится в полном представлении Γ этой группы.

4.6. СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

До сих пор, рассматривая симметрию колебаний, мы выбирали в качестве симметричного объекта молекулу. Рассмотрим теперь симметрию трансляционных колебаний атомов (ионов) в решетке кристалла и колебаний молекулярных фрагментов, трансляционных и либрационных (ограниченных поворотов). Молекулярный фрагмент может быть частью основной решетки ионно-молекулярного (молекулярного) кристалла или являться «гостем» в полости решетки «хозяина». В жидкой фазе трансляции и либрации представляют собой чаще всего очень широкие бесструктурные полосы, а в газе имеют место только вращательные состояния молекул.

Трансляционные колебания ионов или молекулярных фрагментов в кристалле – это смещения, определяемые полярным вектором. Компоненты x , y и z полярного вектора преобразуются под действием операций симметрии точно так же, как соответствующие оси координат. Следовательно, для нахождения типа симметрии трансляционных колебаний в кристалле достаточно рас-

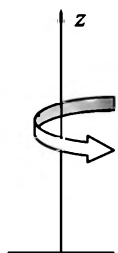


Рис. 4.9. Изображение либрационного колебания с помощью аксиального вектора

смотреть порядок преобразования осей координат под действием операций симметрии точечной группы (эта группа определяется симметрией позиции иона в кристалле, а не симметрией кристалла; см. гл. 5). Либрации молекул описываются аксиальным вектором, показывающим направление вращения по «правилу буравчика» (рис. 4.9). Поворот этого вектора вокруг какой-либо оси на угол θ изменит направление аксиального вектора точно так же, как полярного, и действие операций симметрии первого рода на тот и другой векторы одинаково.

Операции же второго рода (отражение, инверсия) действуют различным образом. Так, отражение в плоскости σ_z не изменяет направление и амплитуду вращения, изображенного на рис. 4.9, и, следовательно, не изменяет сам аксиальный вектор. В то же время полярный вектор, направленный вдоль оси z , поменяет направление на противоположное при отражении в плоскости σ_z . Поскольку инверсия $I = \sigma_z C_2^z$, то действие инверсионного поворота на полярный и аксиальный векторы также будет противоположным по знаку. Таким образом, компоненты аксиального вектора преобразуются аналогично компонентам полярного вектора при операциях симметрии первого рода и с противоположным знаком для операций симметрии второго рода.

Теперь нетрудно найти тип симметрии трансляционных и либрационных колебаний в заданной точечной группе. Для этого необходимо найти матрицы преобразования компонент полярного и аксиального векторов и соответствующие им характеры и сравнить последние с известной таблицей характеров данной точечной группы. В качестве примера мы рассмотрим внешние колебания молекулы H_2O (группа C_{2v}), заключенной в полости кристалла (рис. 4.10), или внешние колебания молекулярного иона, занимающего в решетке позицию с симметрией C_{2v} .

Применяя последовательно операции симметрии из группы C_{2v} , например, к трансляционному смещению всей молекулы вдоль оси x (трансляция T_x на рис. 4.10), найдем, что операция тождественности не изменяет знака смещения T_x , следовательно, характер матрицы преобразования равен $+1$. Однако при повороте вокруг оси z на 180° трансляция T_x меняет знак на противоположный и характер матрицы преобразования равен -1 . Точно также найдем, что характеры матриц преобразования для операций σ_y и σ_x равны

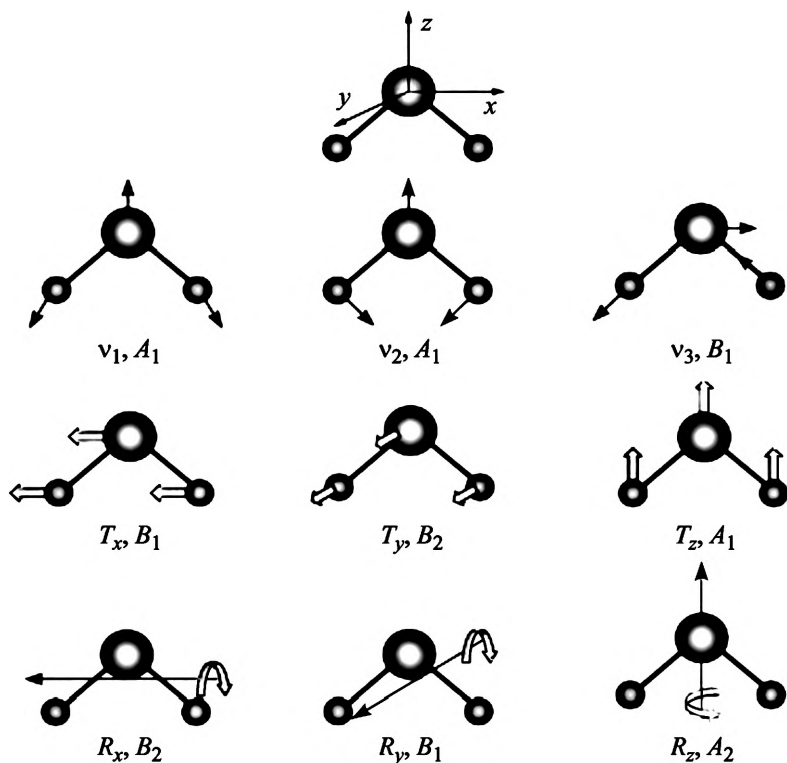


Рис. 4.10. Внутренние и внешние колебания H_2O

+1 и -1 соответственно. Строчка характеров +1, -1, +1, -1 в группе C_{2v} соответствует неприводимому представлению B_1 . Все характеры матриц преобразования под действием операций симметрии группы C_{2v} на смещения и повороты молекулы воды приведены в табл. 4.5. Каждая из последовательностей в таблице соответствует одному из неприводимых представлений группы C_{2v} (прил. Г). Последняя колонка табл. 4.5 указывает тип этих представлений.

Таблица 4.5

Действие операций симметрии на внешние колебания H_2O

| | E | C_2^z | σ_y | σ_x | Симметрия |
|-------|-----|---------|------------|------------|-----------|
| T_x | 1 | -1 | 1 | -1 | B_1 |
| T_y | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 |
| T_z | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| R_x | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 |
| R_y | 1 | -1 | 1 | -1 | B_1 |
| R_z | 1 | 1 | -1 | -1 | A_2 |

До сих пор, говоря о симметрии колебаний, мы имели в виду колебания молекул или колебания структурных фрагментов кристаллической ячейки согласно их позиционной симметрии. Колебания совокупности атомов и молекулярных единиц, составляющих элементарную ячейку, подчиняются симметрии ячейки (кристалла). Нет необходимости рассматривать их отдельно, поскольку кристаллические колебания с точки зрения их симметрии подчиняются тем же правилам, что и колебания молекул. Разница состоит лишь в том, что при описании симметрии колебаний кристалла необходимо учитывать то обстоятельство, что некоторые элементы симметрии в кристалле сопровождаются частичными трансляциями вдоль оси или скольжением в плоскости.

Глава 5

АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ПО СИММЕТРИИ

5.1. АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Выше было показано, что для подсчета числа колебательных мод и их симметрии в полном колебательном спектре молекулы или кристалла необходимо найти, какие неприводимые представления и в каком количестве образуют полное представление данной точечной группы. Набор неприводимых представлений Γ , для какого-либо соединения группы симметрии \mathfrak{Z} не может быть любым, но однозначно задается самой этой группой и известен для каждой группы. Поэтому колебательные представления всех химических соединений, описываемых одной и той же группой симметрии, естественно, будут состоять из одних и тех же неприводимых представлений. Индивидуальность же соединения, характеризующаяся числом атомов и их геометрическим расположением в молекуле или элементарной ячейке кристалла, проявляется лишь в числе n , неприводимых представлений Γ , которое появляется в полном представлении. Общее правило состоит в том, что одномерные представления появляются во всех группах симметрии, двумерные – в ромбоэдрических и выше, трехмерные – только в кубических системах.

В общем случае, применимом для любых физических систем, обладающих свойствами симметрии, число n , неприводимых представлений каждого типа, т.е. число колебательных мод каждого типа симметрии, в полном представлении определяется так называемой магической формулой

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(i)}(R)^* \chi(R), \quad (5.1)$$

где g есть порядок группы (полное число элементов симметрии, включая тождественность), $\chi^{(i)}(R)$ – характеры матриц неприводимых представлений точечной группы (фактор-группы) \mathfrak{Z} и $\chi(R)$ – характеры матриц преобразования рассматриваемой молекулы или кристалла. Если первые две величины, т.е. g и $\chi^{(i)}(R)$, являются характеристиками группы, то $\chi(R)$ отображают индивидуальность молекулы, ее топологии и состава.

Характеры неприводимых представлений $\chi^{(i)}(R)$ известны для каждой группы (см. прил. Г). Характеры матриц преобразования $\chi(R)$ могут быть подсчитаны с помощью выражения

$$\chi(R) = U_R (\pm 1 + 2 \cos \theta_R), \quad (5.2)$$

где U_R есть число атомов в молекуле (элементарной ячейке), которые не меняют своих позиций при действии операции симметрии R , и θ_R – угол поворота при операции симметрии. Выражение в скобках есть

1 + 2 cos θ для поворота на угол θ ,
 –1 + 2 cos θ для отражения и последующего поворота.

Выражения (5.1) и (5.2) допускают простую и легко запоминающуюся интерпретацию. В самом деле, если какой-либо атом не меняет позиции под действием операции симметрии, то в соответствующей матрице преобразования на пересечении строки и столбца, относящихся к позиции данного атома (на диагонали), будет стоять 1, а для атома, переходящего в другую позицию, – 0. Поэтому характер матриц преобразования равен просто количеству атомов, остающихся на месте при операции симметрии (количеству единиц на диагонали). Множитель $(\pm 1 + 2 \cos \theta_R)$ в (5.2) есть след матрицы поворота (см. прил. Ж) на угол θ с отражением или без него.

Процедура расчета довольно проста для молекул и состоит из последовательного нахождения всех численных параметров, необходимых для применения формулы (5.1). В качестве примера проведем анализ колебаний тетраэдра SiO_4 .

Шаг 1. Определение группы симметрии. Эта информация либо известна заранее, либо легко находится из определения набора элементов симметрии молекул (см. прил. Б). Группа симметрии $\text{SiO}_4 - T_d$ (рис. 5.1).

Шаг 2. Составление таблицы и определение характеров $\chi(R)$ матриц преобразования SiO_4 (табл. 5.1). Операция идентичности E оставляет все пять атомов молекулы в их позициях (на месте), $U_R = 5$. Любая из восьми осей C_3 третьего порядка оставляет только два атома в их позициях и т.д. Строка $\chi(R)$ есть произведение двух предыдущих строк таблицы.

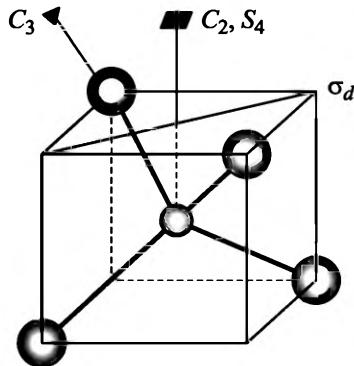


Рис. 5.1. Элементы симметрии группы T_d

Определение характеров $\chi(R)$ матриц преобразования тетраэдра SiO_4

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|---------------------------|-----|--------|--------|--------|-------------|
| θ_R , град | 0 | 120 | 180 | 90 | 0 |
| $2 \cos \theta_R$ | 2 | -1 | -2 | 0 | 2 |
| $\pm 1 + 2 \cos \theta_R$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| U_R | 5 | 2 | 1 | 1 | 3 |
| $\chi(R)$ | 15 | 0 | -1 | -1 | 3 |

Шаг 3. Таблица характеров группы T_d (прил. Г; табл. 5.2).

Для работы с таблицей уместно привести два комментария. Первое. Символ T указывает симметрию трансляционного смещения атомов или, как в данном случае, всего тетраэдра SiO_4 , а символ R – симметрию вращательного движения молекулярного фрагмента. Второе. При подсчете числа неприводимых представлений каждое значение характера $\chi(R)$ должно быть умножено на число соответствующих элементов симметрии.

Шаг 4. Подсчет числа неприводимых представлений для тетраэдра SiO_4 :

$$n(A_1) = \frac{1}{24} (15 - 3 - 6 + 18) = 1,$$

$$n(A_2) = \frac{1}{24} (15 - 3 + 6 - 18) = 0,$$

$$n(E) = \frac{1}{24} (30 - 6) = 1,$$

$$n(F_1) = \frac{1}{24} (45 + 3 - 6 - 18) = 1 - R = 0,$$

$$n(F_2) = \frac{1}{24} (45 + 3 + 6 + 18) = 3 - T = 2.$$

Характеры неприводимых представлений группы T_d

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | |
|-------|-----|--------|--------|--------|-------------|--------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | |
| F_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | $R(R_1, R_2, R_3)$ |
| F_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | $T(T_1, T_2, T_3)$ |

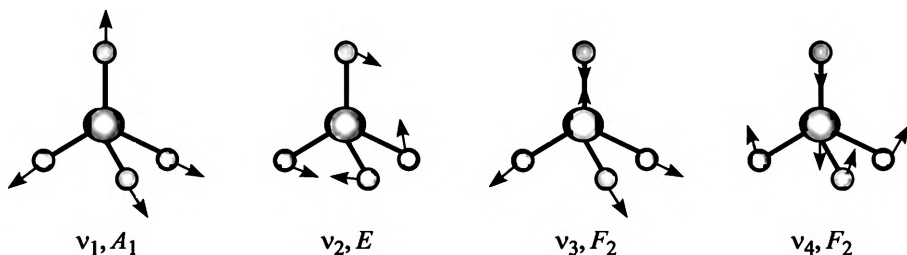


Рис. 5.2. Формы колебаний тетраэдра SiO_4

Из числа трижды вырожденных колебательных мод типа F_1 и F_2 мы исключили одну либрацию R , состоящую из R_x , R_y и R_z , и одну трансляцию T (T_x , T_y , T_z) соответственно, поскольку последние не относятся к внутренним колебаниям изолированной молекулы. Окончательно полное колебательное представление есть

$$\Gamma = 1(A_1) + 1(E) + 2(F_2).$$

Моды A_1 , E и F_2 активны в раман-спектрах и только моды F_2 активны в ИК (прил. Е).

5.2. АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

Анализ колебаний кристаллов по симметрии может быть сделан на основе общего метода, по своему характеру аналогичному описанному выше. Это так называемый метод Багавантама – Венкатарайуду, названный по имени индийских физиков, его предложивших [1]. Однако он оказался слишком сложным и неудобным при анализе колебаний кристаллов. Гораздо более простым и эффективным зарекомендовал себя другой подход, предложенный Р. Халфордом, – он основан на корреляциях между позиционной симметрией элементов структуры в кристаллической решетке и симметрией кристалла [2, 3]. Эти корреляции существуют всегда, поскольку группа позиционной симметрии является подгруппой фактор-группы кристалла.

Для анализа колебаний кристаллов необходимо знать фактор-группу кристалла, координаты атомов в элементарной ячейке и число формульных единиц. Почти во всех случаях анализ требует обращения к международным кристаллографическим таблицам (International Tables for Crystallography, далее ИТС).

Химические связи в кристаллах можно разделить на ковалентные, ионные, молекулярные и смешанные, ионно-ковалентные. Например, все силикаты относятся к кристаллам со смешанным ионно-ковалентным связыванием и с изолированными или связан-

ными между собой SiO_4 -тетраэдрами. Поскольку силовые константы Si-O -связей обычно намного больше, чем силовые константы катион-катион- или катион-анион-связей, то колебательные моды соответствующих структурных элементов характеризуются существенно различными энергиями и могут рассматриваться как независимые. По этой причине все колебания могут быть разделены на внешние (колебания моноатомных ионов и молекулярных фрагментов как целых единиц) и внутренние (валентные и деформационные колебания молекулярных фрагментов). Анализ по симметрии проводится раздельно для кристаллических и внутримолекулярных колебаний.

Общая процедура анализа является следующей: для определения числа и симметрии внешних (кристаллических) колебаний прежде всего определяется местная (позиционная) симметрия каждого структурного элемента. Затем находятся корреляции между неприводимыми представлениями группы позиционной симметрии и фактор-группы кристалла. После этого в группе позиционной симметрии отмечаются те неприводимые представления, к которым принадлежат трансляции (ионов и молекулярных единиц) и либрации (молекулярных образований). *Смещения атомов в кристаллах в процессе колебания – суть трансляционные смещения вдоль осей x , y , z . Следовательно, только те моды, которые в группе местной симметрии относятся к трансляционным смещениям, способны порождать колебания кристалла.* Движения молекулярных фрагментов описываются как смещениями, так и поворотами, поэтому в группе позиционной симметрии молекулярного фрагмента только те неприводимые представления, к которым относятся трансляции и либрации в данной группе, генерируют колебания кристалла. Все эти сведения содержатся в таблицах характеров группы (см. прил. Г). Для определения числа и симметрии внутренних колебательных мод молекулярных фрагментов необходимо составить схему (или таблицу) корреляций между неприводимыми представлениями группы симметрии свободной молекулы, группой позиционной симметрии и фактор-группой кристалла.

Пример 1. Прежде всего, рассмотрим простейший случай, а именно, проделаем анализ колебаний изоструктурных кристаллов кремния, алмаза и германия.

Шаг 1. Группа симметрии кристалла $Fd\bar{3}m = O_h^7$ (227).

Шаг 2. В примитивной ячейке кристалла содержится два атома кремния. Каждый атом кремния находится в центре тетраэдра, образованного соседними атомами (рис. 5.3). По этой причине

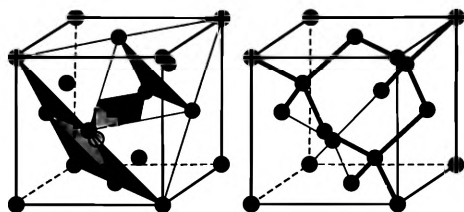


Рис. 5.3. Элементарная ячейка кремния (алмаза, германия)

через атом кремния проходят все элементы симметрии тетраэдрической группы и симметрия позиции Si в решетке

T_d . Это же следует и из сведений, помещенных в ИТС для группы $Fd\bar{3}m = O_h^7$ (227) и из табл. Б5 в прил. Б.

Шаг 3. Корреляции между неприводимыми представлениями группы кристалла и группы позиционной симметрии можно получить из таблиц корреляций, приведенных в прил. Д.

Из таблицы корреляций (табл. 5.3) следует, что смещения T_x , T_y , T_z атома кремния в решетке кристалла образуют одно трижды вырожденное представление F_2 в группе позиционной симметрии. Это представление генерирует два трижды вырожденных представления, т.е. F_{2g} и F_{1u} , в группе кристалла. Отсюда полное колебательное представление кристалла кремния

$$\Gamma = 1F_{2g} + 1F_{1u}.$$

Одно из этих представлений, а именно F_{1u} , относится к трансляциям T_x , T_y , T_z элементарной ячейки кристалла, что следует из таблицы характеров для группы O_h . Акустические моды в центре зоны Бриллюэна представляют собой смещение кристалла как целого и не являются колебаниями. Следовательно, мода F_{1u} должна быть вычтена из полного колебательного представления, и окончательно для колебаний кремния в центре зоны Бриллюэна получаем

$$\Gamma = 1F_{2g}.$$

Необходимо отметить, что наличие оптических колебаний в одноатомном кристалле является следствием того, что примитивная ячейка содержит два атома кремния. Раман-спектр кристаллического кремния представлен на рис. 5.4.

Пример 2. Графит. Структура графита (рис. 5.5) совершенно иная, чем у алмаза, поэтому физические свойства этих соединений различаются очень сильно.

Таблица 5.3

Корреляции неприводимых представлений группы T_d и O_h

| O_h | T_d | |
|----------|-------|--------------------|
| A_{1g} | A_1 | $T(T_x, T_y, T_z)$ |
| A_{2g} | A_2 | |
| E_g | E | |
| F_{1g} | F_1 | |
| F_{2g} | F_2 | |
| A_{1u} | A_2 | $T(T_x, T_y, T_z)$ |
| A_{2u} | A_1 | |
| E_u | E | |
| F_{1u} | F_2 | |
| F_{2u} | F_1 | |

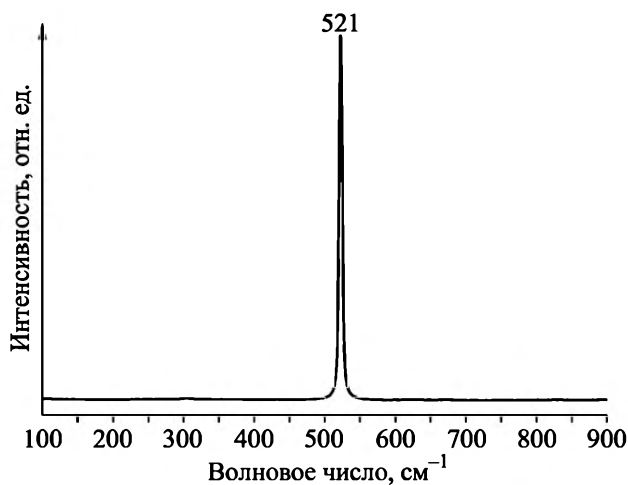


Рис. 5.4. Раман-спектр кристаллического кремния

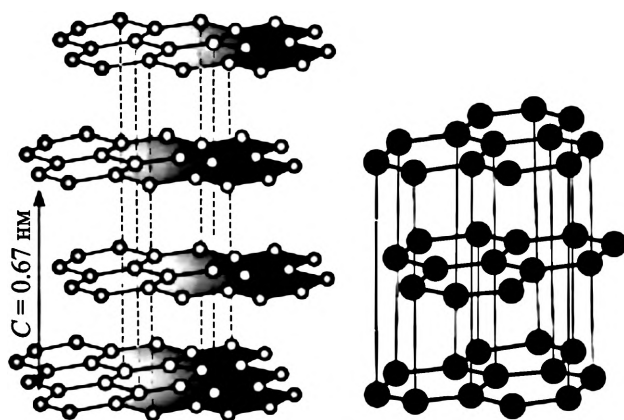


Рис. 5.5. Структура графита

Шаг 1. Пространственная группа графита: $P6(3)/mmc = D_{6h}^4$ (194), $Z = 4$.

Шаг 2. В решетке графита атомы углерода занимают две различные позиции, координаты и симметрия которых приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Координаты и симметрия позиции атомов углерода в решетке графита

| x/a | y/b | z/c | Число позиций | Обозначение Уайкова (Wyckoff) | Симметрия позиции |
|--------|--------|--------|---------------|-------------------------------|----------------------|
| 0 | 0 | 0.2500 | 2 | b | $\bar{6}m2 = D_{3h}$ |
| 0.3333 | 0.6666 | 0.7500 | 2 | d | $\bar{6}m2 = D_{3h}$ |

Шаг 3. Построение таблицы корреляций. Несмотря на то, что местная симметрия обеих позиций атомов углерода одинакова, они структурно различны: одна позиция располагается на оси второго порядка C'_2 , а другая – на оси C''_2 группы D_{6h}^4 кристалла (см. прил. Б). По этой причине корреляции между неприводимыми представлениями группы позиционной симметрии и фактор-группы кристалла окажутся для них различными (табл. 5.5).

В колонках, относящихся к группам позиционной симметрии, против неприводимых представлений, описывающих трансляционные смещения атомов углерода в решетке графита, проставлены соответствующие символы. Именно эти представления генерируют колебания кристалла. Каждое дважды вырожденное колебание E' в группе позиционной симметрии включает в себя обе трансляции, T_χ и T_γ , и создает одно дважды вырожденное представление в группе кристалла. В последней колонке указано общее число тех неприводимых представлений группы кристалла, которые возникают благодаря смещениям атомов углерода.

Отсюда полное представление есть:

$$\Gamma = B_{1g} + B_{2g} + 2A_{2u} + 2E_{2g} + 2E_{1u}.$$

В этом представлении одна мода A_{2u} является трансляцией кристалла T_z , т.е. его смещением как целого, а одна мода E_{1u} – трансля-

Таблица 5.5

Таблица корреляции между неприводимыми представлениями группы позиционной симметрии атомов углерода и фактор-группы кристалла графита

| D_{6h} | C'_2 D_{3h} | | C''_2 D_{3h} | | N |
|----------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----|
| A_{1g} | A'_1 | | A'_1 | | |
| A_{2g} | A'_2 | | A'_2 | | |
| B_{1g} | A''_1 | T_z | A''_2 | T_z | 1 |
| B_{2g} | A''_2 | | A''_1 | | 1 |
| E_{1g} | E'' | | E'' | | |
| E_{2g} | E' | T_χ, T_γ | E' | T_χ, T_γ | 2 |
| A_{1u} | A''_1 | T_z | A''_1 | T_z | |
| A_{2u} | A''_2 | | A''_2 | | 2 |
| B_{1u} | A'_1 | | A'_2 | | |
| B_{2u} | A'_2 | T_χ, T_γ | A'_1 | T_χ, T_γ | |
| E_{1u} | E' | | E' | | 2 |
| E_{2u} | E'' | | E'' | | |

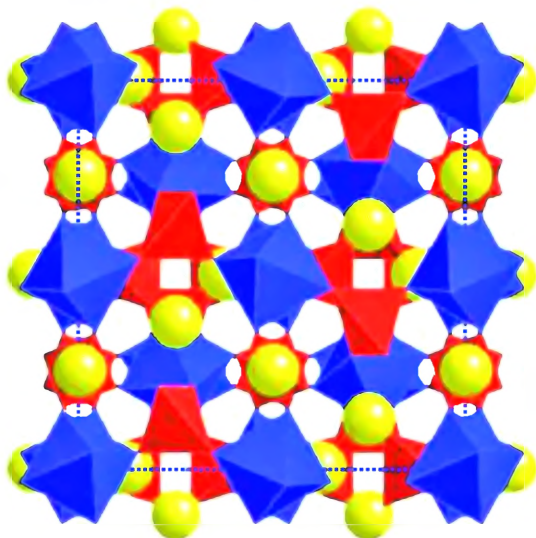
цией T_x , T_y кристалла; они должны быть вычтены из общего представления. Окончательно получаем:

$$\Gamma(\text{графит}) = B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + 2E_{2g} + E_{1u}.$$

Моды E_{2g} активны в КР, моды A_{2u} и E_{1u} – в ИК (см. прил. Е). Как видно из табл. 5.5 и рис. 5.5, моды E_{2g} суть валентные колебания углерода в плоскостях, образуемых атомами углерода. Поскольку ячейка состоит из двух плоскостей, лежащих на разных уровнях (рис. 5.5), и эти плоскости физически эквивалентны в идеальной решетке, то обе E_{2g} -моды должны характеризоваться одной и той же частотой колебания. Разница в частотах E_{2g} -мод может возникнуть в случае интерколляции графита, понижающей симметрию решетки, но и в этом случае их значения должны оставаться близкими. (Другая причина возникновения более сложного раман-спектра графита обсуждается в гл. 15.) Моды B_{1g} и B_{2g} не активны в КР. Но даже если они появятся в спектре благодаря локальному нарушению симметрии решетки, их частоты должны быть значительно ниже, чем частоты E_{2g} -колебаний, поскольку B -моды суть смещения атомов углерода в направлении, перпендикулярном атомным плоскостям, т.е. относятся к деформационным (из плоскости) колебаниям С–С-связей.

Пример 3. Кристалл граната. Элементарная ячейка граната (рис. 5.6) является очень сложной, и симметричный анализ его колебаний содержит практически все трудности, которые могут встретиться при анализе разных вариантов более простых ионно-молекулярных решеток.

Рис. 5.6. Элементарная ячейка граната. Желтые шары – катионы X^{2+} , синие октаэдры из атомов кислорода – позиции Y^{3+} , красные тетраэдры – группы SiO_4



**Координаты и симметрия позиций структурных элементов
в решетке граната**

| Элемент структуры | Координаты | Число позиций | Обозначение Уайкова | Симметрия позиции |
|-------------------|----------------|---------------|---------------------|-----------------------|
| X^{2+} | 0, 1/4, 1/8 | 24 | <i>c</i> | $222 = D_2$ |
| Y^{3+} | 0, 0, 0 | 16 | <i>a</i> | $3i = C_3 \equiv S_6$ |
| Si | 3/8, 0, 1/4 | 24 | <i>d</i> | $\bar{4} = S_4$ |
| O | <i>x, y, z</i> | 96 | <i>h</i> | $I = C_1$ |

Ш а г 1. Общая химическая формула гранатов $X_3^{2+}Y_2^{3-}(\text{SiO}_4)_3$ ($X = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}; Y = \text{Al}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). Фактор-группа кристалла $Ia\bar{3}d = O_h^{10} (230)$, $Z = 8$. Элементарная ячейка включает две примитивных.

Ш а г 2. Симметрия позиций структурных элементов приведена в табл. 5.6. Эта информация обычно содержится в оригинальной статье по структуре соединения, но если даже в ней указаны только координаты атомов, то симметрия позиции каждого элемента легко может быть найдена из таблиц ИТС. Например, катионы X^{2+} располагаются в центре додекаэдров, образованных атомами кислорода. Кратность их позиции равна 24 (3 атома в каждой формульной единице, всего восемь формульных единиц в элементарной ячейке). Согласно ИТС, в структуре граната есть две различные позиции Уайкова кратностью 24, т.е. позиция *c* с симметрией $222 (D_2)$ и позиция *d* с симметрией $\bar{4} (S_4)$. Координаты X^{2+} (0, 1/4, 1/8), однако, соответствуют только первой из них; Y^{3+} занимают октаэдрические позиции (кратность 16, симметрия S_6), атомы Si расположены в тетраэдрических позициях (кратность 24, симметрия S_4), атомы кислорода занимают общие позиции.

Ш а г 3. Определение корреляций.

Как уже упоминалось, группа позиционной симметрии является подгруппой фактор-группы кристалла. По этой причине всегда существует корреляция между неприводимыми представлениями обеих групп симметрии – позиционной и кристалла. Единственная сложность заключается в том, что иногда существует несколько различных путей, приводящих к возможной корреляции, и необходимо выбрать единственно правильный. Последнее замечание особенно важно для кристаллов гранатов благодаря их высокой симметрии и большому числу операций симметрии, которые делают непростым выбор правильной корреляции.

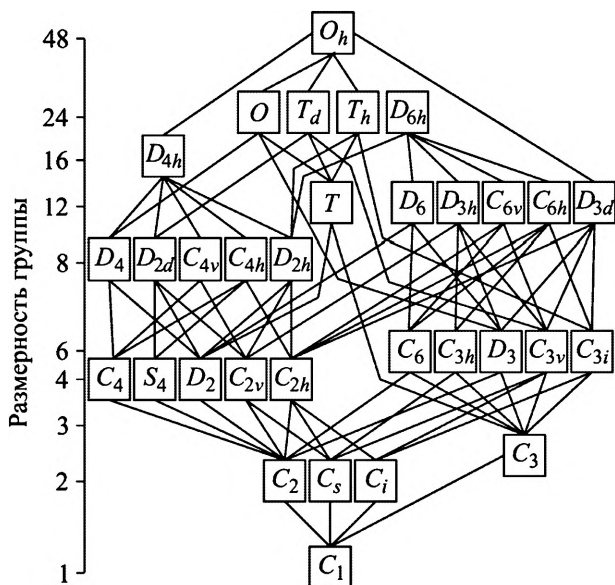


Рис. 5.7. «Дерево» корреляций между различными группами симметрии (из ИТС)

Позиция X^{2+} является наиболее проблематичной, поскольку корреляция между O_h -группой кристалла и D_2 -группой позиционной симметрии катиона осуществляется не напрямую, а только через промежуточные группы O , T_d , T_h и D_{4h} (рис. 5.7).

Корреляции, проведенные через каждую из промежуточных групп, оказываются неэквивалентными. Существует только один критерий выбора «правильной» промежуточной группы из нескольких возможных: все три группы – начальная, промежуточная и конечная – должны иметь общие элементы симметрии.

Позиция X^{2+} ($0, 1/4, 1/8$) лежит на пересечении трех поворотных осей 2-го порядка: двух диагональных и одной C_2^z (рис. 5.8). Все три оси являются элементами симметрии группы позиционной симметрии X^{2+} . Но группы T_d и T_h , рассматриваемые в качестве промежуточных, вообще не имеют диагональных осей второго порядка (элементы симметрии группы T_d см. прил. Б) и корреляции через эти группы приведут к ошибочному результату. Обе оставшиеся группы, D_{4h} и O , могут быть использованы для нахождения корреляций, но первая более удобна для этой цели.

Это одно «узкое» место в выборе корреляций. Другое состоит в том, что корреляции между D_{4h} и D_2 могут быть осуществлены либо через общие оси C_2' , либо C_2'' (см. таблицы корреляций, прил. Д). Ясно, однако, что только диагональная ось C_2'' группы D_{4h}

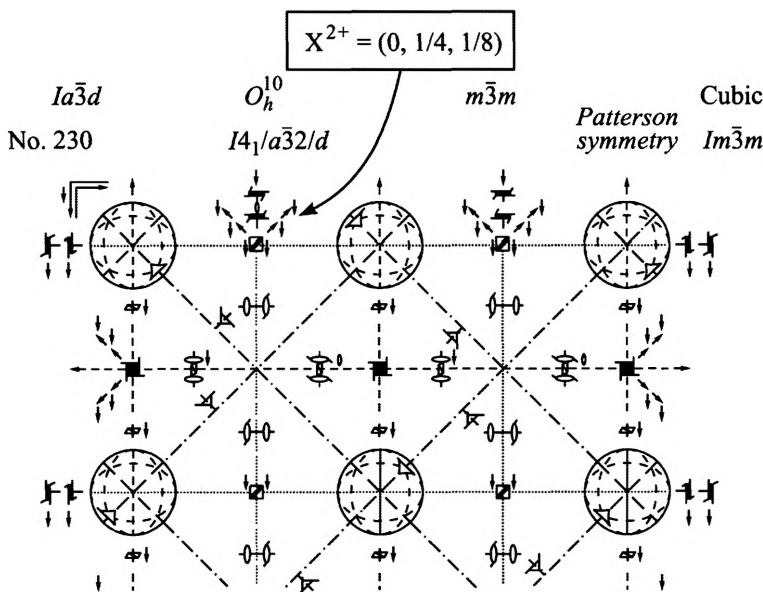


Рис. 5.8. Положение элементов симметрии в группе $Ia\bar{3}d = O_h^{10}$ (фрагмент рисунка из ИТС)

является общей с диагональной осью второго порядка, характеризующей позицию X^{2+} в решетке граната (рис. 5.8). Отсюда таблица корреляций между всеми тремя группами выглядит следующим образом (табл. 5.7-1).

Теперь необходимо определить те неприводимые представления в группе D_2 , которые характеризуют трансляционные смещения катионов X^{2+} . С этой целью мы обратимся к таблицам характеров группы D_2 (см. прил. Г). Нетрудно видеть, что T_z трансляции имеют симметрию B_1 , $T_y - B_2$ и $T_x - B_3$. Это означает, что только B_1 , B_2 и B_3 неприводимые представления группы позиционной симметрии X^{2+} генерируют колебательные моды в кристалле, и мы можем переписать предыдущую таблицу корреляций (табл. 5.7-1) следующим образом (табл. 5.7-2). В послед-

Таблица 5.7-1

Корреляции между группами O_h и D_2 через промежуточную группу D_{4h}

| O_h | D_{4h} | $D_2 (C_2 \rightarrow C_2'')$ |
|----------|-------------------|-------------------------------|
| A_{1g} | A_{1g} | A |
| A_{2g} | B_{1g} | B_1 |
| E_g | $A_{1g} + B_{1g}$ | $A + B_1$ |
| F_{1g} | $A_{2g} + E_g$ | $B_1 + B_2 + B_3$ |
| F_{2g} | $B_{2g} + E_g$ | $A + B_2 + B_3$ |
| A_{1u} | A_{1u} | A |
| A_{2u} | B_{1u} | B_1 |
| E_u | $A_{1u} + B_{1u}$ | $A + B_1$ |
| F_{1u} | $A_{2u} + E_u$ | $B_1 + B_2 + B_3$ |
| F_{2u} | $B_{2u} + E_u$ | $A + B_2 + B_3$ |

Таблица 5.7-2

| O_h | D_{4h} | $D_2(C_2 \rightarrow C_2'')$ | | N |
|----------|-------------------|-------------------------------|-----------------|-----|
| A_{1g} | A_{1g} | A | | |
| A_{2g} | B_{1g} | $\underline{B_1}$ | T_z | 1 |
| E_g | $A_{1g} + B_{1g}$ | $A + \underline{B_1}$ | T_z | 1 |
| F_{1g} | $A_{2g} + E_g$ | $\underline{B_1 + B_2 + B_3}$ | T_z, T_1, T_2 | 3 |
| F_{2g} | $B_{2g} + E_g$ | $A + \underline{B_2 + B_3}$ | T_1, T_2 | 2 |
| A_{1u} | A_{1u} | A | | |
| A_{2u} | B_{1u} | $\underline{B_1}$ | T_z | 1 |
| E_u | $A_{1u} + B_{1u}$ | $A + \underline{B_1}$ | T_z | 1 |
| F_{1u} | $A_{2u} + E_u$ | $\underline{B_1 + B_2 + B_3}$ | T_z, T_1, T_2 | 3 |
| F_{2u} | $B_{2u} + E_u$ | $A + \underline{B_2 + B_3}$ | T_1, T_2 | 2 |

ней таблице неприводимые представления группы D_2 , образующие колебания катиона X^{2+} в кристалле, подчеркнуты.

Каждое подчеркнутое неприводимое представление местной группы дает одно неприводимое представление в группе кристалла, т.е. каждая трансляционная мода в группе D_2 дает одно колебание в группе O_h , и мы можем добавить в последнюю таблицу еще одну колонку, показывающую число колебательных мод в решетке кристалла, производимых катионом X^{2+} .

Отсюда мы можем написать представление X^{2+} трансляционных мод в решетке граната:

$$\Gamma(X^{2+}) = 1A_{2g} + 1E_g + 3F_{1g} + 2F_{2g} + 1A_{2u} + 1E_u + 3F_{1u} + 2F_{2u}.$$

Нахождение корреляций между местными группами Y^{3+} и SiO_4 , с одной стороны, и фактор-группой кристалла – с другой, не вызывает трудностей и может быть проведено читателем самостоятельно. После этого можно написать окончательную таблицу для внешних колебаний в гранате (табл. 5.8).

Два замечания к табл. 5.8. Первое. Молекулярные образования, такие как SiO_4 -тетраэдры, вносят вклад в общее колебательное представление не только трансляционными смещениями в группе местной симметрии, но и поворотными (R_x, R_y, R_z). Второе. Дважды вырожденные представления E в позиционных группах C_{3v} и S_4 – комплексно-сопряженные пары, и компоненты этих пар должны рассматриваться как отличные друг от друга. По этой причине они обозначаются как $E(1)$ и $E(2)$ и должны рассматриваться как индивидуальные представления.

Таблица корреляций типов симметрии групп O_h , D_2 , C_{3i} и S_4

| O_h | X^{2+} (D_2 , $C_2 \rightarrow C_2''$) | Y^{3+} (C_{3i}) | SiO_4 (S_4) | N |
|----------|---|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| A_{1g} | A | A_g | \underline{A} | R_z |
| A_{2g} | $\underline{B_1}$ | A_g | \underline{B} | T_z |
| E_g | $\underline{A+B_1}$ | $E_g(1)+E_g(2)$ | $\underline{A+B}$ | $T_z; R_z$ |
| F_{1g} | $\underline{B_1+B_2+B_3}$ | $A_g+E_g(1)+E_g(2)$ | $\underline{A+E(1)+E(2)}$ | T_x, T_y, R_x, R_y, R_z |
| F_{2g} | $\underline{A+B_2+B_3}$ | $A_g+E_g(1)+E_g(2)$ | $\underline{B+E(1)+E(2)}$ | R_x, R_y, T_x, T_y, T_z |
| A_{1u} | A | $\underline{A_u}$ | \underline{B} | T_z |
| A_{2u} | $\underline{B_1}$ | $\underline{A_u}$ | \underline{A} | R_z |
| E_u | $\underline{A+B_1}$ | $\underline{E_u(1)+E_u(2)}$ | $\underline{B+A}$ | $T_z; R_z$ |
| F_{1u} | $\underline{B_1+B_2+B_3}$ | $\underline{A_u+E_u(1)+E_u(2)}$ | $\underline{B+E(1)+E(2)}$ | R_x, R_y, T_x, T_y, T_z |
| F_{2u} | $\underline{A+B_2+B_3}$ | $\underline{A_u+E_u(1)+E_u(2)}$ | $\underline{A+E(1)+E(2)}$ | T_x, T_y, R_x, R_y, R_z |

Теперь мы можем написать колебательное представление для внешних (кристаллических) колебаний в гранате:

$$\Gamma_{\text{external}} = A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + 8F_{1g} + 7F_{2g} + \\ + 2A_{1u} + 3A_{2u} + 5E_u + 11F_{1u} + 10F_{2u}.$$

Шаг 4. Анализ внутренних (молекулярных) колебаний SiO_4 -тетраэдра также основан на корреляциях между симметрией гипотетической свободной молекулы, местной симметрией и симметрией кристалла. Кроме табличной, можно использовать геометрическую схему этих корреляций [4], которая часто встречается в литературе (рис. 5.9). Представления, коррелирующие между собой, соединены линиями. Эти сведения получены из таблиц корреляций (см. прил. Д). Из всех возможных представлений для свободной молекулы в схему включены только те, которые реализуются на самом деле (см. выше анализ колебаний SiO_4). Из приведенной схемы легко определить, какие колебания и в каком количестве возникают в кристалле граната в результате статического (переход $T_d \rightarrow S_4$) и динамического (переход $S_4 \rightarrow O_h$) расщеплений четы-

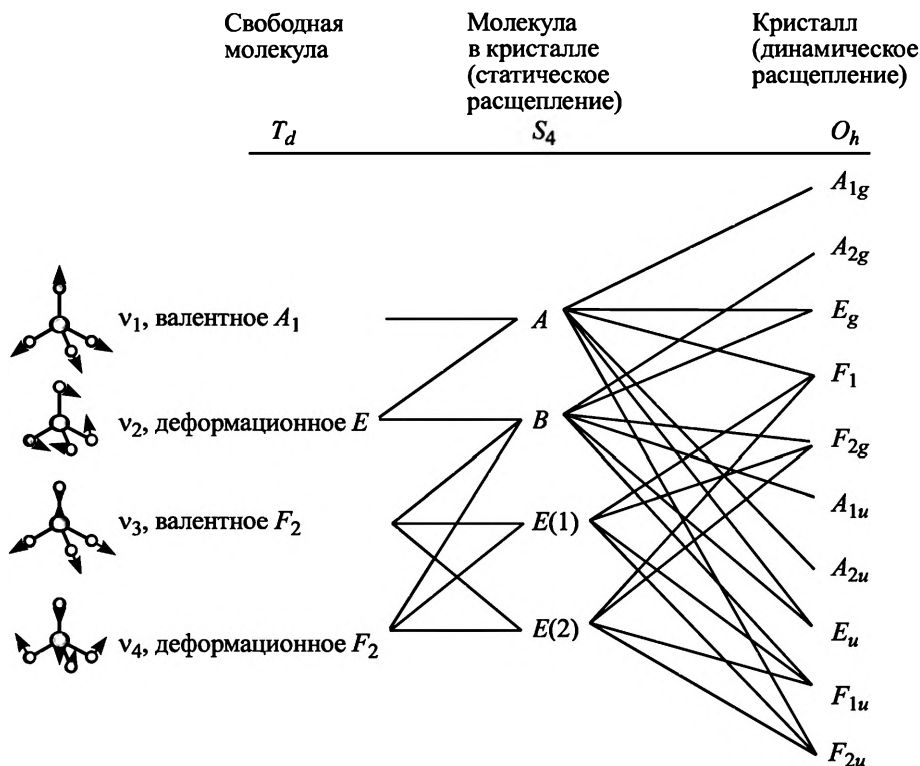


Рис. 5.9. Корреляции внутримолекулярных колебаний тетраэдра SiO_4

рех внутренних колебаний SiO_4 -тетраэдра. Так, мода A_{1g} кристалла возникает из одного валентного A_1 и одного деформационного E колебаний молекулы. Мода A_{2g} происходит от одного деформационного E , одного валентного F_2 и одного деформационного F_2 колебаний свободной молекулы и т.д. Таким образом, представление внутренних SiO_4 -колебаний в гранате содержит:

$$\Gamma_{\text{internal}} = 2A_{1g} + 3A_{2g} + 5E_g + 6F_{1g} + 7F_{2g} + \\ + 3A_{1u} + 2A_{2u} + 5E_u + 7F_{1u} + 6F_{2u}.$$

Полное колебательное представление есть сумма внутримолекулярных и кристаллических мод:

$$\Gamma = 3A_{1g} + 5A_{2g} + 8E_g + 14F_{1g} + 14F_{2g} + \\ + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10E_u + 17F_{1u} + 16F_{2u}.$$

Всего 97 мод различной симметрии и 237 колебаний (каждая E -мода считается как два колебания в общем числе; каждая F -мода считается как три колебания). Это соответствует ожидаемому числу колебаний $N = 3n - 3 = 3 \cdot 80 - 3 = 237$, где $n = 80$ – число атомов в примитивной ячейке. Полученные данные обычно представляются в табличной форме, более удобной при работе со спектрами (табл. 5.9).

Необходимо помнить, что три акустических моды кристалла образуют одно F_{1u} -представление. Из правил отбора (см. прил. Е) следует, что моды A_{1g} , E_g и F_{2g} активны в КР, моды F_{1u} – в ИК.

На этом анализ колебаний граната по симметрии закончен.

Таблица 5.9

Анализ колебаний кристалла граната $\text{X}_3^{2+}\text{Y}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3$ по симметрии

| Тип симметрии | X^{2+} | Y^{3+} | T(SiO_4) | R(SiO_4) | (Si–O) _{bend} | | (Si–O) _{stretch} | |
|---------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|------------------------|-------|---------------------------|-------|
| | | | | | E | F_2 | A_1 | F_2 |
| A_{1g} , КР | – | – | – | 1 | 1 | – | 1 | – |
| A_{2g} | 1 | – | 1 | – | 1 | 1 | – | 1 |
| E_g , КР | 1 | – | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| F_{1g} | 3 | – | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| F_{2g} , КР | 2 | – | 3 | 2 | 1 | 3 | – | 3 |
| A_{1u} | – | 1 | 1 | – | 1 | 1 | – | 1 |
| A_{2u} | 1 | 1 | – | 1 | 1 | – | 1 | – |
| E_u | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| F_{1u} , ИК | 3 | 3 | 3 | 2 | 1 | 3 | – | 3 |
| F_{2u} | 2 | 3 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 | 2 |

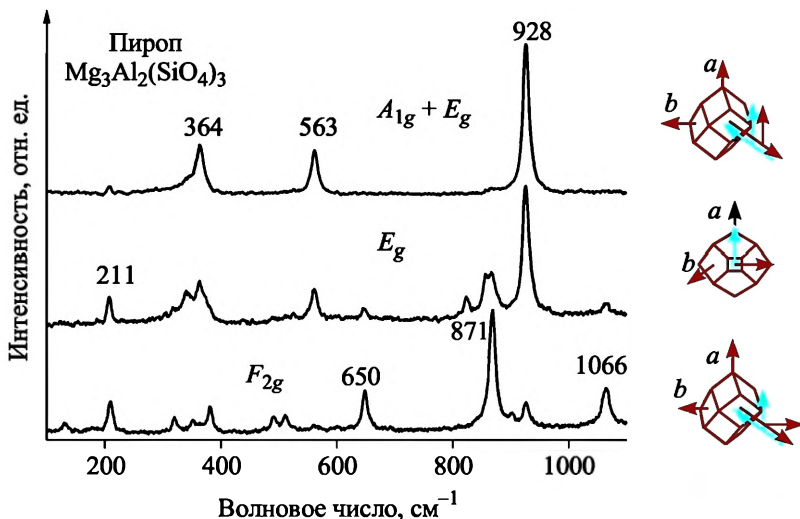


Рис. 5.10. Поляризованные раман-спектры ориентированных монокристаллов пироба. Справа показана ориентация кристалла и геометрия рассеяния. Направление распространения света показано длинными стрелками, а направление поляризации по отношению к осям кристалла – короткими. Падающее излучение обозначено синим цветом, рассеянное – красным

Может возникнуть вопрос: реально ли сделать отнесение линий в спектре, состоящем из 97 колебательных мод? Попробуем кратко рассмотреть эту проблему [5]. Из табл. 5.9 видно, что только три полносимметричные моды активны в КР. На рис. 5.10 представлен раман-спектр полносимметричных колебаний кристалла пироба, одного из разновидностей граната. Наблюдаются три интенсивные линии, относящиеся, очевидно, к вращательной, деформационной и валентной модам SiO_4 (табл. 5.9). Нет сомнения, что низкочастотная полоса 364 см^{-1} относится к либрациям SiO_4 -тетраэдра, полоса 563 см^{-1} – к деформационным и полоса 928 см^{-1} – к валентным колебаниям SiO_4 -тетраэдра. Либрационные, деформационные и валентные SiO_4 -колебания других типов симметрии должны иметь частоты, близкие к частотам соответствующих полносимметричных мод. Таким образом, мы определили области частот колебаний для поворотных и внутренних колебаний SiO_4 в пиробе (и других гранатах).

Чтобы найти области частот трансляционных колебаний X^{2+} и SiO_4 , обратимся к спектрам изотопозамещенных соединений, т.е. к спектрам кристаллов пироба, в одном из которых все природные ионы магния замещены на изотоп ^{24}Mg , а в другом – на изотоп ^{26}Mg

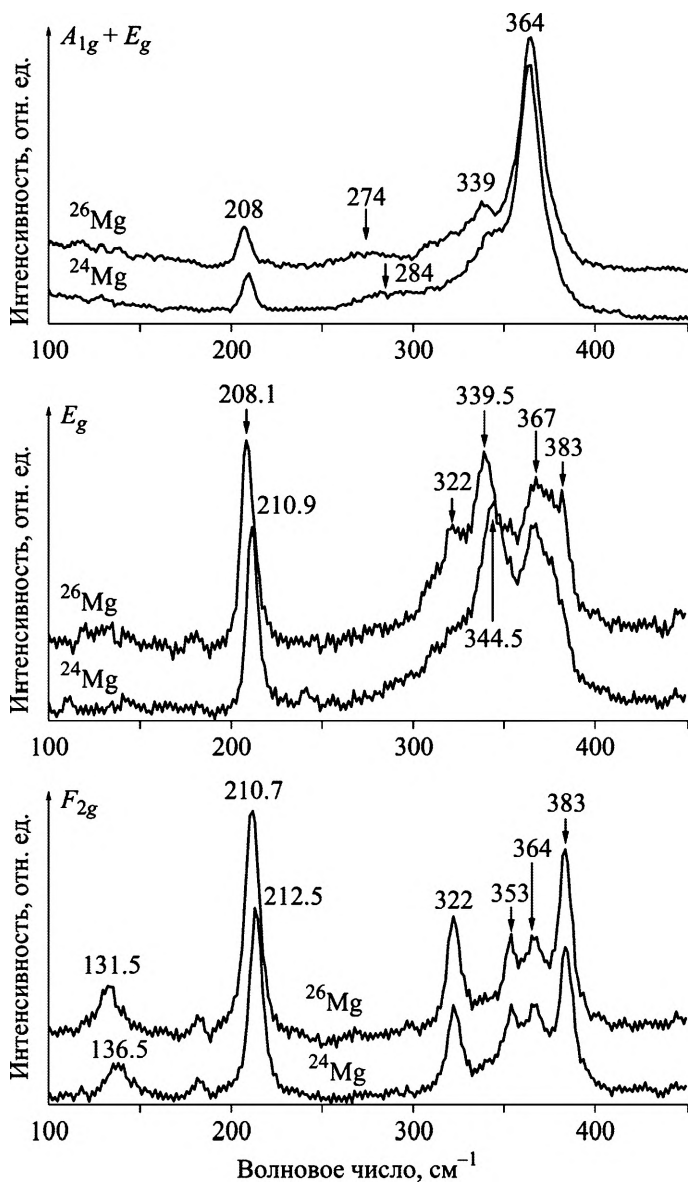


Рис. 5.11. Спектры изотопозамещенных кристаллов пироба

(рис. 5.11). Можно видеть, что полосы 136 и 210 см⁻¹ обнаруживают наибольший сдвиг по частоте при изотопозамещении. Обе эти моды относятся к смешанным трансляционным колебаниям Mg и SiO₄.

ИК-спектр граната состоит из 17 мод одинаковой симметрии F_{1u} . Известно, что моды с одинаковой симметрией могут смешиваться между собой. Поэтому довольно сложно сделать отнесение

наблюдаемых линий в ИК-спектре без привлечения дополнительной информации, например, детального квантово-химического расчета.

И последнее. Мы провели анализ колебаний по симметрии кристаллов с изолированными SiO_4 -группами. Концепция изолированных молекулярных фрагментов (в структурном смысле) справедлива также для пар и трех-, четырех- и шестичленных колец тетраэдров SiO_4 в кристаллах силикатов. Другими словами, это приближение остается справедливым до тех пор, пока молекулярные формы существуют внутри элементарной ячейки. В кристаллах же, где SiO_4 -группы образуют бесконечные цепи, плоскости или трехмерные каркасы, приближение молекулярных фрагментов неприменимо. В этом случае необходимо рассматривать атомы кислорода и кремния SiO_4 -тетраэдров как индивидуальные и определять симметрию и число колебаний для каждого из них точно так же, как это делалось выше для катионов X^{2+} в решетке граната. При этом смещения атомов в бесконечных цепях или плоскостях будут определяться декартовыми координатами, а не внутримолекулярными, как в изолированных молекулярных фрагментах.

5.3. ЧИСЛО КОЛЕБАНИЙ

Число степеней свободы изолированной молекулы, состоящей из m атомов, есть $3m$. Однако смещение молекулы как целого вдоль осей x , y и z , равно как и вращение вокруг этих осей, не относятся к колебаниям. Поэтому полное число колебаний молекулы $N = 3m - 6$.

В линейных молекулах, где поворот вокруг оси бесконечного порядка не относится и к вращению молекулы, т.е. не вызывает изменения расположения атомов, полное число колебаний равно $3m - 5$.

Если ячейка кристалла содержит n атомов, то полное число колебаний равно $3n - 3$ (в отличие от молекул, где поворот вокруг какой-либо оси представляет самостоятельную степень свободы, в кристалле поворот ячейки описывается трансляционными смещениями атомов). Однако в силу того, что кристалл может быть атомарным (ионным), смешанным ионно-молекулярным или чисто молекулярным, а колебания могут быть разделены на внутренние и внешние, подсчет числа колебаний каждого типа несколько усложняется, хотя полное их число остается неизменным. Пусть в примитивной ячейке кристалла содержится p отдельных атомов (ионов), M – молекулярных групп, каждая из которых состоит

из m атомов. Общее число атомов в ячейке $n = p + mM$. В этом случае разделение колебаний на внешние и внутренние происходит следующим образом:

| | |
|------------------------|-------------------------------|
| полное число колебаний | $N = 3n - 3 = 3(p + mM) - 3;$ |
| внешние колебания: | |
| трансляции | $3(p + M) - 3;$ |
| либрации | $3M;$ |
| внутренние колебания | $3M(m - 2).$ |

Как уже отмечалось, каждая дважды вырожденная мода представлена в общем числе двумя колебаниями, а каждая трижды вырожденная – тремя, расчет числа колебаний производится на одну примитивную ячейку кристалла. Информация о том, сколько примитивных ячеек содержится в одной элементарной, заложена в обозначении пространственной группы. Количественное соотношение между ячейками приведено в прил. А.

Глава 6

РАМАН-ТЕНЗОР И ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

Как было установлено в гл. 1, интенсивность линий в спектрах ИК-поглощения определяется дипольными моментами колебательных мод, а в спектрах КР – изменением поляризуемости в процессе колебания. Следовательно, правила отбора по симметрии в обоих типах колебательных спектров будут определяться реакцией компонент дипольного момента и тензора поляризуемости на действие операций симметрии точечной группы, к которой принадлежат данная молекула или кристалл. Поэтому для установления правил отбора необходимо прежде всего рассмотреть именно эти величины с точки зрения свойств их симметрии.

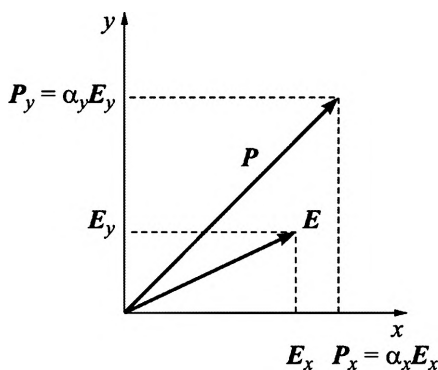
6.1. ТЕНЗОР ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И РАМАН-ТЕНЗОР

Направление вектора индуцируемого дипольного момента \mathbf{P} в кристалле или молекуле в общем случае не совпадает с направлением внешнего электрического поля \mathbf{E} (рис. 6.1), и компоненты \mathbf{P} являются линейными комбинациями компонент внешнего поля, т.е. для компоненты P_x наведенного дипольного момента мы можем записать

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \quad (6.1)$$

где α_{xx} – поляризуемость молекулы вдоль оси x под действием компоненты поля E_x , α_{xy} – поляризуемость вдоль оси x под действием компоненты поля E_y и т.д. Аналогичные выражения справедливы для компонент P_y и P_z .

Рис. 6.1. Соотношение между внешним электрическим полем \mathbf{E} и наведенным дипольным моментом \mathbf{P} в кристалле или молекуле



Соотношение между P и E можно записать в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

Таким образом, поляризуемость является тензорной величиной, точнее симметричным тензором второго ранга, в котором

$$\alpha_{x_1} = \alpha_{y_1}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx} \text{ и } \alpha_{yz} = \alpha_{zy} \quad (6.3)$$

(всего шесть независимых компонент). Производная поляризуемости по нормальной координате, определяющая интенсивность в КР, также является симметричным тензором второго ранга и называется раман-тензором или тензором КР. Как было показано в гл. 1, квантово-механическое выражение (1.33) для поляризуемости перехода относится не ко всему тензору КР, а лишь к его компоненте $\alpha_{\rho\sigma}$. Интенсивность мод в ИК-спектре также определяется не всем дипольным моментом, а его компонентами. Следовательно, для того, чтобы выяснить, какую роль в процессах поглощения и рассеяния играет симметрия соединений, необходимо установить, как преобразуются компоненты дипольного момента и тензора рассеяния под действием элементов симметрии заданной точечной группы, или, другими словами, установить, каким неприводимым представлениям соответствуют эти компоненты в данной группе.

Дипольный момент μ преобразуется под действием операций симметрии как полярный вектор, поэтому, например, μ_x преобразуется так же, как преобразуется ось координат x . Компонента тензора КР определяется двумя индексами, поэтому преобразуется как произведение соответствующих осей координат. Например, α_{xx} преобразуется как x^2 , α_{xy} — как xy и т.д. В качестве примера рассмотрим преобразование μ и $\alpha_{\rho\sigma}$ под действием операций симметрии в группе C_{2v} (точечная группа молекулы H_2O).

В первой колонке табл. 6.1 представлены преобразуемые компоненты, во второй — оси координат или их сочетания, которые изменяются по тому же закону, а в последующих четырех — результат действия операций симметрии. Так, например, направление x меняет знак при повороте вокруг оси z на 180° и не меняет при отражении σ_v . Характер матрицы преобразования в первом случае равен -1 , во втором $+1$. В последней колонке указаны неприводимые представления, по которым преобразуются компоненты дипольного момента и тензора КР. Чтобы убедиться в этом, необходимо обратиться к таблицам характеров неприводимых представлений

**Преобразование компонент дипольного момента и тензора рассеяния
под действием операций симметрии группы C_{2v}**

| | | E | C_2 | σ_v | σ_v | Тип симметрии |
|---------------|-------|-----|-------|------------|------------|---------------|
| μ_x | x | 1 | -1 | 1 | -1 | B_1 |
| μ_y | y | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 |
| μ_z | z | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| α_{xx} | x^2 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| α_{yy} | y^2 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| α_{zz} | z^2 | 1 | 1 | 1 | 1 | A_1 |
| α_{xy} | xy | 1 | -1 | -1 | -1 | A_2 |
| α_{xz} | xz | 1 | -1 | 1 | -1 | B_1 |
| α_{yz} | yz | 1 | -1 | -1 | 1 | B_2 |

(см. прил. Г) и сравнить последовательности характеров группы C_{2v} с теми, что получены в табл. 6.1. Эти очень простые действия позволят нам в дальнейшем установить правила отбора для любой группы симметрии.

6.2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПРАВИЛ ОТБОРА

Суть правил отбора в ИК и КР первого порядка, т.е. с переходом молекулы или кристалла из основного колебательного состояния в первое возбужденное, очень проста и не отличается от таковой во многих других физических процессах. Общее правило состоит в том, что для взаимодействия двух различных систем (фотонов, фононов, магнонов, волновых функций электронов и др.) их симметрия должна быть одинаковой. В квантовой механике вероятность перехода M_{if} из начального состояния i в конечное f определяется матричным элементом

$$M_{if} = \int \psi_f^* M \psi_i dx, \quad (6.4)$$

где M – рассматриваемый момент (дипольный, магнитный, квадрупольный). Матричный элемент M_{if} есть величина постоянная и не должен зависеть от операции симметрии. Отсюда следует, что если при какой-либо операции симметрии интеграл (6.4) меняет знак, то это означает, что $M_{if} = -M_{if} = 0$ и переход запрещен. Для процессов ИК и КР первого порядка, т.е. с участием лишь одного колебания, начальное состояние всегда полносимметрично. Интеграл (6.4) будет отличен от нуля в случае, когда момент перехода M и волновая функция конечного состояния либо не меняют знак

при операциях симметрии, либо меняют его одновременно, так, чтобы их произведение оставалось постоянным по знаку. Иначе говоря, симметрия волновой функции конечного состояния и момента перехода M должны быть одинаковыми.

В акте ИК-поглощения один фотон исчезает и одно колебание возникает. Следовательно, момент перехода в этом случае определяется вектором поляризации падающего фотона и симметрия волновой функции возбужденного колебания должна в точности соответствовать симметрии падающего фотона, т.е. его вектора поляризации. Определив симметрию векторов поляризации x , y и z в данной точечной группе, мы будем знать, какие типы симметрии колебаний молекулы или кристалла из всего набора колебательных мод активны в спектре ИК. Например, μ_x , μ_y и μ_z молекулы H_2O преобразуются как неприводимые представления B_1 , B_2 и A_1 соответственно (табл. 6.1), а значит, колебательные моды этих типов симметрии будут активны в ИК-поглощении, а мода A_2 – неактивна.

В процессе рассеяния момент перехода определяется компонентой тензора КР, зависящей от направлений векторов поляризации падающего и рассеянного фотонов, и для определения активности того или иного фонона в спектре нужно знать симметрию компонент тензора КР. Например, в молекуле воды компоненты тензора преобразуются как A_1 , A_2 , B_1 и B_2 (табл. 6.1), поэтому все четыре возможные моды колебаний группы C_{2v} активны в КР.

Как видно из табл. 6.1, полносимметричное представление A_1 соответствует преобразованию диагональных компонент α_{xx} , α_{yy} и α_{zz} и не соответствует – недиагональных α_{xy} , α_{yz} и α_{xz} . Это означает, что в тензоре КР для симметрии типа A_1 ненулевыми окажутся только диагональные элементы, различные по численному значению, поскольку направления x , y и z в орторомбической системе не эквивалентны между собой. Таким образом, тензор КР для колебания A_1 в группе C_{2v} выглядит следующим образом:

$$T_{A_1}(C_{2v}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

Компонента α_{xy} преобразуется как неприводимое представление A_2 , α_{yz} – как B_1 , α_{xz} – как B_2 , поэтому тензоры КР колебаний типа A_2 , B_1 и B_2 в группе C_{2v} имеют вид

$$T_{A_2}(C_{2v}) = \begin{pmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}; \quad T_{B_1}(C_{2v}) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{pmatrix}; \quad T_{B_2}(C_{2v}) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{pmatrix}$$

Таким образом, набор $T_{A_1}, T_{A_2}, T_{B_1}, T_{B_2}$ раман-тензоров описывает правила отбора в КР в группе C_{2v} .

Каждая группа симметрии обладает своим набором элементов симметрии. Разумеется, преобразование дипольных моментов и компонент тензора рассеяния в каждой точечной группе будет характеризоваться неприводимыми представлениями, характерными только для этой точечной группы. Эти неприводимые представления и составляют правила отбора в ИК и КР.

Выше мы, пользуясь скорее интуитивными, чем строгими математическими правилами, определили раман-тензоры различных типов симметрии для группы C_{2v} . Тензоры активных в КР колебаний для всех 30 кристаллических классов, установленные Лоудоном [1], представлены в прил. Е, а в прил. Ж показаны основные приемы работы с раман-тензорами для повышения эффективности поляризационных измерений кристаллов.

Что дает знание тензора КР для отдельных типов симметрии колебаний? Для неориентированных объектов, т.е. порошков, практически ничего. Но если регистрируется спектр ориентированного кристалла, то комбинация направлений поляризации падающего и рассеянного света относительно кристаллографических осей образца указывает, какие типы симметрии колебаний активны в данном спектре (см. также гл. 7). Например, если направление поляризаций как падающего, так и рассеянного света совпадают с осью x (или y , или z) кристалла, то тогда в спектре КР будут регистрироваться xx (yy , zz) компоненты раман-тензора, которым, как мы теперь знаем, соответствуют только полносимметричные моды колебаний. Другими словами, в нашем примере регистрируется спектр полносимметричных колебаний. Для придания этому факту математической формы мы можем записать в общем случае

$$I(\text{КР}) = A [\mathbf{e}_\sigma^\alpha \alpha_{\sigma\rho} \mathbf{e}_\rho^\beta]^2 \quad (\rho, \sigma = x, y, z), \quad (6.5)$$

где A – константа, \mathbf{e}_σ^α , \mathbf{e}_ρ^β – единичные векторы поляризации падающего и рассеянного излучения вдоль осей σ , ρ кристалла (ср. это выражение с (1.33)).

Полносимметричные колебания всегда существуют в молекуле или кристалле и всегда активны в КР. Для молекул и кристаллов, обладающих центром инверсии, существует правило *альтернативного запрета*: колебания, активные в КР, запрещены в ИК, и наоборот. При этом в КР активны колебания, четные по отношению к операции инверсии, а в ИК – нечетные.

При рассеянии на молекулах в жидкости и газе поляризационный множитель $[\mathbf{e}_\sigma^\alpha \alpha_{\sigma\rho} \mathbf{e}_\rho^\beta]^2$ в соотношении (6.5) необходимо ус-

реднять по всем направлениям, поэтому в данном случае обычно измеряется *степень деполяризации* $\eta = I_{\perp}/I_{\parallel}$, т.е. отношение интенсивностей КР, измеренных при скрещенных и параллельных поляризациях падающего и рассеянного света. В кристаллах же, где кристаллографические оси могут быть жестко определены по отношению к лабораторной системе координат, поляризационный множитель позволяет находить отдельные компоненты тензора КР и определять таким образом симметрию колебаний в спектрах, что является, возможно, самым привлекательным достоинством КР-спектроскопии кристаллов.

6.3. ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Для строго гармонического осциллятора, потенциальная энергия которого является квадратичной функцией, возможны только переходы с изменением колебательного квантового числа на 1. Иными словами, если система находится в основном состоянии, в спектрах ИК и КР наблюдаются переходы из основного состояния в первое возбужденное. Однако благодаря ангармоничности* становятся возможными переходы из основного состояния во второе (третье и т.д.) возбужденное или переходы с одновременным изменением квантового числа для двух (или нескольких) колебаний. Линии в спектрах на частоте $2\omega_i$ называются *обертонами*, а на частоте $(\omega_i \pm \omega_j)$ – *составными тонами*. При этом составной тон $(\omega_i + \omega_j)$ называется *суммарным*, а $(\omega_i - \omega_j)$ – *разностным*. Вероятность процессов второго порядка в комбинационном рассеянии невелика, а значит, линии обертонов и составных тонов либо очень слабы, либо не регистрируются вовсе. Причина их появления в спектре будет подробно рассмотрена в гл. 9.

В процессах поглощения и рассеяния второго порядка момент перехода M в интеграле (6.4) остается тем же, что и в процессах первого порядка. Поэтому правило отбора для процессов второго порядка универсально, справедливо для любых двухчастичных процессов (например, рассеяния с одновременным участием фона и магнона) и состоит в том, что в процессах второго порядка активны те же типы симметрии, что и в процессах первого порядка, причем тип симметрии обертона или составного тона опреде-

* Имеется в виду ангармоничность обоих типов: механическая, обусловленная отклонением потенциальной энергии от квадратичного закона, и электрооптическая, когда дипольный момент и поляризуемость перестают быть линейной функцией от колебательных координат.

ляется прямым произведением типов симметрии каждого участвующего колебания. Например, симметрия составного тона $(\omega_1 + \omega_2)$ есть

$$\Gamma(\omega_1 + \omega_2) = \Gamma(\omega_1) \times \Gamma(\omega_2). \quad (6.6)$$

Прямое произведение $\Gamma(\omega_1) \times \Gamma(\omega_2)$ неприводимых представлений $\Gamma(\omega_1)$ и $\Gamma(\omega_2)$ находится очень просто. Характеры представления прямого произведения $\Gamma(\omega_1) \times \Gamma(\omega_2)$ равны произведению характеров $\Gamma(\omega_1)$ и $\Gamma(\omega_2)$. Отсюда, определив характеры прямого произведения, нетрудно найти, какому представлению (или сумме нескольких представлений) группы они соответствуют.

Пример 1. Найдем симметрию составного тона $\nu_3 + R_z$ молекулы H_2O , т.е. антисимметричного валентного колебания и либрационной моды R_z . Симметрия моды ν_3 есть B_1 , а моды $R_z - A_2$ (см. рис. 4.10). Выпишем из таблицы характеров группы C_{2v} (см. прил. Г) характеры представлений B_1 и A_2 (табл. 6.2, вторая и третья строки соответственно).

Последняя строка табл. 6.2 является результатом умножения друг на друга двух предыдущих строк. Это и есть характеры прямого произведения $B_1 \times A_2$. Снова обращаемся к таблице характеров группы C_{2v} и находим, что характеры прямого произведения совпадают со строкой характеров представления B_2 .

Таким образом, прямое произведение B_1 и A_2 преобразуется по неприводимому представлению B_2 :

$$B_1 \times A_2 = B_2.$$

Пример 2. Найдем симметрию обертона колебания типа F_{2g} группы O_h (к этой группе принадлежит кристалл граната). Обратимся к таблице характеров неприводимых представлений группы O_h из прил. Г и табл. 6.3.

В последней строке табл. 6.3 приведены характеры представления $F_{2g} \times F_{2g}$. Это представление *приводимо*, и его приведение заключается в нахождении тех неприводимых представлений группы O_h , сумма характеров которых составит строку характеров

Таблица 6.2

Произведение характеров представлений A_2 и B_1 в группе C_{2v}

| | E | C_2^z | σ_v | σ_v' |
|------------------|-----|---------|------------|-------------|
| $B_1 (\nu_3)$ | 1 | -1 | 1 | -1 |
| $A_2 (R_z)$ | 1 | 1 | -1 | -1 |
| $B_1 \times A_2$ | 1 | -1 | -1 | 1 |

Характеры неприводимых представлений группы O_h и прямого произведения $F_{2g} \times F_{2g}$

| O_h | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C_4$ | $6C_2'$ | I | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ |
|------------------------|-----|--------|--------|--------|---------|-----|--------|-------------|--------|-------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E_g | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| F_{1g} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| F_{2g} | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| E_u | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | -2 | 1 | -2 | 0 | 0 |
| F_{1u} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | 0 | 1 | -1 | 1 |
| F_{2u} | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | -3 | 0 | 1 | 1 | -1 |
| $F_{2g} \times F_{2g}$ | 9 | 0 | 1 | 1 | 1 | 9 | 0 | 1 | 1 | 1 |

представления $F_{2g} \times F_{2g}$. Можно видеть, что полученный набор образован суммой характеров неприводимых представлений A_{1g} , E_g , F_{1g} и F_{2g} . Следовательно,

$$F_{2g} \times F_{2g} = A_{1g} + E_g + F_{1g} + F_{2g}.$$

С учетом того, что ни одна из компонент дипольного момента или тензора КР в группе O_h не преобразуется по представлению F_{1g} , а три оставшихся представления активны только в КР, находим, что колебательная мода с частотой $2\nu_1(F_{2g})$ может наблюдаться в спектрах КР, соответствующих A_{1g} -, E_g - или F_{2g} -типам симметрии.

Из свойств прямого произведения необходимо отметить следующее: прямое произведение тогда содержит полносимметричное представление, когда его сомножители принадлежат одному и тому же типу симметрии. Из этого свойства прямого произведения следуют правила отбора в ИК и КР для процессов первого порядка, рассмотренных выше. Дело в том, что основное состояние, в котором находится система до акта поглощения или рассеяния, всегда полносимметрично. Акт поглощения можно охарактеризовать как процесс с участием двух «частиц» – фотона и фонона (симметрия фотона характеризуется дипольным моментом). Акт рассеяния описывается участием двух фотонов, симметрия которых характеризуется компонентой тензора рассеяния, и фонона. В обоих случаях прямое произведение симметрии дипольного момента и фонона, компоненты тензора КР и фонона должны содержать пол-

носимметричное представление. Следовательно, оба сомножителя должны иметь одинаковый тип симметрии.

Правила отбора по волновому вектору в кристалле для процессов второго порядка менее требовательны, чем для процессов с участием одного фонона. Дело в том, что условие близости к нулю волнового вектора рассеянного фонона (см. § 3.4) теперь должно выполняться для суммы волновых векторов двух фононов, поэтому в рассеянии могут принимать участие фононы из любой точки зоны Бриллюэна, лишь бы их волновые векторы были разнонаправлены, а их векторная сумма близка к нулю. Плотность фононных состояний, однако, максимальная в центре и на краях зоны Бриллюэна, делает процессы рассеяния второго порядка наиболее вероятными именно в этих точках.

Глава 7

ТЕХНИКА РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

7.1. БЛОК-СХЕМА РАМАН-СПЕКТРОМЕТРА

Физический процесс, приводящий к появлению неупругого рамановского рассеяния, был рассмотрен в гл. 1. Здесь мы обсудим экспериментальные методы и особенности получения раман-спектров. Типичный раман-спектрометр включает в себя источник возбуждающего излучения, входное устройство, диспергирующее устройство и детектор (рис. 7.1).

В качестве источника монохроматического излучения обычно используются газовые лазеры с генерацией в видимой области

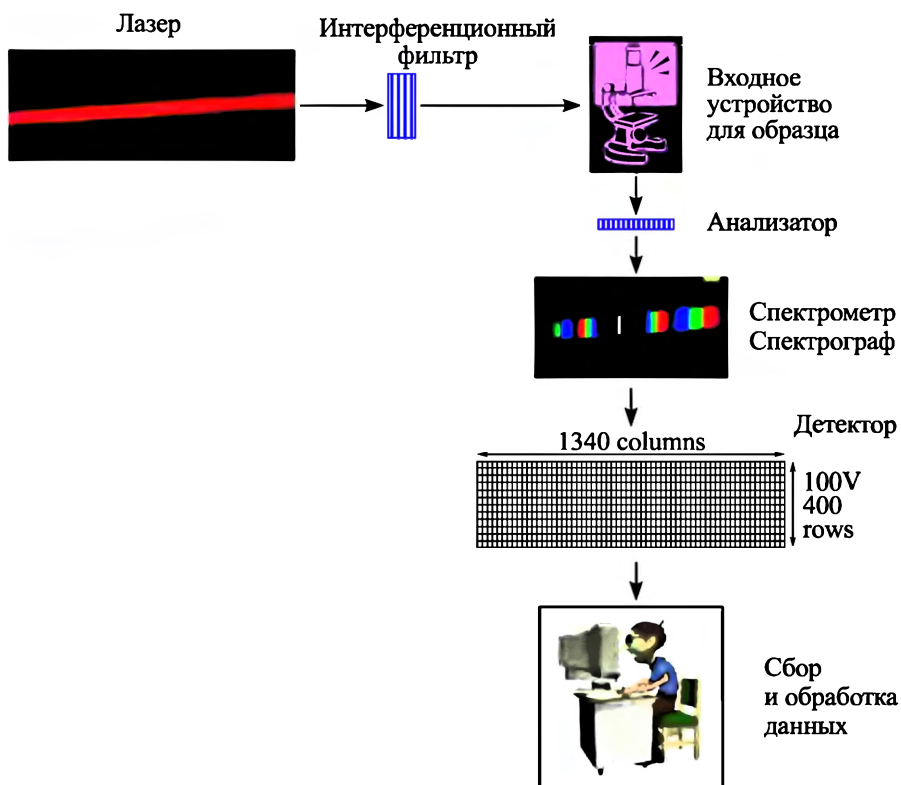


Рис. 7.1. Блок-схема раман-спектрометра

спектра, т.е. Ar^- -, Kr^- -, He-Cd -, He-Ne -лазеры, поскольку газовые лазеры отличаются от твердотельных высокой стабильностью частоты излучения, а ширина линий генерации этих устройств, работающих в одномодовом режиме, очень мала (10^{-2} – 10^{-3} см^{-1}), много меньше ширины колебательных линий в спектре (1 – 10 см^{-1}). Угловая расходимость луча также пренебрежимо мала, что делает технически несложными его коллимацию и фокусировку.

Предварительный монохроматор (или интерференционный фильтр) служит для очистки линии генерации от сопутствующих эмиссионных линий, во множестве присутствующих в спектре излучения лазера. Интенсивность эмиссионных линий много меньше интенсивности линии генерации, но много больше интенсивности колебательных полос в спектре КР.

В качестве входного устройства в настоящее время, как правило, используется микроскоп, который фокусирует лазерное излучение на поверхность образца и одновременно служит для сбора рассеянного излучения. Такая геометрическая схема регистрации спектра называется *обратным рассеянием* (back-scattering).

Пленочный поляроид или призма Глана, установленные перед входной щелью спектрометра, служат для анализа поляризации рассеянного излучения.

7.2. ТИПЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

Одной из главных особенностей рамановского рассеяния является его слабая интенсивность (вероятность процесса рассеяния), составляющая величину порядка 10^{-6} – 10^{-12} от интенсивности возбуждающего излучения. К другой немаловажной особенности метода (с экспериментальной точки зрения) относится спектральная близость регистрируемого рассеянного света к линии возбуждения. Действительно, во многих случаях рамановский спектр начинается от 5 см^{-1} (стекла, полупроводниковые сверхрешетки, молекулярные кристаллы), что в пересчете на длины волн в видимой области означает отступление от возбуждающей линии примерно на 1 Å. Эти характеристики определяют очень жесткие требования к спектральной и регистрирующей аппаратуре.

Для регистрации раман-спектров используются классические сканирующие спектрометры, современные спектрографы и фурье-спектрометры.

Традиционный сканирующий спектрометр состоит, как правило, из двойного монохроматора, в котором спектр разворачивается

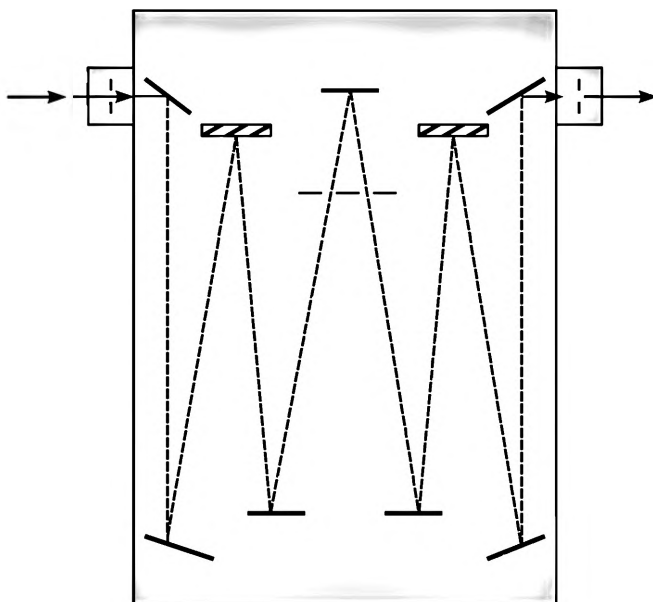


Рис. 7.2. Оптическая схема двойного сканирующего монохроматора

относительно узкой выходной щели и регистрируется фотоумножителем (рис. 7.2). К достоинствам такого спектрометра относятся низкий уровень шума, т.е. высокая степень подавления фонового излучения благодаря двойной монохроматизации, очень высокое спектральное разрешение (обычно лучше, чем 0.1 см^{-1}), возможность детектирования низких рамановских частот (начиная примерно от $2\text{--}10 \text{ см}^{-1}$) и корректное воспроизведение формы линии рассеяния (в случае правильного конструктивного решения). Однако довольно большое время, требующееся для регистрации одного спектра (обычно десятки минут), делает этот тип устройств не очень удобным для применения.

Следующий тип спектрального устройства для раман-спектроскопии – двухступенчатый спектрометр-спектрограф, широко используемый последние 30 лет (рис. 7.3). Первой ступенью прибора является двойной монохроматор с вычитанием дисперсии. В нем свет, прошедший через входную щель прибора, разлагается в спектр, из которого с помощью средней щели отсекается лазерное (рэлеевское) излучение. Дифракционная решетка второго монохроматора установлена так, что ее дисперсия «направлена» в обратную сторону, и спектр, созданный в первом монохроматоре, складывается снова в пучок белого света во втором монохроматоре. Третий монохроматор, составляющий вторую ступень прибора,

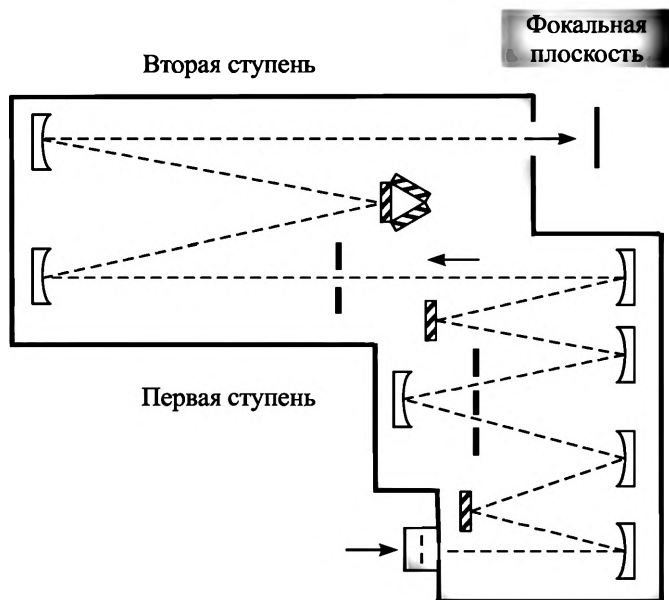


Рис. 7.3. Тройной раман-спектрометр-спектрограф

работает обычно в режиме спектрографа, т.е. весь разложенный им в спектр свет падает на двухкоординатный детектор, CCD-матрицу (аббревиатура от coupled charge device).

Современные CCD-матрицы обладают очень высокой чувствительностью, характеристики каждого пикселя матрицы приближаются к характеристике фотоумножителя, работающего в режиме счета фотонов. Возможность накапливать спектр, т.е. считывать и складывать с предыдущим результатом, каждый раз улучшая отношение сигнал/шум, делает время регистрации всего спектра очень коротким – от нескольких секунд до нескольких минут. Однако спектральное разрешение прибора ограничено, как обычно, фокусным расстоянием спектрографа второй ступени и, что является новым, геометрическим размером пикселя. Более того, благодаря небольшой электрической связи между пикселями (см. ниже) реальное спектральное разрешение ограничено шириной в 2–3 пикселя и обычно не лучше $1\text{--}5\text{ см}^{-1}$. По этой причине форма узких спектральных линий не может быть воспроизведена корректно. Низкочастотная часть спектра может быть записана начиная от $50\text{--}60\text{ см}^{-1}$.

В последние годы появились приборы (их обычно называют рамановскими микроскопами), отличающиеся от предыдущих заменой первой ступени на так называемый нотч-фильтр (notch-

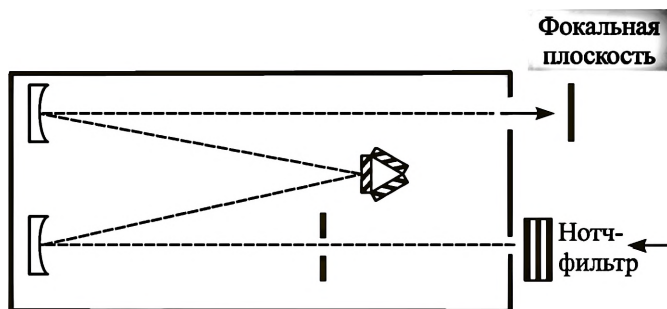


Рис. 7.4. Рамановский микроскоп с нотч-фильтром

filter) или эдч-фильтр (edge-filter), служащие для отсекаания лазерной линии (рис. 7.4). Упрощенная оптическая схема и достижение значительного прогресса в изготовлении нотч-фильтров с высокими оптическими параметрами сделали эти приборы наиболее востребованными в прикладной рамановской спектроскопии. Рассмотрим их характеристики несколько подробнее.

1. Пропускание. Пропускание спектрометра обратно пропорционально количеству оптических элементов в нем, главным образом зеркал и дифракционных решеток. Каждое зеркало приводит к потере около 10 % светового потока, а каждая дифракционная решетка – к потере 40–50 % света. В состав спектрографа с нотч-фильтром входят лишь одна решетка и два зеркала – значительно меньше, чем в других типах приборов (см. рис. 7.2–7.4). В результате раман-микроскопы существенно превосходят другие спектрометры по пропусканию. Это означает, что при одной и той же мощности возбуждающего излучения интенсивность спектра, полученного с раман-микроскопом, окажется значительно выше. Однако обычно критичной величиной является как раз мощность падающего излучения: в рамановском эксперименте падающее излучение фокусируется на поверхность образца в пятно диаметром около 1 мк. Следовательно, чем меньше его мощность, тем меньшим окажется локальный разогрев образца. Для окрашенных и легко разлагающихся химических соединений данное обстоятельство является едва ли не самым критичным с точки зрения возможности получения их спектра. Поэтому приборы с высоким пропусканием, как, например, раман-микроскоп LabRAM HR, Horiba, Jobin Yvon, существенно расширяют область применения раман-спектроскопии. Кроме того, использование лазерных источников излучения меньшей мощности дает существенный выигрыш в их стоимости, что имеет существенное значение.

2. Разрешающая способность. Разрешающая способность оптического прибора определяется величиной его линейной дисперсии $S = (\delta\varphi/\delta\lambda)F$, где $(\delta\varphi/\delta\lambda)$ – угловая дисперсия, а F – фокусное расстояние. Угловая дисперсия зависит от диспергирующего элемента (дифракционной решетки) и обычно варьируется применением дифракционных решеток из стандартного набора (600–2400 штр/мм). Фокусное расстояние прибора является величиной постоянной и определяется расстоянием от последнего зеркала до выходной щели спектрометра или фокальной плоскости спектрографа.

Как уже упоминалось, в случае применения двухкоординатных детекторов (CCD-матриц) спектральное разрешение ограничивается еще и размером пикселя. Обычно спектрометры/спектрографы конструируются таким образом, что входная щель прибора проецируется на его фокальную плоскость с некоторым коэффициентом увеличения, близким к 1. При этом если ширина проекции входной щели окажется меньшей, чем ширина пикселя детектора, то считывающее устройство все равно воспримет этот сигнал как с целого пикселя. Кроме того, заряд, возникающий на одном пикселе при поглощении им квантов света, частично растекается на соседние пиксели. В результате реальная спектральная разрешающая способность матрицы детектора, т.е. минимальная полуширина регистрируемой линии, оказывается равной интервалу длин волн, приходящемуся приблизительно на два пикселя (рис. 7.5).

Таким образом, для получения высокого спектрального разрешения необходимо отдавать предпочтение спектрометрам с бóльшим фокусным расстоянием (базой прибора) и детекторам с минимальным физическим размером пикселя (при стандартной ширине

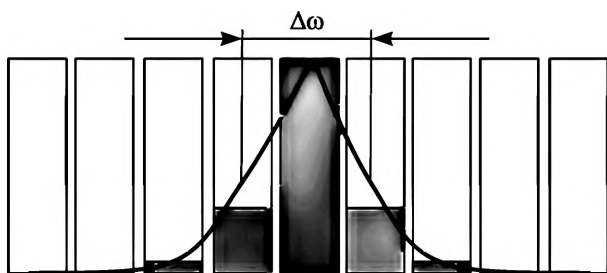


Рис. 7.5. При засветке лишь одного центрального пикселя полуширина регистрируемой линии воспринимается равной приблизительно двум пикселям благодаря растеканию заряда (величина заряда пропорциональна закрашенной площади)

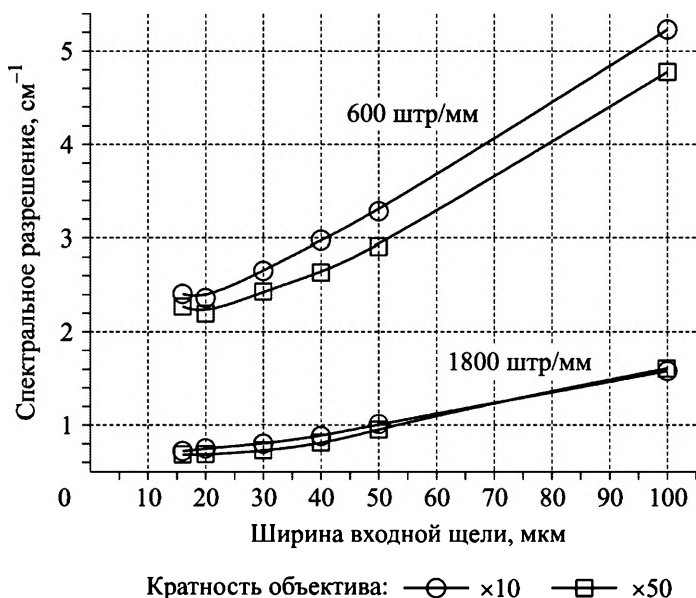


Рис. 7.6. Полуширина линий излучения газа Ne в электрическом разряде (излучение Ne-лампы низкого давления) для различных дифракционных решеток и входных объективов разной кратности (спектрометр LabRAM HR, Horiba, Jobin Yvon, увеличение спектрометра 0.9, CCD-матрица с 2048 пикселей в строке)

CCD-матрицы в 1 дюйм последнее условие эквивалентно требованию максимального числа пикселей в строке). Важным параметром спектрального прибора является и наличие в нем сменных дифракционных решеток, позволяющих перейти (с потерей ширины полосы пропускания) к регистрации спектра с большим разрешением.

Экспериментальное определение разрешающей способности прибора проводится с помощью регистрации оптического спектра, состоящего из узких линий, шириной которых можно пренебречь. Для этой цели, как и для калибровки спектрометра по длинам волн, наилучшим образом подходит спектр излучения неоновой лампы низкого давления. Для уверенного определения спектрального разрешения спектр записывается при различных ширинах входной щели, а затем строится зависимость полуширины регистрируемых спектральных линий от параметров входной щели, как показано на рис. 7.6. Видно, что разрешающая способность спектрометра LabRAM HR достигает предельного значения при ширине входной щели в 20–30 мк.

3. Конфокальность и передача изображения на входную щель. Эти конструктивные особенности относятся ко всем типам спектрометров, и их полезно знать для лучшего управления процессом регистрации спектра.

Конфокальность спектрометра устанавливает пространственное разрешение спектра по глубине образца, т.е. выбирает область на поверхности или в глубине образца, от которой регистрируется спектр. Суть этого технического приема поясняется на рис. 7.7.

Регулируя отверстие конфокальной диафрагмы и расстояние от объектива до образца, можно выбрать интересующую область для регистрации спектра. Это особенно важно при работе с «образцами в среде», например, с кристаллами, находящимися в кювете высокого давления, или с включениями в минералах.

Передача изображения на входную щель является важным параметром с точки зрения получения спектра с наименьшими потерями в интенсивности. Экспериментатор всегда заинтересован в том, чтобы установить входную щель как можно уже для получения высокого спектрального разрешения, но при этом могут возникнуть большие потери светового потока, если ширина щели окажется значительно меньше диаметра переданного на щель изображения пятна возбуждающего излучения.

Прежде всего необходимо выяснить, а какова должна быть оптимальная ширина входной щели? Это зависит от размера пикселя детектора и коэффициента увеличения спектрографа, т.е. с каким увеличением входная щель проецируется в фокальной плоскости прибора, так как устанавливать щель уже, чем ширина одного пикселя (с учетом увеличения спектрометра) бессмысленно. Кроме того, учитывая эффект растекания заряда, можно принять, что ширина щели, эквивалентная примерно ширине двух пикселей детектора, близка к оптимальной. Для раман-спектрометра LabRAM HR увеличение равно 0.9, а ширина пикселя для существующих в настоящее время стандартов CCD-матриц может быть 26 мкм (1024 пикселя в строке), либо 13 мкм

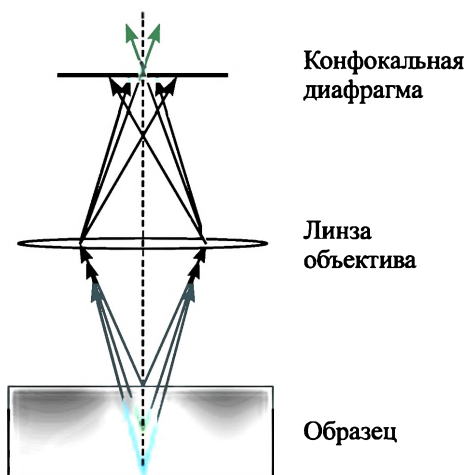


Рис. 7.7. Схема действия конфокальной диафрагмы

(2048 пикселей в строке). На рис 7.6 приведена зависимость спектрального разрешения спектрометра от ширины входной щели для CCD-матрицы с 2048 пикселей в строке. Видно, что при ширине щели 20–30 мк разрешение становится практически предельным в полном соответствии с приведенной оценкой. Стоит также напомнить, что при чрезмерно узкой входной щели (10–20 длин волн излучения) начинают сказываться дифракционные эффекты на краях щели, т.е. сама щель начинает работать как дифракционная решетка.

Теперь легко выяснить вопрос о передаче изображения на входную щель. Если d_0 – диаметр пятна сфокусированного лазерного излучения на образце, m – кратность увеличения объектива микроскопа, собирающего рассеянное излучение, k – увеличение оптического тракта спектрометра от объектива до входной щели, то диаметр d изображения на щели есть

$$d = m k d_0. \quad (7.1)$$

Величины d_0 и m связаны между собой, и произведение $m d_0$ остается приблизительно постоянным для объективов различной кратности. Поэтому критичным параметром оказывается оптическое увеличение k тракта объектив – щель. Для спектрометра LabRAM HR $k = 0.28$. При 100-кратном объективе типа Olympus d_0 порядка 1 мкм. Отсюда $d = 28$ мкм. Таким образом, величина изображения пятна света на входной щели согласуется с оптимальной ее шириной.

4. Контур спектральной линии. Контур обычной линии в колебательном спектре является Лоренцовым (за исключением некоторых специальных случаев, таких как сильное взаимодействие колебания с электронным континуумом (взаимодействие Фано), или поляритонные эффекты в ИК-спектре, широкие полосы колебаний водородной связи и др.) и задается выражением

$$L(\omega) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2 / 4}, \quad (7.2)$$

где Γ – полуширина (ширина на полувысоте), ω_0 – положение центра тяжести линии. Реальный контур линии, регистрируемой прибором, является сверткой аппаратной функции $a(\omega)$ спектрометра и контура Лоренца, т.е. интегралом

$$g(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} a(\omega' - \omega) L(\omega) d\omega \quad (7.3)$$

(проблема контура линии в реальном приборе детально рассмотрена в работе [1]).

В современных приборах аберрации оптических элементов, т.е. дифракционных решеток и зеркал, малы и ими можно пренебречь, поэтому в аппаратную функцию прибора входят главным образом аппаратные функции входной и выходной щелей. Аппаратная функция входной щели складывается из дифракции света на краях щели и составляющей, обусловленной конечной ее шириной. Дифракционная составляющая $a_{\text{диф}}$ пропорциональна $D/\lambda F$, где D – действующее отверстие прибора (практически равное размеру дифракционной решетки), F – фокусное расстояние прибора, λ – длина волны света. Отношение $D/F \approx 0.1$. Отсюда $a_{\text{диф}} \approx 0.2$ мк. Следовательно, при ширине входной щели $s_{\text{вх}}$ больше, чем 15–20 мк, дифракционными эффектами на краях щели также можно пренебречь, и аппаратная функция входной щели окажется обусловленной ее геометрической формой, т.е. прямоугольной полоской.

Геометрическое изображение входной щели передается в фокальную плоскость прибора, где установлен детектор с некоторым коэффициентом $k_{\text{пр}}$, увеличивающим или уменьшающим размер входной щели. Иначе говоря, поток монохроматического света, заполняющего входную щель прибора, будет выглядеть на матрице детектора как прямоугольная полоска с шириной $s_{\text{вх}} k_{\text{пр}}$. В отличие от сканирующего спектрометра с переменной шириной выходной щели, в раман-микроскопе роль выходной щели выполняет пиксель с его фиксированным физическим размером, а аппаратной функцией такой «выходной щели» является та, что изображена на рис. 7.5.

Не выполняя здесь громоздких вычислений интеграла (7.3) (которые все равно являются лишь некоторым приближением аппаратной функции реального прибора), можно сказать, что при ширине колебательной линии, большей спектрального разрешения прибора (пункт 2 данного раздела), контур линии будет близок к естественному, т.е. Лоренцову. Обычно это условие выполняется для колебательных спектров, полученных при комнатной температуре (и выше), так как при этом линии уже значительно уширены и их полуширина составляет величину в несколько обратных сантиметров. При низкой температуре, например, температуре жидкого гелия, полуширина колебательной моды может достигать значений $0.1\text{--}0.5\text{ см}^{-1}$, т.е. ниже предела спектрального разрешения распространенных в настоящее время раман-микроскопов. При этом, конечно, будут сказываться аппаратные функции входной щели и детектора, а контур линии лучше всего будет описывать-

ся функцией Войта (Voight), являющейся сверткой распределений Лоренца и Гаусса:

$$V(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega') L(\omega - \omega') d\omega', \quad (7.4)$$

где

$$G(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (7.5)$$

есть распределение Гаусса, в котором величина σ связана с полушириной Γ отношением

$$\sigma = \frac{\Gamma}{2\sqrt{2\ln 2}}.$$

На практике, однако, чаще всего используется слегка модифицированная функция Войта, называемая псевдовойт-функцией.

7.3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Как уже упоминалось в гл. 6, возможность поляризационных измерений ориентированных кристаллов является, возможно, наиболее привлекательной особенностью спектроскопии КР по отношению к ИК-спектроскопии. Поляризованные спектры содержат экспериментальную информацию о типе симметрии колебательных мод, а для низкосимметричных кристаллов – еще и о кристаллографическом направлении отдельных связей в ячейке. Оптическая схема регистрации раман-спектров приведена на рис. 7.8.

При этом предполагается, что образец ориентирован, т.е. направления его ребер на рисунке соответствуют определенным кристаллографическим осям. Лазерное излучение, как правило, поляризовано, а направление поляризации можно изменить с помощью фазовых пластинок. Поляризация рассеянного света устанавливается

поляроидом (или призмой Глана). На рис. 7.1 и 7.8 эти элементы обозначены как «анализатор». Поскольку каждый тип симметрии колебательных мод характеризуется своим (индивидуальным) рамановским тен-

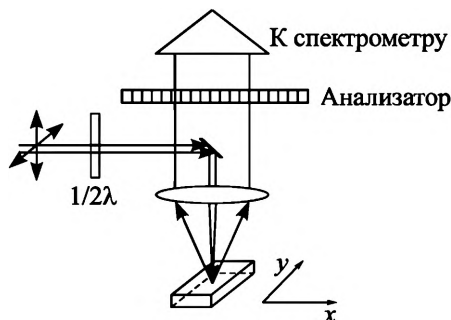


Рис. 7.8. Оптическая схема регистрации КР-спектра

зором, то различные сочетания направлений поляризации падающего и рассеянного света относительно кристаллографических осей ориентированного монокристаллического образца определяют тип симметрии регистрируемого спектра. Например, рамановский тензор полносимметричных колебаний для всех кристаллов с симметрией выше моноклинной имеет только диагональные ненулевые компоненты, поэтому полносимметричные моды могут быть зарегистрированы только в спектрах *aa*- (или *bb*-, *cc*-) конфигурации, т.е. при поляризации падающего и рассеянного света, параллельной оси *a* (или *b*, или *c*) кристалла.

Тензоры КР всех типов колебаний для группы D_{2h} имеют вид

$$D_{2h} : \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccc} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{array} \right| \\ A_g \quad B_{1g} \quad B_{2g} \quad B_{3g} \end{array} \quad (7.7)$$

Для измерения спектра B_{1g} -моды необходимо установить поляризацию падающего света параллельно оси *a* кристалла, а рассеянного – *b* (или наоборот), т.е. измерить *ab*- (*xy*-) компоненту тензора рассеяния, и т.д. Эта процедура является необходимой для определения симметрии колебательных мод и очень полезной при отнесении линий в экспериментальном спектре.

7.4. «УТЕЧКА» ПОЛЯРИЗАЦИИ

При измерении поляризованного спектра часто наблюдаются слабые линии, запрещенные в данной конфигурации (например, в перекрестных поляризациях наблюдаются слабые линии полносимметричных мод). Это происходит благодаря поляризационной «утечке». В самом деле, линза, с помощью которой свет фокусируется на образец и собирается в спектрометр, имеет конечную (ненулевую) численную апертуру (рис. 7.9), поэтому величину отклонения экспериментальной схемы рассеяния от идеальной можно оценить, если при расчете интенсивности учитывать рассеяние как для «правильного» раман-тензора (соответствующего нормальному падению и рассеянию света), так и для тензора, «повернутого» на угол θ . При

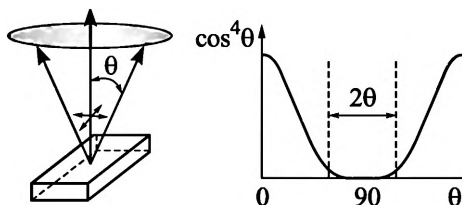


Рис. 7.9. Происхождение и величина поляризационной «утечки»

вращении системы координат элементы раман-тензора меняются как \cos^2 (см. прил. Ж). Интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату элемента тензора рассеяния. Таким образом, при повороте кристалла (системы координат) рамановская интенсивность меняется как \cos^4 , и для определения поляризационной «утечки» L необходимо подсчитать интеграл

$$L = \int_{90-\theta}^{90+\theta} \cos^4 \theta d\theta. \quad (7.8)$$

Апертура входного объектива микроскопа обычно указывается в его характеристиках. Для апертуры $A = \sin \theta = 0.6$ объектива, $\theta = 37^\circ$, поляризационная «утечка» $L = 0.033$ (3.3 %).

7.5. ФУРЬЕ-РАМАН СПЕКТРОСКОПИЯ

Применение фурье-спектрометров для регистрации раман-спектров в последние годы стало реальным, хотя степень их использования не конкурирует со степенью применения дисперсионных приборов. Но если принцип работы дисперсионного спектрометра обычно не обсуждается, то физическая (и математическая!) причина появления спектра в фурье-спектрометре нуждается в пояснении, и здесь мы кратко обсудим эту проблему, не вдаваясь в технические особенности данного типа приборов.

Функцию спектральной части фурье-спектрометра выполняет интерферометр, который может иметь различную конструкцию, но чаще всего используется интерферометр Майкельсона, изображенный на рис. 7.10. Свет от источника S разбивается светоделительной пластиной 2 на два одинаковых потока в направлении зеркал 1 и 3. Отраженный от зеркал свет попадает в конце пути на детектор D . Представим себе, что излучаемый источником свет является монохроматической волной. Тогда благодаря разделению света на два потока детектор зафиксирует излучение, интенсивность которого будет зависеть от разности хода δ двух монохроматических волн: от нуля, когда обе волны попадут на детектор в противофазе, до максимального значения, если разность хода окажется нулевой.

Разность хода δ можно регулировать, если одно из зеркал, например, зеркало 3, сделать подвижным. В этом случае, т.е. при смещении зеркала 3, интенсивность света на детекторе будет меняться синусоидально и детектор зафиксирует сигнал, изображенный на рис. 7.11, *a*.

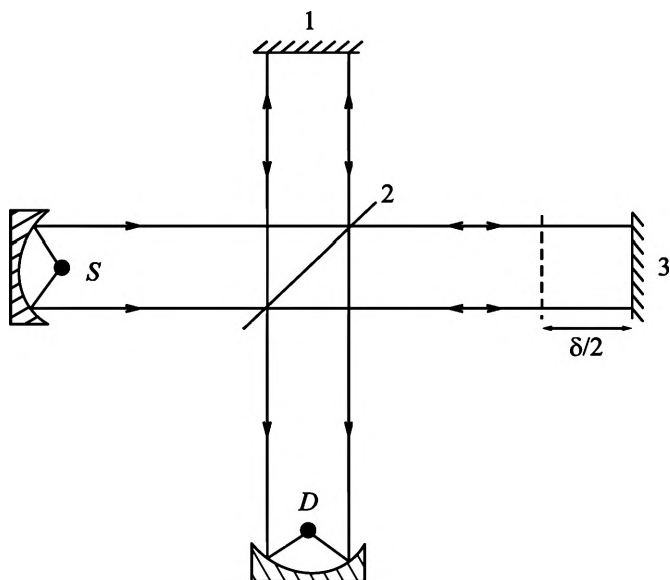


Рис. 7.10. Схема интерферометра Майкельсона

Синусоиду, изображенную на рис. 7.11, *а*, можно, как и любую другую функцию, разложить в ряд Фурье, но при этом разложение будет представлено лишь одним членом, а именно $\sin(\omega t)$, в котором единственная гармоника ω является частотой нашей монохроматической волны. Другими словами, полученный спектр будет состоять лишь из одной линии на частоте ω . Теперь несколько усложним эксперимент, представив, что источник излучает свет, состоящий из двух монохроматических волн с частотами ω_1 и ω_2 . В этом случае детектор при смещении зеркала 3 будет фиксировать результат интерференции двух волн, т.е. картинку, изображающую результат сложения (биения) двух волн: ω_1 и ω_2 . Ряд Фурье функции $I(\delta)$ будут составлять лишь две гармоники, ω_1 и ω_2 , а полученный спектр — две линии. Нетрудно распространить этот

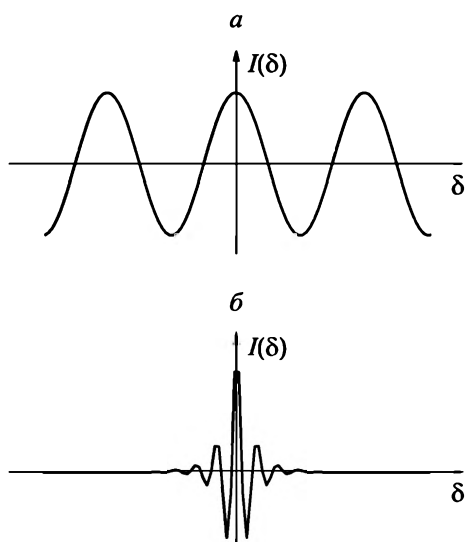


Рис. 7.11. Интерферограммы монохроматического излучения (*а*) и белого света (*б*)

мысленный эксперимент на свет, состоящий из любого числа монохроматических волн. Например, если источник излучает белый свет, т.е. сумму бесконечного числа монохроматических волн, то, теоретически, на выходе (после разложения сигнала в ряд Фурье) мы должны получить также бесструктурную кривую, состоящую из множества не разрешающихся линий. Однако в этом случае реальная интерферограмма окажется такой, как она изображена на рис. 7.11, б.

После математической обработки эта интерферограмма трансформируется в одиночный пик с максимумом в центре, так как при нулевой разности хода излучение для всех длин волн складывается. Теперь, когда мы знаем, как работает интерферометр, для получения раман-спектра необходимо поместить на место источника S образец, на который падает возбуждающее излучение. Для регистрации же ИК-спектра поглощения необходимо выбрать источник белого света в ИК-области в качестве возбуждающего излучения, а образец поместить в канал между светоделительной пластинкой и детектором.

Наиболее сложной технической частью фурье-спектрометров, как раман-, так и ИК-спектрометров, является подвижное зеркало, которое, с одной стороны, должно иметь достаточную длину перемещения (чем больше эта длина, тем меньше влияние краев спектра и выше его качество), а с другой – это смещение должно контролироваться с высокой точностью, порядка долей длины волны падающего света. Данная проблема обычно решается с помощью вспомогательного интерферометра, который при смещении зеркала 3 (см. рис. 7.10) отсчитывает число максимумов интерференции от линии генерации дополнительного встроенного лазера и таким образом контролирует смещение зеркала.

Наиболее важное для раман-спектроскопии отличие фурье-спектрометра от дисперсионного состоит в том, что в первом для возбуждения спектра используется, как правило, твердотельный лазер с генерацией в ближней ИК-области на длине волны 1.06 мкм. Это во многом снижает вероятность возникновения люминесценции при регистрации спектра и значительно расширяет список соединений, пригодных для получения спектра. С другой стороны, чем дальше линия возбуждения спектра от энергии разрешенных электронных переходов в кристалле, тем слабее раман-спектр. Этот недостаток компенсируется обычно увеличением мощности возбуждающей линии. Кроме того, работа в ближней ИК-области связана с необходимостью визуализации пучка падающего излучения, что, как и конструктивные особенности размещения образца,

затрудняет работу с кристаллами малых размеров, поляризационные измерения, низкотемпературные измерения. Учитывая все эти особенности, следует сказать, что фурье-спектрометр в рамановской спектроскопии целесообразно применять для регистрации спектров соединений с высоким уровнем люминесценции (биологические объекты, многие природные минералы), а также спектров легкоразлагающихся сильноокрашенных соединений.

7.6. ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИК- И РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

Рамановский эксперимент в подавляющем числе случаев проводится в видимой области спектра. Конечно, это связано прежде всего с доступностью высокосоввершенных и удобных в работе источников когерентного излучения в видимой области. Кроме того, энергия света в видимой области близка к энергии электронных переходов ($d-d$ и переходов с переносом заряда), что заметно увеличивает вероятность рассеяния. По этой причине вся оптическая составляющая эксперимента конфигурируется под видимую область. Сюда относятся линзы, фазовые пластинки, микроскоп, криостат, ячейка давления и т.д. Это делает рамановский эксперимент гораздо более гибким и простым, чем ИК-поглощение. Иначе говоря, не составляет труда получить раман-спектр при различных температурах (от 3 до ~ 2000 К), различных давлениях, спектры микрокристаллов (размером до 2 мкм), микрокристаллов в геологической породе, спектры газовых и жидких включений в кристаллах без разрушения последних и т.д.

Правила отбора различны для ИК и КР. Полносимметричные колебания всегда активны в КР (и часто запрещены в ИК) и, как правило, являются наиболее интенсивными в спектре. Полносимметричные моды являются наиболее простыми по форме, и их отнесение в спектре обычно не составляет труда. Это свойство очень важно для всех неорганических соединений, но в особенности для координационных. Кроме того, поскольку для регистрации раман-спектра могут быть использованы ориентированные монокристаллы, то всегда присутствует спектральная связь между спектром и кристаллографическим направлением, спектром и симметрией колебательных мод. Это очень важно для установления симметрии колебаний и интерпретации спектра. В ИК-спектроскопии эта информация чаще всего теряется. Наконец, обертоны и составные тоны, являющиеся следствием ангармонизма колебаний, довольно интенсивны в ИК-спектрах и практически не наблюдаются в КР.

Это делает КР-спектры много «чище» и гораздо более простыми при интерпретации.

Колебательные линии, наблюдаемые в ИК-спектрах, часто уширены, а их форма отклоняется от симметричной Лоренцовой. Это является следствием взаимодействия электромагнитной волны и полярного колебания (см. гл. 3). По определению, все ИК-активные колебания являются дипольными, т.е. такими, при которых возникает динамический дипольный момент. Этот колеблющийся диполь взаимодействует с падающей электромагнитной волной, образуя нечто подобное поляритонным состояниям даже в мелкодисперсных порошках, размер зерен в которых может быть меньше длины волны падающего излучения. Таким образом, помимо обычных факторов, приводящих к конечной ширине линий в колебательных спектрах, таких как время жизни возбужденного состояния, неидеальность кристалла или молекулы, ангармонизм, различного рода дефекты, аппаратные ограничения, в ИК-спектрах существует еще одна специфическая причина уширения линий, часто значительно ухудшающая качество спектров.

Необходимо упомянуть и об эффекте Христиансена, имеющем место в ИК-спектрах. Обычно ИК-спектр регистрируется на таблетках, спрессованных из смеси порошков KBr и исследуемого соединения. Каждая из компонент смеси характеризуется своим показателем преломления и его дисперсией от длины волны падающего излучения. В случае, когда показатели преломления обоих сред становятся равными при некоторой длине волны ИК-излучения, пропускание таблетки резко увеличивается, приводя к появлению в спектре ложной полосы пропускания.

7.7. ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Все физические (и природные) величины измеряются в устоявшихся и удобных для использования единицах. Так, атомные радиусы измеряются в ангстремах, а радиусы небесных тел – в километрах, несмотря на то, измеряемая физическая величина в обоих случаях одна и та же, т.е. длина, а принятая система единиц СИ требует от нас измерения длин в метрах. Длины волн излучения обычно измеряются в ангстремах в рентгеновском диапазоне, нанометрах – в видимом, микронах в ИК-диапазоне и т.д. Частота колебаний измеряется в герцах, т.е. числом колебаний в секунду. Но, во-первых, частоты колебаний атомных систем составляют величины порядка 10^{12} – 10^{14} Гц, что довольно неудобно при записи, а во-вторых, мы не измеряем непосредственно частоту колебаний.

Измеряемой величиной в ИК-поглощении является длина волны поглощенного кванта света; для атомных колебаний она находится в пределах 2.5–1000 мк. Однако в ИК-спектроскопии оказалось удобнее характеризовать излучение не длиной волны, а спектроскопическими единицами, т.е. волновым числом, равным числу длин волн поглощаемого излучения, укладываемых на отрезке в 1 см. Это так называемые обратные сантиметры, см^{-1} . Частоты колебаний, выраженные в обратных сантиметрах, имеют диапазон 10–4000, при этом большей частоте соответствует большая величина в обратных сантиметрах. Обычная частота колебаний (в герцах) связана со спектроскопической частотой простым соотношением:

$$\nu \text{ (Гц)} = c \nu(\text{см}^{-1}) = 3 \cdot 10^{10} \nu(\text{см}^{-1}).$$

В рамановской спектроскопии также измеряется длина волны рассеянного излучения, но физически значимой величиной является не абсолютная длина волны, а разница в длинах волн падающего и рассеянного света. Оказалось удобным и в этом случае характеризовать длины волн излучения волновым числом, т.е. числом длин волн, укладываемых на отрезке 1 см. В этом случае разница в волновых числах падающего и рассеянного излучения также выражается в обратных сантиметрах, а получаемые значения для положения колебательных линий соответствуют тем величинам, что измеряются в ИК-поглощении.

Частота колебаний в рамановских спектрах, публикуемых в современных журнальных статьях, обычно обозначается как «частота», «рамановский сдвиг» («Raman shift») или «волновое число». Как можно видеть из предыдущего текста, последнее обозначение является наиболее точным. Именно оно используется в настоящей книге.

В литературе (включая настоящую книгу) использование символов ω и ν для обозначения частоты колебания происходит не всегда корректно. Появление круговой частоты ω связано с тем, что при решении уравнения гармонического осциллятора удобно пользоваться выражением $x(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$ вместо $x(t) = A \cos(2\pi \nu t + \varphi)$. Но необходимо помнить, что спектроскопическая частота в единицах « см^{-1} » имеет отношение к числу колебаний в секунду, а для получения круговой частоты, измеряемой в «рад/с», необходимо использовать множитель 2π .

Глава 8

ЧАСТОТА, ИНТЕНСИВНОСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ШИРИНА ЛИНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

Любая спектральная линия, в том числе и колебательная, характеризуется четырьмя параметрами: частотой, интенсивностью, шириной (полушириной) и поляризацией. Несмотря на то, что каждый из этих параметров является очень важным, а все вместе они полностью характеризуют колебательную моду, детальный их анализ все еще представляет сложную спектральную проблему.

8.1. ЧАСТОТА КОЛЕБАНИЙ

Частота колебания является основной характеристикой колебательной моды, поскольку при учете массы колеблющихся атомов определяет силовую постоянную связей, имеющую прямое отношение к типу связи и ее порядку. Рассмотрим последовательно несколько различных аспектов, определяющих поведение частот колебаний.

1. Характеристичность. При анализе колебательных спектров различных соединений было замечено, что частоты колебаний некоторых связей или функциональных групп очень слабо меняются от соединения к соединению. Такие частоты были названы характеристическими, или групповыми. Характеристичность колебаний является тем свойством, которое делает колебательную спектроскопию важнейшим методом анализа состава соединений.

Причины характеристичности колебаний понятны и лежат в основе фундаментальных представлений как о природе химических связей, так и о механизме колебаний. Колебания молекулярного фрагмента или просто какой-либо связи будет тем характеристичнее, чем меньшему влиянию подвергаются силовые постоянные этого фрагмента от соседних атомов или лигандов. Например, в ряду связей углерод – углерод, т.е. $C\equiv C$, $C=C$, $C-C$, колебание тройной связи является действительно характеристичным (2100–2300 см^{-1}), поскольку единственная дополнительная (четвертая) связь каждого атома углерода с ближайшим атомом не способна

значительно изменить силовую постоянную тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, независимо от того, является ли этот атом донором электронной плотности, или ее акцептором. Двойная $\text{C}=\text{C}$ -связь еще относится в какой-то мере к характеристичной, но частота ее валентных колебаний приходится в большинстве случаев на область 1600–1800 см^{-1} , достигая в некоторых линейных молекулах 2100 см^{-1} . Колебание одинарной $\text{C}-\text{C}$ -связи совсем не характеристично, приходится на область 600–1500 см^{-1} , поскольку в этом случае дополнительные три связи к каждому атому углерода могут изменять силовую постоянную $\text{C}-\text{C}$ в широких пределах в зависимости от природы лигандных атомов. Кроме того, частота колебаний $\text{C}-\text{C}$ попадает в область, где вполне вероятно их кинематическое взаимодействие с другими колебательными модами.

Характеристичными являются валентные колебания анионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ в солях и кристаллах минералов, поскольку они в значительной мере «закрыты» от окружения и ковалентная связь внутри аниона существенно сильнее, чем связь с окружающими катионами решетки.

Примеры характеристических колебаний приведены в прил. 3.

Однако кроме индуктивных эффектов, действующих на силовую постоянную, существует еще кинематическая связь между колебаниями, т.е. взаимодействие колебаний, снижающее характеристичность. Взаимодействие мод определяется их симметрией (взаимодействовать могут только моды одной и той же симметрии) и расстоянием между модами на шкале частот. Принято считать, что кинематическое взаимодействие между двумя модами обратно пропорционально квадрату разности их частот, $\Delta\omega^2$. Поэтому чем выше частота колебания, чем более она отстроена от других колебаний, тем вероятнее становится характеристичность этого колебания. Другими словами, колебания легких атомов с большими силовыми константами связей наиболее часто относятся к характеристичным.

Количественной мерой характеристичности служит обычно доля участия рассматриваемой связи в данном нормальном колебании. Если эта доля составляет 50 % и выше, то колебание можно считать характеристичным. Степень участия связи в нормальном колебании может быть оценена с помощью квантовохимического расчета, а также эксперимента, в котором сравниваются частоты колебаний обычного соединения и его изотопозамещенного аналога.

Понятие характеристичности колебаний чрезвычайно полезно при отнесении колебательных мод в спектре. Особенно большую роль оно играет в колебательной спектроскопии органических

соединений, где набор элементов, составляющих соединение, не отличается таким многообразием, как в неорганической химии. В качестве примера в прил. 3 приведены частоты характеристических колебаний в наиболее распространенных неорганических и органических соединениях. Можно видеть, что в органических соединениях колебания основных связей CC , CN , CO , CH , NH часто являются характеристичными по частоте (и нередко по интенсивности).

Неорганические соединения с их тяжелыми атомами и слабыми силовыми постоянными, как правило, не обладают достаточной характеристичностью колебаний, и отнесение линий в спектрах неорганических соединений часто не отличается той определенностью, которая может быть достигнута при работе со спектрами органических соединений. Однако частоты колебаний молекулярных фрагментов в кристалле, анионных и катионных, в большинстве случаев достаточно слабо зависят от состава кристаллической матрицы и являются характеристичными (прил. И).

2. Кристаллические эффекты. В кристаллах факторами, влияющими на частоты колебаний молекулярных фрагментов, кроме обычных, т.е. силовой постоянной и масс атомов, служат расщепления, статическое (кристаллическое) и динамическое (давидовское). Оба типа расщепления мы уже рассматривали при обсуждении симметрии колебаний. Первое является результатом понижения симметрии фрагмента в решетке кристалла, а второе — взаимодействием одинаковых колебательных мод фрагментов в случае, если в элементарной ячейке находится несколько молекулярных единиц одного типа. Порядок величины обоих типов расщеплений показан на рис. 8.1 и 8.2, где представлены частоты колебаний SiO_4 -тетраэдров в структуре оливинов. Мы видим, что кристаллические расщепления могут на порядок превышать динамические.

Другой любопытный пример динамического расщепления приведен на рис. 8.3, где представлены спектры дисульфидов редкоземельных элементов [2]. В этих кристаллах атомы серы образуют пары («гантели»), расположенные в одном слое и направленные под углом γ друг к другу.

Благодаря динамическому взаимодействию в спектре колебание S-S проявляется в виде пары колебательных мод около 400 см^{-1} , симметричной A_g и антисимметричной B_g (рис. 8.3). Поскольку в ряду кристаллов изменяется ионный радиус лантанида, меняется и угол между направлениями осей соседних S-S -пар. Величина динамического расщепления $\nu(A_g) - \nu(B_g)$ как раз зависит от этого

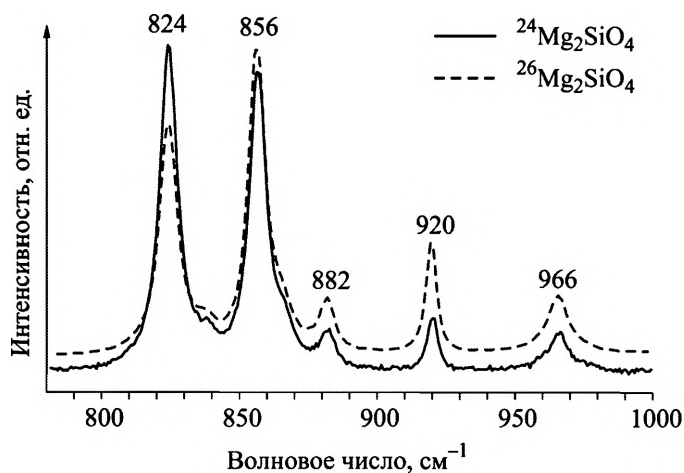


Рис. 8.1. Раман-спектр форстерита (Mg_2SiO_4) в области валентных колебаний тетраэдра

| Изолированный тетраэдр T_d | Статическое расщепление C_s | Динамическое расщепление D_{2h} | | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|---|-----|-----|-----|
| | | | Fo | Fa | Mo |
| F_2 | A' | B_{1g} | 975 | 947 | 954 |
| | | A_g | 965 | 932 | 949 |
| | A'' | B_{3g} | 920 | 900 | 899 |
| | | B_{2g} | 881 | 860 | 879 |
| A_1 | A' | B_{1g} | 866 | 851 | 855 |
| | | A_g | 856 | 840 | 851 |
| | A'' | B_{1g} | 838 | 822 | 828 |
| | | A_g | 824 | 814 | 818 |

Рис. 8.2. Статическое и динамическое расщепление валентных колебаний SiO_4 -тетраэдра в кристаллах оливинов [1]. Fo – форстерит (Mg_2SiO_4), Fa – фаялит (Fe_2SiO_4), Мо – монтичелит (Mn_2SiO_4)

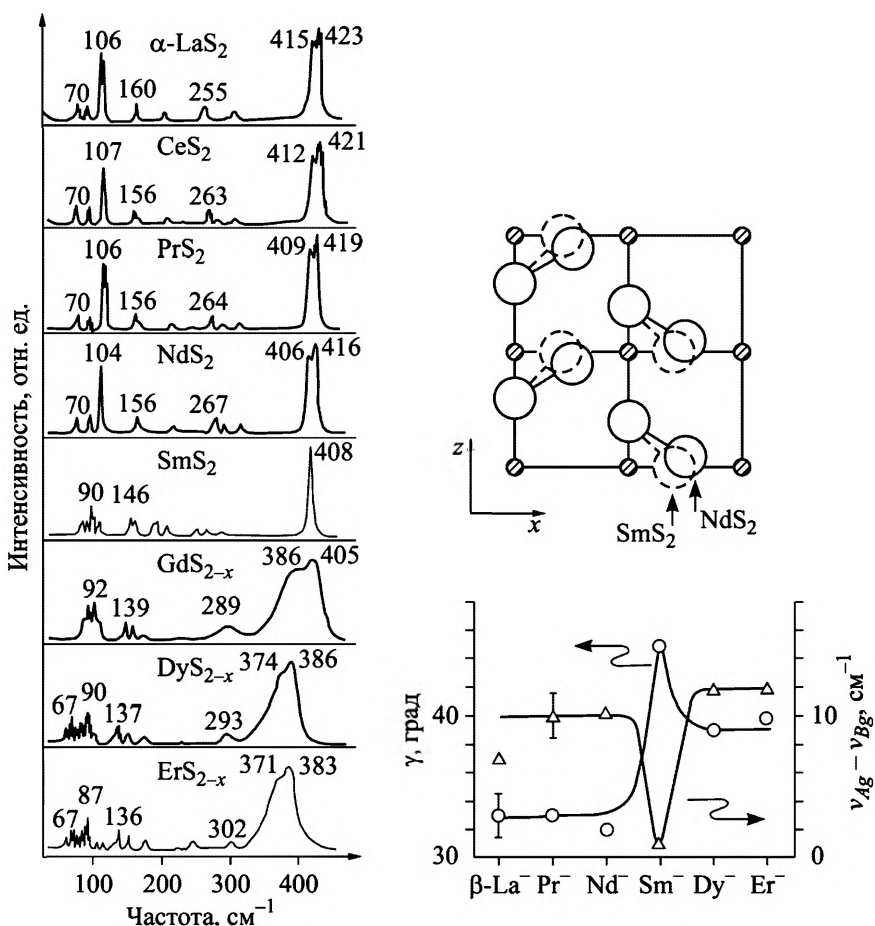
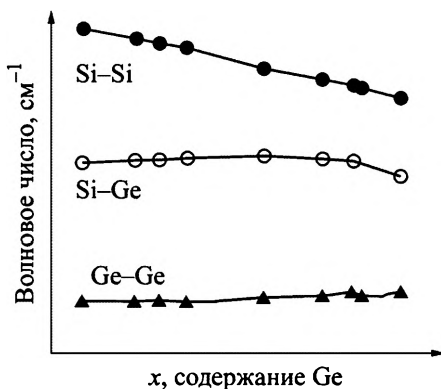


Рис. 8.3. Иллюстрация динамического расщепления колебаний в кристаллах LnS_2

угла и равна нулю при $\gamma = 90^\circ$, т.е. когда соседние пары перпендикулярны друг другу. На рис. 8.3 за угол γ взят угол наклона какой-либо пары к оси x . В самом деле, при $\gamma = 90^\circ$ частота колебания одной пары не зависит от того, что происходит в соседней паре, т.е. от фазы ее колебания. Это условие реализуется в SmS_2 .

3. Модовое поведение. В твердых растворах реакция частот колебаний на изменение состава может быть различной. Принято различать *одно-* и *двухмодовое* поведение частот колебаний. В первом случае частоты колебаний плавно меняют свои значения в интервале, границы которого заданы колебательными спектрами крайних членов ряда твердых растворов. Во втором – частоты практически не меняются с изменением состава относительно тех, что наблюдаются для крайних членов, но меняются их интенсив-

Рис. 8.4. Двухмодовое поведение частот в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Зависимость частот Si-Si-, Si-Ge- и Ge-Ge-колебаний от состава [3]



ности. Примером двухмодового поведения частот служат спектры твердых растворов Si-Ge или GaAs-InAs (рис. 8.4). От чего зависит поведение частот? Ответ довольно прост: от того, перекрываются или нет области частот, в которых лежат дисперсионные кривые для колебания атомов каждого сорта в своей подрешетке. Если области частот перекрываются, то будет наблюдаться одномодовое поведение, если нет — двухмодовое.

В сложных оксидах, однако, какими является большая часть минералов силикатов, в элементарной ячейке содержатся обычно несколько сортов атомов и молекулярных групп. Их трансляционные колебания близки по частоте, сильно смешиваются между собой, что приводит к одномодовому поведению практически во всех случаях.

4. Взаимодействие колебаний. Моды одинаковой симметрии взаимодействуют между собой, и это взаимодействие возрастает при сближении частот колебаний. Наиболее известный случай взаимодействия частот в колебательной спектроскопии относится к спектру колебаний молекулы двуокиси углерода (CO_2). Молекула линейна, частота ее деформационного колебания ν_2 равна 667 см^{-1} , а частота симметричной валентной моды ν_1 должна была быть 1340 см^{-1} согласно вычислениям, но вместо нее в спектре регистрируется две линии, 1285 и 1388 см^{-1} , почти равно отстоящие от ожидаемого значения. Оказалось, что частота обертона деформационной моды, $2\nu_2$, почти точно совпадает с предполагаемой частотой ν_1 , между ними происходит сильное взаимодействие, в результате чего вместо двух различных мод наблюдаются две компоненты одного и того же колебания, но одна из компонент имеет больший вклад деформационной составляющей, а другая — валентной. При этом частоты каждой из компонент равноудалены от их предполагаемых значений в отсутствии взаимодействия. Физическая причина взаимодействия заключается в том, что как в деформационной моде ν_2 , так и в обертоне $2\nu_2$, обе относящиеся к полносимметричным колебаниям, происходит не только изменение угла между связями CO, но и небольшое изменение их длины. Именно

последнее заставляет обертон взаимодействовать с симметричной валентной модой. Впервые это явление было рассмотрено и теоретически обосновано Э. Ферми в 1931 г. и получило название резонанса Ферми.

Теоретическое описание взаимодействия хорошо известно. Пусть имеется два взаимодействующих гармонических осциллятора: ω_1 и ω_2 , с константой взаимодействия β^2 , при этом величины ω_1 и ω_2 характеризуют колебания «чистых» (не взаимодействующих) систем. Уравнения движения для обоих осцилляторов при их взаимодействии запишутся как

$$\begin{aligned}\ddot{q}_1 + \omega_1^2 q_1 + \beta^2 q_2 &= 0, \\ \ddot{q}_2 + \omega_2^2 q_2 + \beta^2 q_1 &= 0.\end{aligned}\quad (8.1)$$

В условиях взаимодействия система будет характеризоваться уже другой частотой, Ω , поэтому ищем решение в виде гармонических колебаний

$$q_1 = q_1^0 \sin(\Omega t), \quad q_2 = q_2^0 \sin(\Omega t), \quad (8.2)$$

где q_1^0, q_2^0 – новые амплитуды колебаний. Подставляя (8.2) в (8.1), получаем

$$\begin{aligned}(\omega_1^2 - \Omega^2)q_1^0 + \beta^2 q_2^0 &= 0, \\ \beta^2 q_1^0 + (\omega_2^2 - \Omega^2)q_2^0 &= 0.\end{aligned}\quad (8.3)$$

Для того чтобы система уравнений (8.3) имела решение относительно Ω , необходимо, чтобы определитель, составленный из ее коэффициентов, был равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \omega_1^2 - \Omega^2 & \beta^2 \\ \beta^2 & \omega_2^2 - \Omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (8.4)$$

Отсюда

$$\Omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[(\omega_1^2 + \omega_2^2) \pm \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4\beta^4} \right]. \quad (8.5)$$

При $\Omega = \Omega_+$

$$\frac{q_1^0}{q_2^0} = \frac{\omega_1^2 - \omega_2^2 + R}{2\beta^2} = \frac{2\beta^2}{\omega_2^2 - \omega_1^2 + R}, \quad (8.6)$$

а при $\Omega = \Omega_-$

$$\frac{q_1^0}{q_2^0} = \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2 - R}{2\beta^2} = \frac{2\beta^2}{\omega_1^2 - \omega_2^2 - R}, \quad (8.7)$$

где $R = \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4\beta^4}$.

Результат, содержащийся в выражении (8.5), показывает, что чем сильнее взаимодействие между осцилляторами, тем больше исходные частоты ω_1 и ω_2 удаляются друг от друга при колебаниях в фазе (Ω_+) и противофазе (Ω_-).

Взаимодействие частот колебаний является частным случаем широко известного в квантовой механике взаимодействия двух близких энергетических состояний, например электронных уровней.

8.2. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КР

Интенсивность линий в КР анализируется крайне редко. Это обусловлено тем, что интенсивность рассеяния определяется производной поляризуемости связей в нормальной координате, т.е. производной величины, которая непосредственно не измеряется, но может быть рассчитана с помощью современных квантово-химических программ. Однако расчет колебательного спектра кристаллов (и интенсивностей колебательных мод) все еще не является широко распространенным. Кроме того, численный расчет отражает свойства заложенной в него модели, и его результаты зависят от того, насколько эта модель близка к свойствам реального кристалла.

Между тем в интенсивности линий заложены сведения не только общего характера, т.е. о дипольных моментах или поляризуемости связей, составляющих кристалл, но и о симметрии волновых функций состояний, образующих эти связи. Последние особенно важны, так как позволяют качественно оценить степень участия различных валентных состояний катионов и анионов в образовании химической связи между ними.

Неудивительно, что часто экспериментатору бывает трудно понять, почему интенсивность одних линий в спектре КР высока, а других, наоборот, крайне низка. Существуют, однако, общие закономерности, выявленные опытным путем и могущие оказаться полезными в работе со спектрами. Например, если колебательная мода какого-либо структурного фрагмента, активная в спектре КР кристалла, порождена модой из группы позиционной симметрии этого фрагмента, также активной в КР, то она будет интенсивна в спектре в противоположность моде, которая была порождена из запрещенного в КР колебания группы позиционной симметрии. Линии полносимметричных колебаний в КР-спектрах обычно имеют меньшую полуширину и, следовательно, большую пиковую интенсивность по сравнению с вырожденными модами.

Однако это отдельные наблюдения. Для понимания же корреляций спектр – структура, спектр – химическая связь необходимы подходы, позволяющие оценить поведение интенсивностей в колебательных спектрах на микроскопическом уровне. Объектом такого анализа в спектрах, например, минералов могут явиться прежде всего валентные колебания изолированных SiO_4 -групп, а его необходимость можно проиллюстрировать на примере спектров гранатов.

Хорошо известно, что интенсивность полносимметричных валентных колебаний SiO_4 в спектрах КР пиропа ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) достаточно высока (мода 928 см^{-1} , рис. 8.5, *а*). Интенсивность тех же самых колебаний в уваровите ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и андрадите ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) низка настолько, что они практически не регистрируются в спектре КР (рис. 8.5 *б, в*). Моды 894 и 874 см^{-1} принадлежат дважды вырожденным E_g валентным колебаниям SiO_4 -тетраэдра). При этом ни структура кристаллов, ни позиционная симметрия кремний-кислородных тетраэдров в решетке не меняются. Но меняются электронные состояния катионов M^{2+} и M^{3+} , занимающих додекаэдрические и октаэдрические позиции соответственно.

Следовательно, интенсивность валентных мод SiO_4 в гранатах определяется не только поляризуемостью Si-O -связей, но и поляризуемостью $\text{M}^{2+}\text{-O-}$, $\text{M}^{3+}\text{-O-}$ связей, и это обстоятельство должно послужить основанием для качественного анализа интенсивности. Кроме того, валентные колебания SiO_4 в ортосиликатах глубоко характеристичны, т.е. не смешиваются с другими колебаниями, поэтому их интенсивности можно сравнивать между собой не только в рамках одной структурной группы (например, гранатов), но и в рамках всего класса. Аналогичный анализ интенсивностей в спектрах КР минералов силикатов возможен и для характеристичных колебаний катионов.

Ниже будет рассмотрен способ оценки интенсивности линий КР характеристических колебаний, основанный на анализе симметрии колебаний и позиционной симметрии валентных состояний катионов. Используя то обстоятельство, что изменение поляризуемости связей в процессе колебания происходит главным образом за счет высших заполненных молекулярных орбиталей, симметрия которых должна коррелировать с симметрией валентных состояний атомов, естественно предположить, что колебательная мода окажется интенсивной в спектре, если ее симметрия совпадает с симметрией валентных атомных состояний. Последнее предположение является не частным случаем, а скорее общим правилом в спектроскопии для взаимодействующих систем, из которого

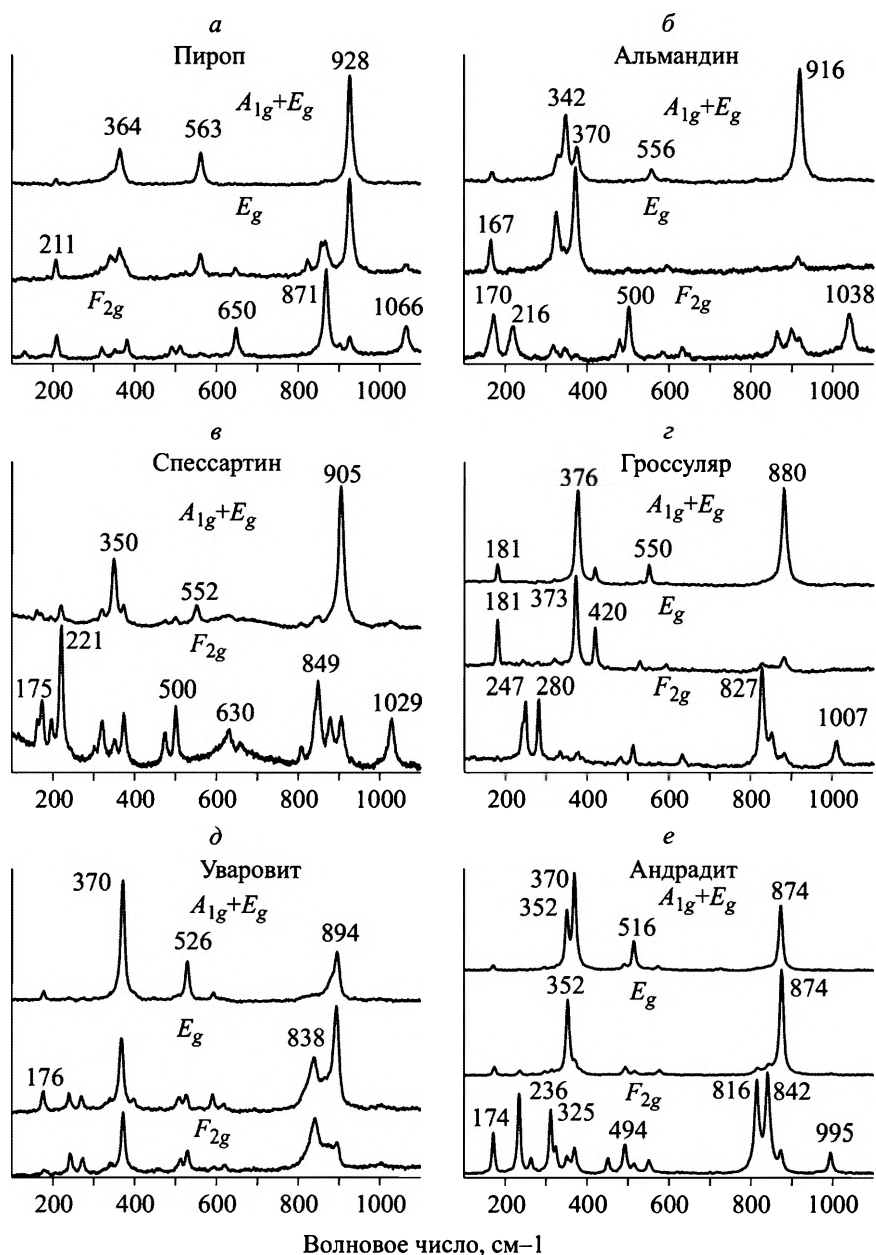


Рис. 8.5. Полносимметричные валентные колебания SiO_4 -тетраэдра ($880\text{--}930\text{ см}^{-1}$) интенсивны в спектрах первых четырех соединений (а-г) и не регистрируются в спектрах двух последних соединений (д, е). Моды 894 и 874 см^{-1} в них принадлежат дважды вырожденным E_g -колебаниям.

а – пироп ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$); б – альмандин ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$); в – спессартин ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$); г – гроссулярь ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$); д – уваровит ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$); е – андрадит ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$).

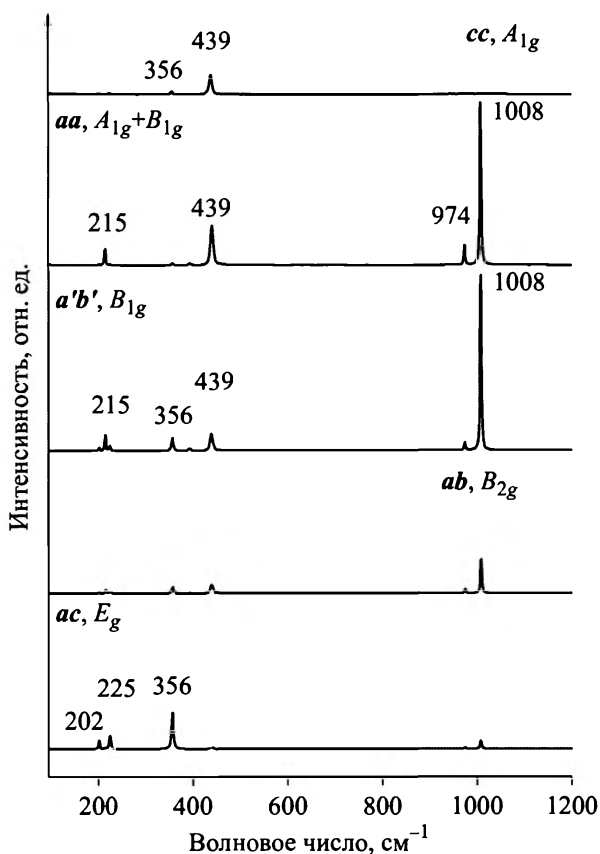


Рис. 8.6. Поляризованные спектры КР кристалла циркона (ZrSiO_4).

Обозначение $a'b'$ – поворот кристалла на 45° вокруг оси c

следуют, например, порядок взаимодействия колебательных мод между собой, правила отбора и др.

Рассмотрим предлагаемый метод оценки интенсивностей в спектрах КР на примере кристаллов циркона [4], поляризованные КР-спектры которого приведены на рис. 8.6.

Спектры характеризуются целым рядом особенностей, но нас интересуют лишь те из них, которые имеют отношение к интенсивности валентных колебаний тетраэдра SiO_4 . Согласно классификации колебаний циркона (табл. 8.1), в спектре КР должны наблюдаться одна ν_1 (A_{1g}) мода и две ν_3 (B_{1g} и E_g) моды внутренних валентных колебаний SiO_4 . Все три колебания обнаруживаются в спектре (рис. 8.6). Линия полносимметричного колебания A_{1g} наблюдается на частоте 974 см^{-1} , но ее интенсивность в aa -спектре

Классификация колебаний циркона (ZrSiO_4) ($I4_1/\text{amd} = D_{4h}^{19}$, $Z = 4$)

| ZrSiO_4 | Zr | $T(\text{SiO}_4)$ | $R(\text{SiO}_4)$ | SiO_4 (деф.) ν_2 | SiO_4 (деф.) ν_4 | SiO_4 (вал.) ν_1 | SiO_4 (вал.) ν_3 |
|------------------|---------|-------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| A_{1g} | | | | 1 | | 1 | |
| A_{2g} | | | 1(c) | | | | |
| B_{1g} | 1(c) | 1(c) | | | 1 | | 1 |
| B_{2g} | | | | 1 | | | |
| E_g | 1(ab) | 1(a) | 1(a, b) | | 1 | | 1 |
| A_{1u} | | | | 1 | | | |
| A_{2u} | 1(c) | | | 1 | | 1 | |
| B_{1u} | | | 1(c) | | | | |
| B_{2u} | | | | 1 | | 1 | |
| E_u | 1(a, b) | | 1(a, b) | | 1 | | 1 |

много выше, чем в *сс*. Интенсивность колебания B_{1g} при 1008 см^{-1} примерно в 10 раз выше, чем интенсивность линии A_{1g} , и это самая интенсивная линия в КР-спектре. Наконец, интенсивность моды E_g (923 см^{-1}) настолько мала, что соответствующая линия едва обнаруживается в спектре. Такое поведение интенсивности линий валентных колебаний тетраэдра SiO_4 трудно объяснить, исходя лишь из позиционной симметрии последнего.

Предположим, что интенсивность валентных колебаний SiO_4 зависит не только от поляризуемостей связей $\text{Si}-\text{O}$, но и от электронных состояний атома Zr. Валентные электроны циркония поделены с окружающими атомами кислорода, поэтому внутренние колебания SiO_4 -групп модулируют также и электронную плотность $\text{Zr}^{4+}-\text{O}$ -связей. Для анализа этих связей необходимо принимать во внимание симметрию не только валентных состояний Zr, но и орбиталей тех восьми атомов кислорода, которые окружают цирконий.

С целью упрощения процедуры анализа мы попытаемся описать $\text{Zr}-\text{O}$ -взаимодействие, рассматривая лишь симметрию валентных электронов циркония. Электронное состояние $\text{Zr} - 4d^2 5s^2$, и все четыре валентных электрона принимают участие в связи. Позиционная симметрия Zr понижена от O_h для правильного додекаэдра до D_{2d} в решетке кристалла. Валентные орбитали циркония преобразуются в D_{2d} точечной группы позиционной симметрии и D_{4h} фактор-группе кристалла по неприводимым представлениям, указанным в табл. 8.2.

**Симметрия валентных состояний атома Zr в группе
позиционной симметрии и фактор-группе кристалла**

| Состояние | s | d_{3z^2} | d_{xz} | d_{yz} | $d_{x^2-y^2}$ | d_{xy} |
|-------------------------|----------|------------|----------|----------|---------------|----------|
| Местная группа D_{2d} | A_1 | B_2 | E | E | B_1 | A_1 |
| Фактор-группа D_{4h} | A_{1g} | B_{2g} | E_g | E_g | B_{1g} | A_{1g} |

В идеальном додекаэдре окружающие циркон атомы кислорода расположены в вершинах куба. В кристалле $ZrSiO_4$ имеется два кристаллографически независимых набора связей Zr–O (рис. 8.7), один из которых образован четырьмя короткими связями, а другой – четырьмя длинными. Длина коротких связей Zr–O – 2.13 Å, а длинных – 2.27 Å. Короткие связи образуют почти планарную координацию атомов Zr в ab -плоскости кристалла. Связи из другого набора расположены в ac -плоскости и перпендикулярны первым (рис. 8.7). Следствием такого искажения додекаэдра является более полное участие орбиталей металла $d_{x^2-y^2}$ (B_{1g}) и s (A_{1g}) в $ZrSiO_4$ -взаимодействии (рис. 8.8).

Поскольку d -орбитали делокализованы в большей степени, их вклад в изменение поляризуемости и интенсивность КР также должен быть более значимым. Это обстоятельство как раз и может служить объяснением высокой интенсивности моды 1008 см^{-1} SiO_4 валентных колебаний в B_{1g} -спектре (рис. 8.7), которая имеет ту же симметрию, что и орбиталь $d_{x^2-y^2}$ металла. Кроме того, описанное искажение додекаэдра также объясняет, почему интенсивность полносимметричной A_{1g} валентной моды с частотой 974 см^{-1} значительно выше в aa -спектре, чем в cc .

Полная интерпретация колебательного спектра циркона приведена в работе [4].

Как уже упоминалось, интенсивность рассеяния может многократно (в сотни и тысячи раз) возрастать в условиях резонанса, т.е. при приближении частоты линии возбуждения к энергии разрешенного электронного перехода в соединении.

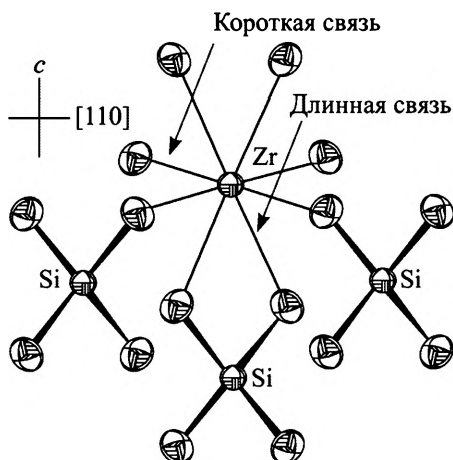


Рис. 8.7. Ближайшее окружение атома Zr в решетке циркона $ZrSiO_4$

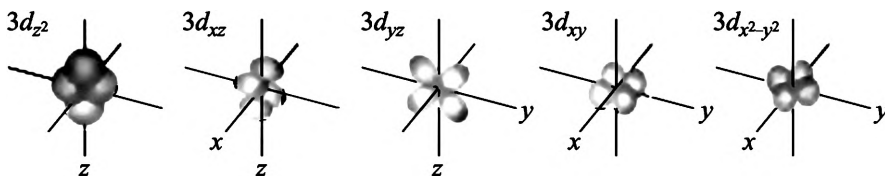


Рис. 8.8. Схематическое изображение d -орбиталей

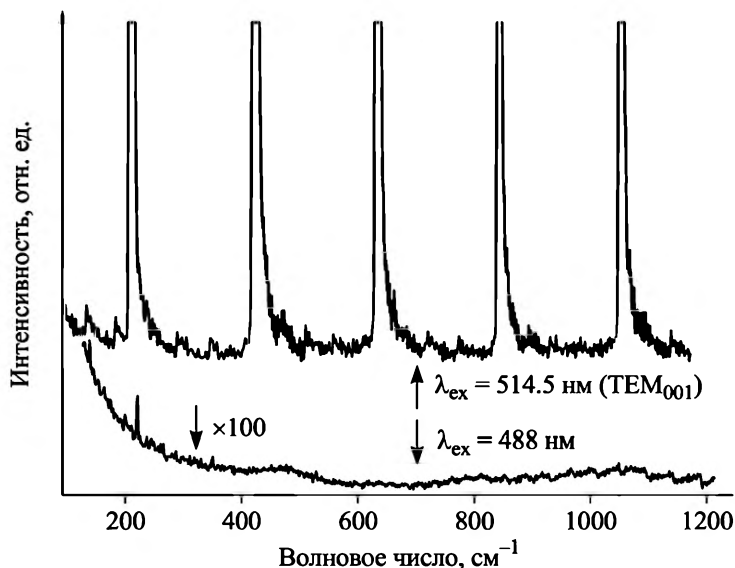


Рис. 8.9. Раман-спектр газообразного I_2 при возбуждении различными линиями аргонового лазера. Оба спектра получены при одинаковых условиях регистрации

Примером практически точного резонанса может служить рассеяние газообразного йода (I_2) при возбуждении модой TEM_{001} линии 514.5 нм ионного лазера Ag^+ . Спектр приведен на рис. 8.9. Спектр демонстрирует очень интенсивную линию рассеяния при $\omega = 210 \text{ см}^{-1}$ и обертоны 2ω , 3ω , 4ω и т.д. практически той же интенсивности. Для сравнения на рисунке приведен спектр I_2 , но при возбуждении другой линией аргонового лазера, 488 нм, при идентичных условиях регистрации. Как видно, во втором случае интенсивность рассеяния оказывается ниже уровня детектирования.

Зависимость интенсивности линий КР от температуры определяется бoльцмановской заселенностью (см. (1.31)) соответствующих колебательных состояний и пропорциональна $A(n + 1)$ (A – константа) для стоксова рассеяния и An – для антистоксова (см. (1.32) и (1.33)). В области температур 0–300 К (наиболее часто используемой при температурных измерениях) заселенность

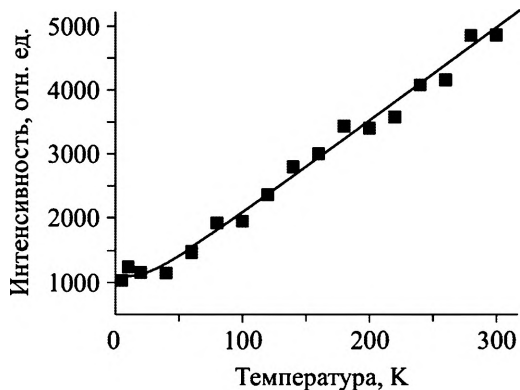


Рис. 8.10. Интегральная интенсивность моды 52 см^{-1} в кристалле парацетамола в зависимости от температуры. Сплошная кривая – больцмановская заселенность состояния, построенная по выражению (1.31)

колебательных состояний с частотой выше $\sim 600\text{ см}^{-1}$ близка к нулю и интенсивность стоксова рассеяния на этих колебаниях практически не зависит от температуры (если для этого нет причин химического характера). Интенсивность же низкочастотных мод изменяется значительно благодаря больцмановскому фактору. На рис. 8.10 приведен пример изменения интегральной интенсивности моды 52 см^{-1} в кристаллах парацетамола от температуры.

8.3. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КР

Под поляризацией, или, иначе, активностью, понимается зависимость интенсивности линии в спектре от направлений векторов поляризации падающего и рассеянного света. Несмотря на то, что во всех случаях поляризация линии имеет прямое отношение к тензору рассеяния, цель и результаты поляризационных измерений для низко- и высокосимметричных соединений оказываются различными. Если в низкосимметричном молекулярном кристалле поляризация некоторых интенсивных линий определяется колебаниями преимущественно одной из соответствующих химических связей молекулы, то в высокосимметричном – совместными колебаниями группы эквивалентных координат. Деление объектов на низко- и высокосимметричные не является строгим, поэтому здесь для определенности мы будем считать высокосимметричными кристаллы, принадлежащие тетрагональной и выше сингонии, а под понятие низкосимметричных лучше всего подходят молекулярные кристаллы, в которых молекулы вообще не имеют элементов симметрии, кроме тождественности (например, аминокислоты), а кристалл, из них образованный, может иметь поворотные оси второго порядка и/или плоскости отражения.

В высокосимметричных кристаллах поляризация линии определяется симметрией данной моды, которая, в свою очередь, описывается соответствующим тензором КР. Это свойство колебаний дает возможность экспериментального определения типа симметрии каждой моды в спектре; оно детально обсуждалось выше (см. § 7.3). Однако в низкосимметричных кристаллах, например, моноклинных, все колебания невырождены, характеризуются двумя типами симметрии (*A* и *B*, см. прил. Г), формы которых несущественно отличаются друг от друга. Поэтому знание типов симметрии линий в спектре моноклинного кристалла не представляется важным и не позволяет существенно упростить и сделать надежной его интерпретацию. Особенно это актуально для низкосимметричных молекулярных кристаллов, спектр которых состоит, как правило, из многих десятков линий.

Однако в таких системах проявляется другое замечательное свойство колебаний, делающее измерение поляризованных спектров КР чрезвычайно полезным. В низкосимметричных кристаллах в отсутствии осей симметрии третьего и выше порядков молекулы в кристалле располагаются таким образом, что если какая-то из связей молекулы оказывается направленной вдоль кристаллографической оси в одной из элементарных ячеек, то это направление сохраняется для всех ячеек кристалла. Поскольку компонента поляризуемости связи в продольном направлении намного выше значений поляризуемости в поперечных направлениях, колебание этой связи окажется интенсивным только в спектре, в котором направление векторов поляризации падающего и рассеянного света совпадает с направлением связи. Иначе говоря, поляризованные спектры низкосимметричных молекулярных кристаллов поддерживают постоянную связь между интенсивностью какой-либо моды и ориентацией соответствующей химической связи в кристалле. В качестве примера рассмотрим спектры кристалла серина [5].

Серин, $(\text{NH}_3)^+-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-(\text{COO})^-$, является одной из важнейших аминокислот, входящих в состав белков. Молекула серина изображена на рис. 8.11, а фрагмент структуры кристалла вдоль направления *a* – на рис. 8.12.

Поляризованные раман-спектры кристаллов серина при низкой (3 К) и комнатной (295 К) температурах приведены на рис. 8.13, *a* и *б*. Линия 3468 см^{-1} (рис. 8.13, *a*) относится к валентным колебаниям О–Н межмолекулярной водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Направление О–Н-связи совпадает с направлением кристаллографической оси *a* (см. рис. 8.12), поэтому линия интенсивна в *aa*-спектре

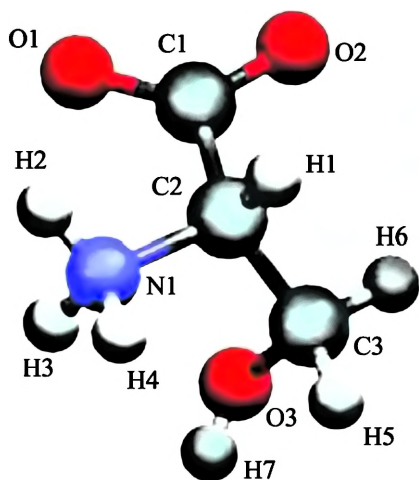


Рис. 8.11. Молекула серина в форме цвиттериона

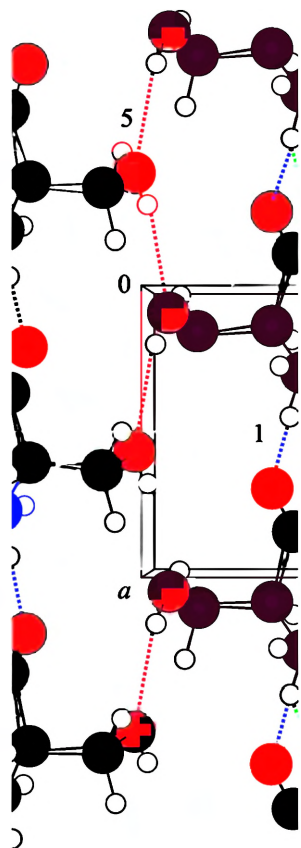


Рис. 8.12. Фрагмент структуры *L*-серина вдоль направления *a* кристалла

и имеет почти нулевую интенсивность в *bb*- и *cc*-спектрах. Если бы кристалл не был заранее ориентирован, то направление *a* в нем можно было бы надежно установить по максимуму интенсивности линии 3468 см^{-1} . При комнатной температуре (рис. 8.13, б) линия превращается в широкую бесструктурную полосу, что является отличительным признаком колебания водородно связанного фрагмента молекулы.

Полоса 3468 см^{-1} является не единственной, регистрируемой только в одном из трех поляризованных спектров.

Мода 1324 см^{-1} интенсивна в *bb*-спектре при низкой температуре и относится к колебанию связи C3–O3. Мода 853 см^{-1} интенсивна в *cc*-спектре и относится к колебанию C2–C3-связи. Можно также отметить, что поляризация линии 1324 см^{-1} слегка меняется при комнатной температуре, а поляризация линии 853 см^{-1} остается неизменной. Это означает, что молекулярный фрагмент, включающий атомы C3H5H6 и O3H7, слегка поворачивается вокруг связи C2–C3 при повышении температуры образца.

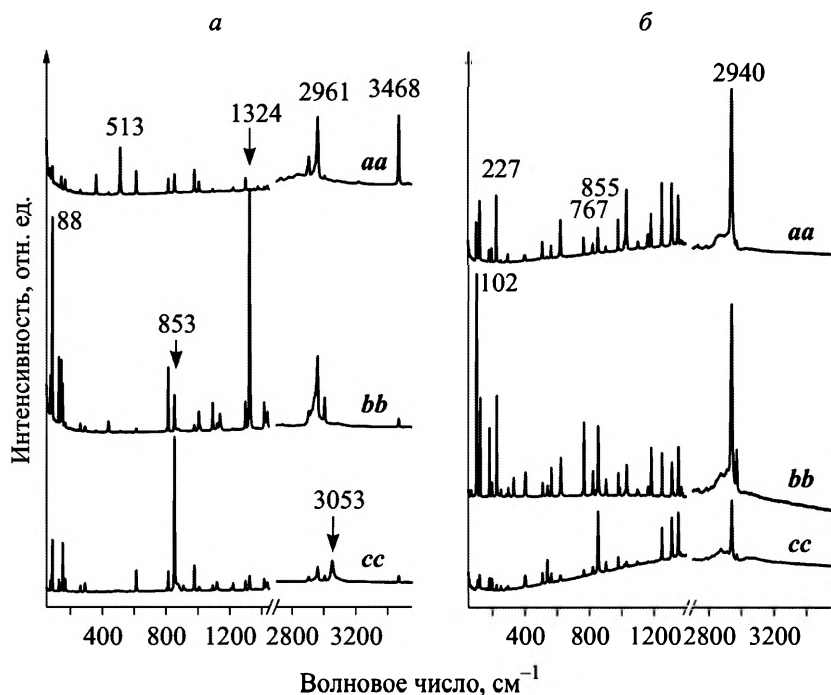


Рис. 8.13. Поляризованные раман-спектры кристаллов серина при 3 К (а) и 295 К (б). В обозначении поляризации спектра первый символ относится к направлению вектора поляризации падающего света, второй – рассеянного

Таким образом, поляризационные измерения спектров низкосимметричных молекулярных кристаллов оказываются исключительно полезными как для отнесения линий в спектре, так и для изучения вопросов ориентационной подвижности молекул в решетке кристалла.

Если направление химической связи не совпадает с направлением какой-либо кристаллографической оси, как рассматривалось выше, то интенсивность линии соответствующего колебания в поляризованных спектрах должна быть пропорциональной $\cos^4\theta$, где θ – угол наклона связи к выбранной оси кристалла (см. § 7.4). Однако эта ситуация является лишь гипотетической. В реальном кристалле даже низкой симметрии всегда есть поворотные оси второго порядка и/или плоскости отражения, благодаря которым угол наклона θ -связи к оси кристалла в одной ячейке меняется на $-\theta$ в соседней ячейке. В этом случае для корректного определения ориентации связи необходимо измерение угловой зависимости интенсивности, т.е. изменения интенсивности линии при по-

вороте кристалла в выбранной кристаллографической плоскости относительно поляризации падающего и рассеянного света. С помощью угловой зависимости интенсивности может быть установлена, например, ориентация молекул-гостей в полостях решетки кристалла-хозяина или ориентация одиночных С–Н-, О–Н-связей в элементарной ячейке. Кроме того, в ряде случаев угловая зависимость позволяет получить сведения о свойствах колебаний, недоступные другими способами.

Математическое описание угловой зависимости интенсивности рассеяния очень простое. Тензор рассеяния на полносимметричных колебаниях есть

$$\begin{pmatrix} l & & \\ & p & \\ & & q \end{pmatrix}, \quad (8.8)$$

где l , p и q – производные поляризуемости молекулы вдоль главных молекулярных осей x , y и z соответственно. При повороте молекулы вокруг, например, оси z на угол θ компонента zz тензора рассеяния остается неизменной, а две другие меняются как

$$xx \rightarrow l \cos^2 \theta + p \sin^2 \theta, \quad (8.9)$$

$$yy \rightarrow p \cos^2 \theta + l \sin^2 \theta. \quad (8.10)$$

Измеряемая интенсивность в спектре пропорциональна квадрату компоненты тензора рассеяния, и интенсивность xx -рассеяния окажется равной

$$I_{xx}(\theta) = (l \cos^2 \theta + p \sin^2 \theta)^2 = l^2 \cos^4 \theta + p^2 \sin^4 \theta. \quad (8.11)$$

(Векторы l и p ортогональны, поэтому перекрестный член $2lp \sin^2 \theta \cos^2 \theta$ обращается в нуль.) В химических связях (имеются в виду характеристические колебания, например, С–С-связи, или колебания связей С–Н, N–Н, О–Н, или О–Н молекулы H_2O , имеющие различные по силовой константе водородные связи с окружением), две поперечные компоненты поляризуемости (p и q в тензоре (8.1)) много меньше продольной, и их можно считать нулевыми, поэтому интенсивность рассеяния меняется при повороте как $\cos^4 \theta$. Если одиночная связь О–Н в кристалле наклонена к кристаллографической оси на угол $\pm \alpha$ (знак « \pm » возникает по условиям симметрии элементарной ячейки), то $I(\theta)$ определяется суммой

$$I(\theta) = D [\cos^4 (\theta + \alpha) + \cos^4 (\theta - \alpha)], \quad (8.12)$$

где D – константа, и угол α может быть определен из измерения угловой зависимости интенсивности.

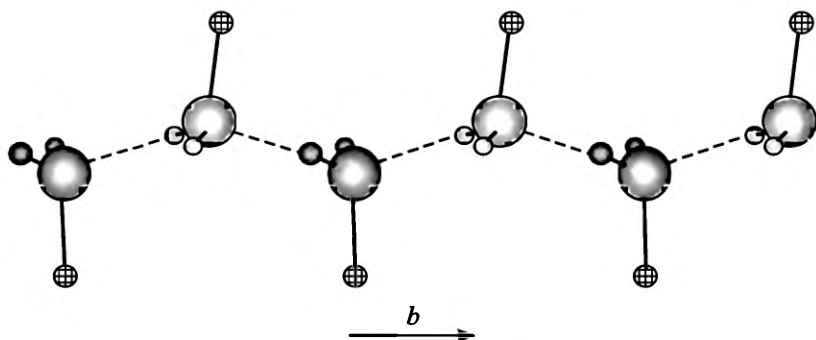


Рис. 8.14. Цепочка молекул H_2O в канале кристалла бикитаита

Измерение угловой зависимости интенсивности особенно актуально для О–Н-связей (водородно-связанных или нет), так как позиция атома водорода в рентгено-структурных исследованиях устанавливается лишь приблизительно. На примере колебаний водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ молекул H_2O в полостях минерала бикитаита, $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, покажем, какая информация может быть извлечена из анализа угловой зависимости интенсивности [6].

Молекулы воды в канальной полости бикитаита соединены водородной связью в бесконечную цепь, образуя так называемый одномерный лед (рис. 8.14). Согласно структурным данным разных авторов, линия, соединяющая два атома кислорода в связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, наклонена к оси b под углом 38.4° или 34.5° . На рис. 8.15 представлены угловые зависимости интенсивности валентной полосы ОН-колебаний при 3400 см^{-1} и деформационной – при 1640 см^{-1} в кристаллической плоскости a^*b , в которой лежат водородносвязанные ОН. Угловая зависимость интенсивно-

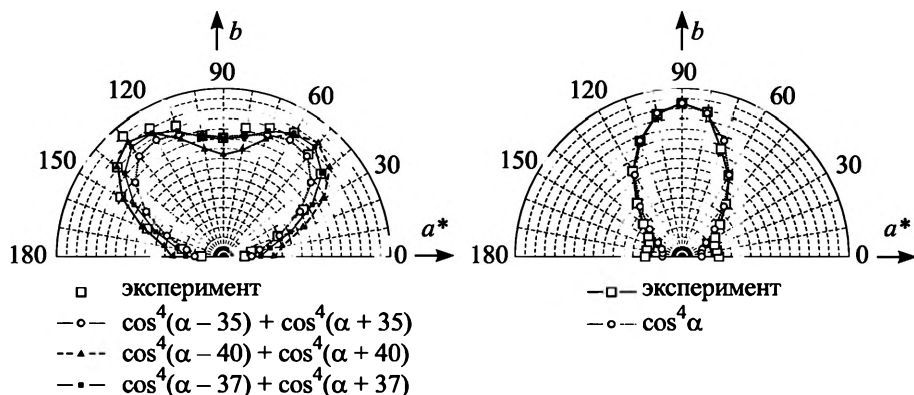


Рис. 8.15. Угловая зависимость интенсивности деформационных (слева) и валентных (справа) колебаний H_2O в бикитаите

сти деформационных колебаний описывается выражением (8.12) с $\alpha = 37^\circ \pm 2$, что очень хорошо согласуется с обоими структурными данными при $\angle \text{O}-\text{H}\cdots\text{O} \sim 180^\circ$, в то время как угловая зависимость валентной полосы указывает на значение $\alpha = 0^\circ$. Это разногласие можно понять, рассматривая свойства колебаний в бесконечной цепи H_2O . При деформационных колебаниях длина связей в $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ изменяется очень слабо, поэтому взаимодействие между колебаниями в соседних звеньях пренебрежимо мало. Это означает, что колебания локализованы в пределах одного звена и угловая зависимость интенсивности определяется направлением в кристалле отдельных звеньев $\text{O}-\text{H}$. Валентные колебания $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ в бикитаите не являются локализованными благодаря водородной связи между отдельными звеньями, т.е. полностью аналогичны фоновым колебаниям в кристалле, и направление производной поляризуемости определяется направлением цепи H_2O в целом, а не отдельного ее звена.

Таким образом, измерения угловой зависимости интенсивности, кроме основной своей цели, т.е. выявления направления связи в кристалле по спектрам КР, способны в отдельных случаях решать и другую задачу, а именно определение степени локализации внутримолекулярного колебания в кристалле.

Можно привести еще один любопытный пример применения поляризованных спектров. Речь идет об анализе поликристаллических пленок и об определении ориентации молекул в них.

Если в кристаллах тип колебаний и их интенсивность определяются тензором рассеяния (см. также гл. 6), то в полностью разориентированных системах (газы, жидкости) отличительные особенности отдельных мод, относящиеся к их типу симметрии, исчезают благодаря усреднению рамановского тензора по всем направлениям. В этом случае колебания могут быть разделены на поляризованные и деполаризованные.

Поликристаллические ориентированные пленки представляют собой промежуточный случай между монокристаллами и полностью разориентированными объектами. В них микрокристаллы, составляющие пленку, ориентированы относительно подложки (базовая плоскость каждого микрокристалла параллельна подложке), но разориентированы в плоскости пленки по отношению друг к другу. Следовательно, поляризованные спектры таких систем будут содержать в себе одновременно как свойства ориентированных, так и разориентированных объектов, и для получения информации о структуре микрокристаллов необходимо пользоваться рамановскими тензорами, усредненными вокруг одного из направ-

лений. В работе [7] такой общий подход для анализа поляризованных спектров внутри- и межмолекулярных колебаний соединений был разработан и применен для определения ориентации молекул фталоцианина меди (CuPc) в тонких пленках. Результаты измерений позволяли сделать вполне определенные выводы о принадлежности соединения той или иной полиморфной структуре.

8.4. ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

Фундаментальная причина уширения спектральной линии в молекулах и совершенных кристаллах как результат ангармоничности потенциала межатомных и межмолекулярных взаимодействий будет подробно рассмотрена в гл. 9. Здесь же мы лишь отметим следующее. Как уже упоминалось выше, ширина линии определяется временем жизни возбужденного колебания. В кристаллах колебательное состояние представляет собой возбуждение, распространяющееся в кристаллической решетке, т.е. фонон. Поскольку процесс столкновения фонона с какой-либо нерегулярностью решетки приводит к изменению его энергии, время жизни в данном случае определяется длиной свободного пробега фонона.

Рассеяние фонона может происходить либо на дефектах решетки, либо на искажениях периодического потенциала решетки, вызванных другими фононами. В первом случае ширина линии будет определяться концентрацией дефектов решетки. Обычно заметное уширение колебаний наблюдается при больших концентрациях дефектов. Наиболее известными примерами являются твердые растворы и аморфные соединения. В первых концентрация центров рассеяния фононов зависит от состава и принимает обычно максимальное значение при составе 1 : 1 компонентов твердого раствора. В аморфных соединениях (стеклах) дальний порядок отсутствует и длина свободного пробега фонона ограничена несколькими периодами решетки (часто радиусом первой координационной сферы). В этом случае ширина колебательных мод может достигать значений $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Ширина фононной моды, вызванной рассеянием на дефектах кристаллической решетки, не зависит от температуры.

Глава 9

АМПЛИТУДА И АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ

Физические величины, называемые амплитудой и ангармонизмом колебаний, тесно связаны между собой. В самом деле, теория колебаний, принятая в колебательной спектроскопии, основана на гармоническом приближении, в котором смещения атомов при колебании считаются достаточно малыми, чтобы пренебречь эффектами ангармонизма. Однако чисто гармонических процессов не существует, а степень ангармоничности как раз зависит от амплитуды колебаний. По этой причине мы рассмотрим оба понятия в одной главе.

9.1. АМПЛИТУДА КОЛЕБАНИЙ

Перепишем выражение (2.23) из гл. 2 для амплитуды колебаний:

$$q_{\max}(n) = \sqrt{\frac{2\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right)}{\mu\omega}}. \quad (9.1)$$

Среднеквадратичное отклонение

$$\delta q(n) = \sqrt{\frac{\hbar \left(n + \frac{1}{2}\right)}{\mu\omega}} = \frac{q_{\max}(n)}{\sqrt{2}}. \quad (9.2)$$

Если приведенную массу брать в атомных единицах массы, а частоту колебаний – в обратных сантиметрах, то среднеквадратичное отклонение, выраженное в ангстремах, есть

$$\delta q(n) = 5.8 \sqrt{\frac{n + \frac{1}{2}}{\mu\nu}} \text{ \AA}. \quad (9.3)$$

Оценим численное значение амплитуд колебаний двухатомных молекул, от легкой H_2 до тяжелой I_2 (табл. 9.1).

**Амплитуды колебаний нулевых и первых возбужденных состояний
некоторых молекул**

| Молекула | ν , см ⁻¹ | μ , а.е.м. | d , Å | $\delta q(0)$, Å | $\delta q(0)/d$, % | $\delta q(1)$, Å | $\delta q(1)/d$, % |
|-----------------|--------------------------|----------------|---------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| H ₂ | 4160 | 0.5 | 0.74 | 0.09 | 12.1 | 0.156 | 21 |
| O ₂ | 1555 | 8 | 1.208 | 0.037 | 3.1 | 0.064 | 5.3 |
| Cl ₂ | 556 | 17.7 | 1.988 | 0.041 | 2.1 | 0.072 | 3.6 |
| I ₂ | 180 | 63 | 2.666 | 0.038 | 1.4 | 0.067 | 2.5 |

Из таблицы видно, что порядок величины амплитуд колебаний – несколько процентов от длины связи, однако для легкого водорода она довольно значительна. Казалось бы, колебания тяжелых атомов (кислород, хлор, йод) можно считать почти гармоничными, а атомов водорода – нет. Однако это утверждение не бесспорно и нуждается в проверке. Длина связи определяется как расстояние между центрами атомов, в то время как потенциальная кривая взаимодействия между атомами определяется через взаимодействие их оболочек. Все внутренние электронные оболочки тяжелых элементов не участвуют во взаимодействии, но при этом значительно увеличивают расстояние между центрами. По этой причине вряд ли колебания всех атомов, тяжелых и легких, могут считаться пренебрежимо малыми, и ангармонические эффекты необходимо учитывать во всех случаях. Бесспорно, ангармоничность колебаний легких атомов с их высоким относительным изменением длин связи при колебаниях должна быть выше. Экспериментальное подтверждение данного предположения будет представлено в § 9.3.

9.2. АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ

Как уже упоминалось выше, гармонический потенциал, в котором потенциальная энергия пропорциональна q^2 (q – колебательная координата), является лишь приближением. Реальное взаимодействие всегда ангармонично. Несмотря на большое разнообразие межатомных и межмолекулярных взаимодействий (ковалентное, ионное, ван-дер-ваальсово и др.), потенциальные кривые, описывающие каждое из них, имеют общие для всех черты, а именно: при сближении атомов (молекул) силы отталкивания растут быстрее, а при растяжении связи возвращающие силы изменяются медленнее, чем в квадратичном потенциале. Эта особенность потенциала взаимодействия и является основой для возникновения наиболее распространенного и существенного по величине ангармонизма.

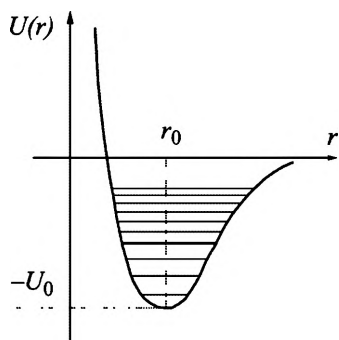


Рис. 9.1. Форма реального потенциала меж-
атомного взаимодействия

Расчет потенциала взаимодействия является сложной задачей в квантовой механике. Сложность определяется тем, что колебания молекул состоят из смещений как ядер, так и электронной составляющей. Учесть оба типа смещений одновременно в общем виде не

удается. Поэтому поступают следующим образом. Считают, что электронная система молекулы практически безынерционна и успевает отслеживать смещения ядер при колебании (адиабатическое приближение Борна – Оппенгеймера). Тогда энергия взаимодействия может быть рассчитана для различных фиксированных расстояний r между ядрами, и таким образом определяется форма потенциала взаимодействия в молекуле (рис. 9.1). Обычно ее записывают в виде

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + V(r), \quad (9.4)$$

где Z_1 , Z_2 и e – заряды ядер и электрона соответственно. Первый терм в правой части описывает отталкивание на коротких расстояниях, а второй – взаимодействие, близкое к ван-дер-ваальсовому, при растяжении связи.

Будем считать колебания малыми и разложим энергию взаимодействия $U(q)$ в ряд по малому параметру $q = (r - r_0)$:

$$U(q) = U(0) + \left(\frac{dU}{dq} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dq^2} \right)_0 q^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dq^3} \right)_0 q^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4U}{dq^4} \right)_0 q^4 + \dots \quad (9.5)$$

Подстрочный индекс «0» означает дифференцирование при $q = 0$. Энергия взаимодействия определяется с точностью до постоянной, поэтому положим $U(0) = 0$. Кроме того, поскольку $q = 0$ относится к точке равновесия, первая производная $(dU/dq)_0$ также равна 0. Выражение (9.5) можно переписать как

$$U(q) = aq^2 + bq^3 + cq^4, \quad (9.6)$$

где a , b и c – константы, a – всегда положительна. Первый терм в правой части относится к гармоническому закону, а два других,

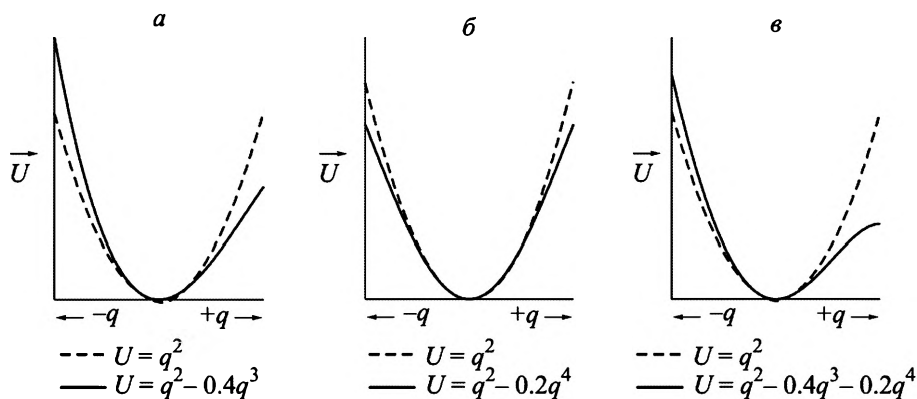


Рис. 9.2. Форма потенциала взаимодействия при учете ангармонических членов третьего (а), четвертого (б) и обоих порядков (в). Штриховая кривая – чисто гармонический потенциал

естественно, приводят к отклонению потенциала от гармонического, причем наличие кубического термина делает потенциал несимметричным, а термина в четвертой степени – круче или положе, в зависимости от знака c в (9.6) (рис. 9.2). В реальном потенциале взаимодействия силы отталкивания больше возвращающих сил, поэтому третья производная $\frac{1}{6}(d^3U/dq^3)_0 = b$ должна быть отрицательной.

Ангармонизм потенциала взаимодействия проявляется в колебательной спектроскопии несколькими очень сильными эффектами. Кратко рассмотрим их.

9.3. ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ВКЛАДЫ [1]

Наиболее сильным следствием кубического ангармонизма является тепловое расширение твердых тел. В самом деле, благодаря преобладанию сил отталкивания над возвращающими силами любое движение атомов (молекул) в решетке кристалла приводит к увеличению расстояния между ними, изменению параметров решетки и частот колебаний всех мод (перенормировке фононов). При возрастании тепловой заселенности колебательных состояний среднее смещение атомов $\langle x \rangle$ изменяется согласно [2] при больших T как

$$\langle x \rangle = \frac{3b}{4a^2} k_B T \quad (9.7)$$

(a и b – константы из выражения (9.6)), т.е. пропорционально температуре, что и приводит к тепловому расширению решетки кристалла.

В колебательных спектрах ангармонизм проявляется прежде всего в зависимости частоты колебания моды от температуры. Как правило, частоты кристаллических колебаний понижаются с возрастанием температуры благодаря как кубическому ангармонизму, так и ангармонизму четвертой степени.

Существует всего три типа колебаний атомов, вызывающих эффект перенормировки частоты данного фонона. Это 1) нулевые колебания; 2) «тепловая ванна», т.е. равновесные колебания решетки, и 3) сам рассматриваемый фонон, колебания атомов в котором увеличивают межатомные расстояния и подавляют частоту «самих себя».

Величина перенормировки $\Delta_{\text{anh}}(T) = \omega(T) - \Omega$, где Ω – частота гипотетического «голового» (гармонического) фонона, формируется, таким образом, из трех вкладов:

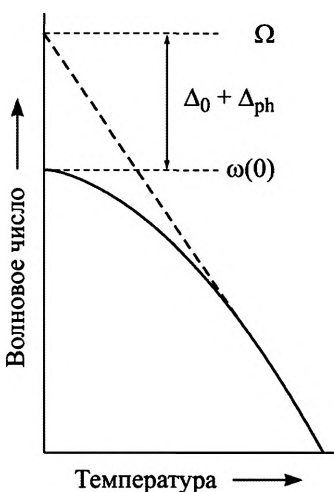
$$\Delta_{\text{anh}}(T) = \Delta_0 + \Delta_{\text{th}}(T) + \Delta_{\text{ph}}. \quad (9.8)$$

Здесь Δ_0 , $\Delta_{\text{th}}(T)$ и Δ_{ph} означают ангармонические вклады от нулевых колебаний, равновесных решеточных колебаний и самого фонона соответственно. При $T = 0$ К «тепловая ванна» исчезает и

$$\Delta_{\text{anh}}(0) = \Delta_0 + \Delta_{\text{ph}}. \quad (9.9)$$

На рис. 9.3 представлена типичная зависимость частоты колебания какой-либо моды от температуры.

При $T = 0$ К (условно) частота наблюдаемого фонона ниже частоты «голового» фонона благодаря ангармоническим вкладам (отрицательным, по определению) нулевых колебаний и самого фонона.



При возрастании температуры происходит возбуждение различных колебаний кристалла, и частота моды понижается в силу ангармонического вклада «тепловой ванны». Таким образом, наблюдаемая экс-

Рис. 9.3. Типичная зависимость частоты колебания фонона от температуры (сплошная кривая). Штриховой прямой показана экстраполяция высокотемпературного прямолинейного участка зависимости к $T = 0$ К для получения значения частоты гармонического фонона Ω

периментальная зависимость есть результат действия «тепловой ванны», и ангармонический ее вклад может быть определен точно для любой температуры как

$$\Delta_{th}(T) = \omega(T) - \omega(0). \quad (9.10)$$

Проблема, однако, заключается в следующем. «Тепловая ванна», одна для всего кристалла, непосредственным образом ответственна за такой макрокристаллический параметр, как тепловое расширение (и его коэффициенты). Колебательный же спектр многоатомного кристалла обычно содержит несколько различных колебаний (или даже десятков), и каждая мода характеризуется своей собственной нормальной координатой и зависимостью $\omega(T)$. С другой стороны, среди всех колебаний кристалла, составляющих «тепловую ванну», всегда найдутся такие, в которых смещения атомов если и оказывают, то очень слабое воздействие на нормальную координату рассматриваемой моды. Иначе говоря, функцией $\omega(T)$ управляют не все колебания «тепловой ванны», а только те из них, нормальная координата которых вызывает модуляцию длины связи, актуальной для моды ω . Определение этих специфических для данной моды колебаний и является основной целью настоящей главы.

В настоящее время температурная зависимость частоты колебания описывается выражением (9.11), предложенным Балканским и др. [3]:

$$\omega(T) = \omega_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^{x/2} - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^{x/3} - 1} + \frac{3}{(e^{x/3} - 1)^2} \right), \quad (9.11)$$

где $x = \hbar\omega/kT$, C и D – константы. Авторы [3] рассматривают процесс рассеяния как поглощение фотона $\hbar\omega_i$, испускание фотона $\hbar\omega_s$, возникновение оптического фонона Ω , который затем распадается благодаря ангармонизму на два фонона, три фонона и т.д. Именно по этой причине описание (9.11) ангармонического изменения частоты с температурой практически совпадает с описанием зависимости полуширины моды $\Gamma(T)$, предложенным ранее Клеменсом [4] (см. ниже выражение (9.20)). Но если моделирование $\Gamma(T)$ процессом распада фонона является вполне оправданным (ширина спектральной линии определяется временем жизни возбужденного состояния), то перенос этой схемы на зависимость $\omega(T)$ вызывает вопросы.

Скорость распада фонона ω на, например, два других $\omega/2$ пропорциональна заселенности колебаний $\omega/2$, поэтому выражение (9.11) можно рассматривать для описания ангармонического сме-

щения частоты, если предполагать, что такое смещение определяется только заселенностью фононов $\omega/2$ и $\omega/3$. Однако фононы с фиксированной частотой $\omega/2$ и $\omega/3$ могут с большой вероятностью приходиться на дисперсионные ветви акустических колебаний и соответствовать акустическим фононам с волновым вектором, далеким от высокосимметричных точек зоны Бриллюэна. Такие фононы характеризуются низкой плотностью состояний, а их колебательная координата может иметь малое (или не иметь вовсе) отношение к колебательной координате рассматриваемого фонона ω . Иначе говоря, общий и наиболее важный эффект ангармонизма на состояние кристалла, выражающийся в изменении параметров решетки с температурой и, как следствие, силовых постоянных всех связей, по сути, подменяется в (9.11) заселенностью только двух фононов $\omega/2$ (или трех фононов $\omega/3$), характеристики которых не устанавливаются. Формально выражение (9.11) может быть использовано для описания экспериментальной зависимости $\omega(T)$ благодаря наличию в нем подгоночных параметров, но оно имеет очень слабое отношения к реальному процессу изменения частоты колебания в твердом теле.

Обычно при расчете ангармонических поправок к уровням энергии осциллятора кубический член и член четвертого порядка из (9.6) рассматриваются как возмущения к гармоническому потенциалу (см., например, [5]). При этом оказывается, что поправка к энергии, вызванная кубическим членом, в первом порядке теории возмущений равна нулю и рассчитывается во втором порядке. Член же четвертой степени приводит к ненулевому значению поправки уже в первом порядке теории возмущений. По этой причине обе поправки оказываются сравнимыми по величине, и ангармоническое смещение энергии колебательных состояний $\Delta\epsilon_n$, характеризующихся колебательным квантовым числом n , пропорционально $(n + n^2)$ как для кубического ангармонизма, так и для ангармонизма четвертого порядка:

$$\Delta\epsilon_n^{(куб)} = a_3(30n^2 + 30n + 11), \quad (9.12)$$

$$\Delta\epsilon_n^{(четв)} = a_4(6n^2 + 6n + 6). \quad (9.13)$$

Отсюда, энергии состояний ангармонического осциллятора определяются следующим образом:

$$\epsilon_n = \hbar\omega_0(n + 1/2) + A(n^2 + n) + A_0, \quad (9.14)$$

где a_3 , a_4 , A и A_0 – константы. Нас, однако, интересуют не уровни энергии ангармонического осциллятора, а его частота колебаний, которую мы определим так же, как и для гармонического:

$$\hbar\omega = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \hbar\omega_0 + 2A(n+1). \quad (9.15)$$

Таким образом, мы получили очевидный результат, выражающийся в том, что сдвиг частоты колебаний от температуры зависит прежде всего от заселенности состояния n самого фонона ω . При конечной температуре обычно частично возбуждены несколько состояний с близкими значениями n , и необходимо вместо n использовать его среднее значение $\langle n(\omega, T) \rangle$, определяемое формулой Планка:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (9.16)$$

Отсюда, в первом приближении зависимость $\omega(T)$ может быть представлена как

$$\omega(T) = \omega(0) + c\langle n \rangle, \quad (9.17)$$

где c – константа, включающая как коэффициенты обоих типов ангармоничности из выражения (9.12)–(9.14), так и различные численные множители.

Как мы увидим ниже, выражение (9.17) окажется в некоторых случаях достаточным для описания температурной зависимости колебательной моды. Однако в общем случае необходимо учитывать еще и кристаллические моды ω_c , частоты которых меньше частоты рассматриваемого фонона ω , но их тепловое возбуждение также может сказаться на зависимости $\omega(T)$. Следовательно, в (9.17) необходимо добавить еще один член, и окончательное выражение для описания зависимости $\omega(T)$ должно выглядеть так:

$$\omega(T) = \omega(0) + c\langle n \rangle + c_c\langle n_c \rangle, \quad (9.18)$$

где $\langle n_c \rangle$ – заселенность фонона ω_c ($\omega_c < \omega$).

Применение выражения (9.18) для описания зависимости $\omega(T)$ и обоснование выбора дополнительных мод ω_c рассмотрим на различных примерах, относящихся к неорганическим и молекулярным кристаллам.

9.3.1. Неорганические кристаллы

На рис. 9.4 представлены экспериментальные значения частоты колебания кристалла кремния (мода F_{2g} в центре зоны Бриллюэна) в широком интервале температур, полученные в работе [3]. Описание экспериментальной температурной зависимости возбуждением одного лишь фонона $\omega = 524 \text{ см}^{-1}$ (синяя линия на

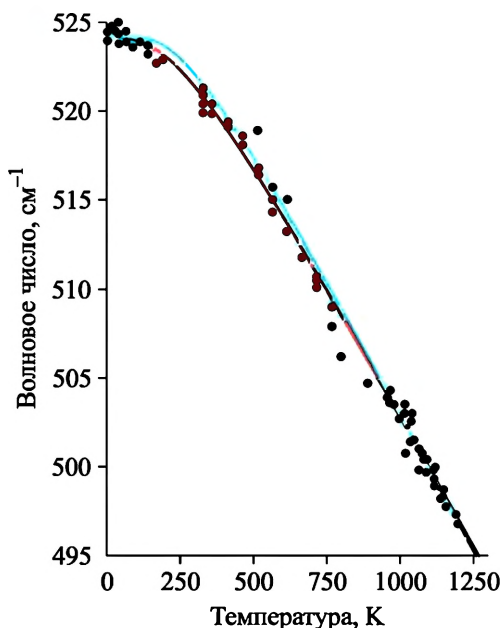


Рис. 9.4. Зависимость частоты колебания ω кристаллического кремния от температуры [3]. Синяя линия проведена по выражению (9.17), красная – по выражению (9.18) с учетом тепловой заселенности дополнительной моды 120 см^{-1}

рис. 9.4) уже дает очень хороший результат в области высоких температур*. Однако при низких температурах (от 0 К до ~ 500 К) наблюдается небольшое превышение расчетной кривой над экспериментальной. Следовательно, в этом интервале необходимо учесть возбуж-

дение колебательных мод $\omega_i < \omega$, корректирующих ангармонический сдвиг колебания ω . Изменение частоты колебания $\omega(T)$ таково, что в качестве дополнительных ω_i должны быть привлечены моды с частотами в области $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$. Это следует уже из того факта, что максимальное отклонение подгоночной кривой от экспериментальной зависимости наблюдается при температуре $T^* \sim 200\text{ К}$ (рис. 9.4), что, принимая во внимание соотношение $\hbar\omega_i \sim kT^*$, соответствует тепловому возбуждению фононов с $\omega_i \sim 140\text{ см}^{-1}$. Однако выбор численного значения фонона ω_i и его характеристики может быть сделан и с большей определенностью. На рис. 9.5 показаны хорошо известные дисперсионные ветви различных фононов в кремнии. Отсюда становится понятным, почему именно эти частоты являются определяющими для низкотемпературной части $\omega(T)$. Действительно, поперечные акустические фононы TA в высокосимметричных точках L_1 (110 см^{-1}), X_3 и R (150 см^{-1}) зоны Бриллюэна, с одной стороны, имеют высокую плотность состояний, а с другой – способны эффективно модулировать длину связи Si–Si (см. гл. 3).

* Высокие температуры, как следует из теории Балканского и др. [3], должны характеризоваться проявлением ангармонизма четвертого порядка. Однако из (9.12) и (9.13) видно, что величина смещения энергии колебательных состояний пропорциональна $(n + n^2)$ как для кубического ангармонизма, так и ангармонизма четвертого порядка, и определение индивидуального вклада каждого типа является практически невыполнимой задачей.

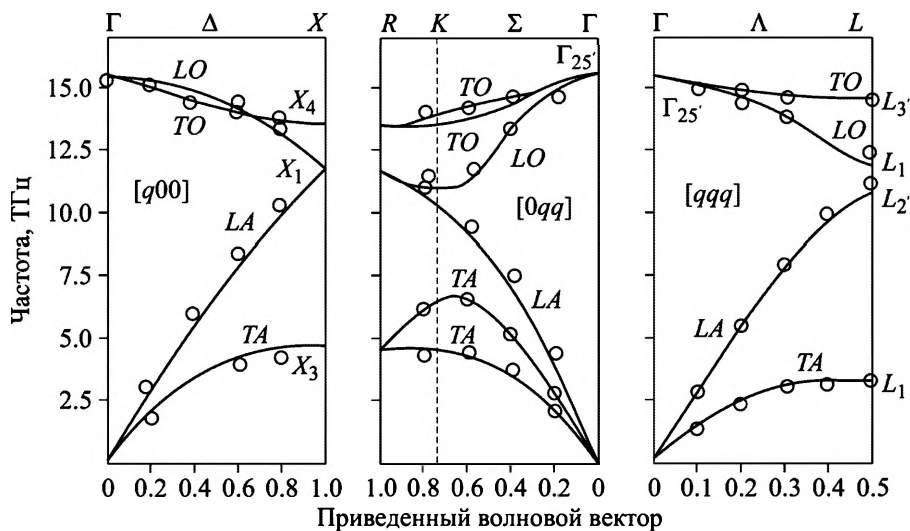


Рис. 9.5. Дисперсия фононов в кремнии

Характеристики продольных акустических LA -фононов уже значительно хуже с точки зрения их плотности состояний, а частоты колебаний в высокосимметричных точках составляют величину около 400 см^{-1} . Таким образом, выбор именно TA -фононов в точках L_1 , R , X_3 в качестве дополнительных мод, влияющих на изменение частоты ω от температуры, приобретает вполне разумное истолкование. При высоких температурах зависимость $\omega(T)$ определяется заселенностью фонона ω при учете только среднего значения $\langle n \rangle$. Подгоночная кривая на рис. 9.4 (красная) проведена по соотношению (9.18) при значениях $\omega_c = 120 \text{ см}^{-1}$ и $\omega(0) = 524 \text{ см}^{-1}$. Коэффициенты c и c_i равны 19.0 и 0.7 см^{-1} соответственно. Соотношение c и c_i показывает, что основной вклад в величину ангармонического сдвига частоты ω вносит температурное возбуждение самих фононов ω как колебаний, оказывающих максимальное воздействие на длину связи Si–Si.

Рассмотрим еще один хрестоматийный пример проявления ангармонизма в неорганических кристаллах – зависимость от температуры частоты колебаний КР-активной моды в алмазе. Структурно и химически (с точки зрения типа атом-атомного взаимодействия) алмаз очень близок кремнию, но частота ω в алмазе значительно выше, а температурный интервал измерения частоты – значительно шире. На рис. 9.6 представлены результаты измерений функции $\omega(T)$ в алмазе, полученные в работах [6, 7].

В алмазе, как и в кремнии, учет возбуждения лишь одного фонона $\omega = 1333 \text{ см}^{-1}$ (сплошная синяя линия на рисунке) недостаточен

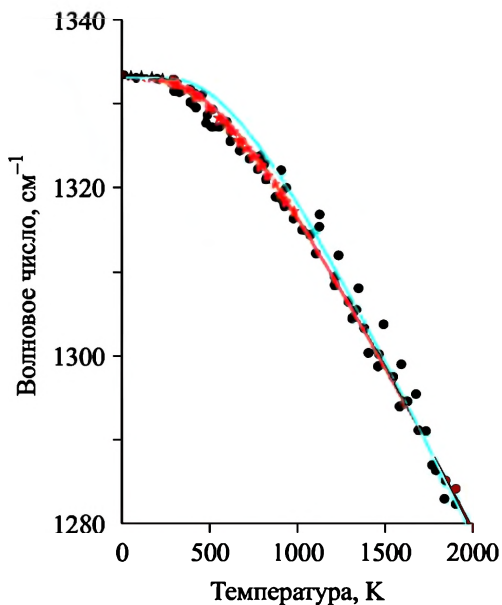


Рис. 9.6. Зависимость частоты колебания ω в алмазе; звездочки – [6], точки – [7]. Сплошные линии проведены по выражению (9.17) (синяя) и (9.18) (красная)

для описания низкотемпературной части экспериментальной кривой, поэтому необходимо подобрать дополнительные моды ω_j . В кристаллах алмаза имеется несколько дисперсионных ветвей, пригодных для их использования в выражении (9.18). Это TA -фононы в точке L (540 см^{-1}) и X (780 см^{-1}), LA -фонон в L (1050 см^{-1})

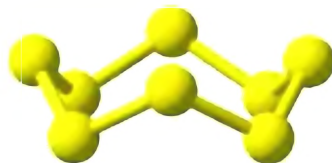
(см. рис. 3.6). Однако учет в качестве ω_j только $TA(L)$ -фононов с частотой 540 см^{-1} приводит к вполне удовлетворительному описанию экспериментальной функции $\omega(T)$. На рис. 9.6 красная сплошная кривая проведена по выражению (9.18) с параметрами: $\omega_j = 540 \text{ см}^{-1}$, $\omega = 1333 \text{ см}^{-1}$. Коэффициенты c и c_j равны 63 и 7 см^{-1} соответственно. Как и в предыдущем случае, возбуждение дополнительной моды участвует лишь малой долей в зависимости $\omega(T)$.

Таким образом, температурная зависимость частоты колебания одноатомных неорганических кристаллов кремния и алмаза вполне адекватно описывается простым и физически оправданным процессом температурного возбуждения колебательных состояний, модулирующих актуальную для рассматриваемого фонона колебательную координату. Это, прежде всего, сам рассматриваемый фонон ω , а также одно или несколько дополнительных состояний ω_j , относящихся, как правило, к акустическим фононам в одной из высокосимметричных точек зоны Бриллюэна. Последние должны характеризоваться высокой плотностью состояний и колебательной координатой, близкой к актуальной координате фонона ω .

9.3.2. Молекулярные кристаллы

Молекулярные кристаллы отличаются от большинства неорганических присутствием нескольких различных типов связей, т.е. слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых, слабых меж-

Рис. 9.7. Структура молекулы S_8 в кристалле α - S_8



молекулярных водородных и сильных внутримолекулярных ковалентных связей. По этой причине межмолекулярные кристаллические моды практически не оказывают воздействия на внутримолекулярные колебания и наоборот. Частоты внутримолекулярных колебаний обычно высоки, лежат в области $500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, а температура плавления большей части молекулярных кристаллов приходится на область $300\text{--}400\text{ К}$. Это означает, что при измерении колебательного спектра в интервале температур $5\text{--}300\text{ К}$ равновесная заселенность внутримолекулярных возбужденных колебательных состояний практически не изменяется и остается равной нулю. Поэтому изменение частоты колебания внутримолекулярной моды с температурой очень часто обуславливается не ее ангармонизмом, а химическими причинами, связанными с изменениями от температуры водородных связей и индуктивного распространения этого изменения на внутримолекулярные связи. По этой причине знак изменения частоты внутримолекулярной моды может быть как отрицательным, так и положительным.

Кристаллические межмолекулярные моды имеют, как правило, очень низкие частоты колебаний и хорошо вписываются в доступный для измерения интервал температур. Часто эти моды демонстрируют очень интересное поведение. В качестве примера рассмотрим спектр кристалла α - S_8 . Коронаобразные молекулы S_8 (рис. 9.7) образованы ковалентными S-S-связями, а взаимодействие между молекулами S_8 в кристалле чисто ван-дер-ваальсово, что и определяет низкую частоту межмолекулярных колебаний.

На рис. 9.8 приведен спектр кристаллических мод α - S_8 при 5 К , а на рис. 9.9 – зависимость от температуры одной из смешанных кристаллических мод 86 см^{-1} , включающих трансляции и либрации молекул S_8 .

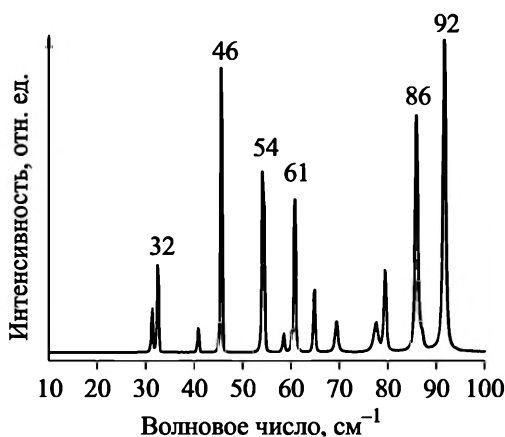


Рис. 9.8. Спектр кристаллических колебаний α - S_8 при 5 К

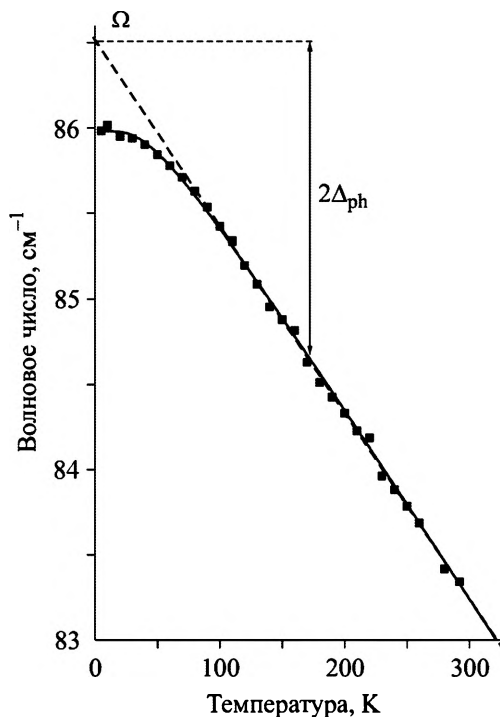


Рис. 9.9. Зависимость частоты межмолекулярного колебания в кристалле α -S₈ от температуры. Сплошная кривая проведена по выражению (9.17) при $\omega = 86 \text{ см}^{-1}$, $c = 1.4 \text{ см}^{-1}$

Представленная кривая зависимости $\omega(T)$ интересна тем, что она описывается равновесной заселенностью только одного колебания, т.е. самого фонона ω , без привлечения дополнительных мод ω_i , несмотря на то, что, кроме предполагаемых акустических мод, в спектре наблюдается достаточное число низколежащих оптических колебаний. Отсутствие необходимости

привлечения дополнительных колебательных состояний связано, возможно, с формой дисперсионных кривых акустических колебаний и малой плотностью тех состояний, которые эффективно модулируют актуальные для ω -координаты. И хотя представленная причина является чисто гипотетической и нуждается в обосновании, для модели ангармонизма колебательной моды, предложенной Балканским и др. [3], форма акустической ветви не имеет значения, и в любом случае взаимодействие с двумя фононами $\omega/2$ должно было обеспечить другой, более быстрый спад частоты данного колебания с температурой. Поэтому обнаруженный экспериментальный факт важен для нас тем, что он подтверждает справедливость принятого для описания зависимости $\omega(T)$ предположения (выражения (9.17), (9.18)), основанного на концепции заселенности колебаний и, прежде всего, самого рассматриваемого колебания.

Коэффициенты c и c_i в выражениях (9.17), (9.18) имеют очень простую интерпретацию. Численное значение этих коэффициентов указывает, на сколько изменяется частота моды при изменении колебательного квантового числа осциллятора на 1, т.е. от $\langle n \rangle = 0$ до $\langle n \rangle = 1$, от $\langle n \rangle = 1$ до $\langle n \rangle = 2$ и т.д. при соответствующих температурах. Другими словами, численные значения коэффици-

ентов s , s , равны величинам ангармонических вкладов в колебание ω при возбуждении фононов ω , ω . В описании температурной зависимости частоты моды по выражению (9.18) участвуют два (или даже больше) варьируемых параметра, s и s , поэтому существует некоторая неопределенность при их нахождении. Если же описание зависимости $\omega(T)$ какой-либо моды исчерпывается тепловой заселенностью одного лишь осциллятора ω , как это показано на рис. 9.9, то коэффициент ангармоничности s в этом случае является единственной варьируемой величиной в выражении (9.17) и определяется безальтернативно. Иначе говоря, предложенный здесь механизм описания температурной зависимости частоты колебаний позволяет строгое экспериментальное определение ангармонического вклада для большинства низкочастотных мод молекулярных кристаллов.

На рис. 9.9 штриховой прямой показана экстраполяция наклона зависимости $\omega(T)$ к нулю температуры. Эта экстраполяция дает значение частоты колебания «голового» фонона Ω , т.е. очищенного от всех трех ангармонических вкладов (см. выражение (9.8)). Разница между значениями Ω и частотой моды $\omega(0)$ в спектре при 0 К равна сумме $\Delta_{ph} + \Delta_0$. При возрастании температуры и, соответственно, заселенности данного колебательного состояния до значения $\langle n \rangle = 1$ частота фонона уменьшится на величину вклада Δ_{ph} самого фонона, но при этом исчезнут нулевые колебания, которые вносили ангармоническую поправку Δ_0 при $T = 0$ К. Таким образом, при температуре, соответствующей 100 % заселенности колебания ω , его частота будет отличаться от значения $\omega(0)$ на величину $\Delta_{ph} - \Delta_0$, а от значения Ω – на величину $2\Delta_{ph}$. Эта ситуация схематически показана на рис. 9.9. Температура, при которой заселенность состояния ω достигает 100 %, находится из соотношения (9.16). Определив из зависимости $\omega(T)$ все необходимые сведения, получим для моды 86 см^{-1} в кристалле $\alpha\text{-S}_8$ $\Delta_0 = 0.45 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{ph} = 0.95 \text{ см}^{-1}$.

Наконец, рассмотрим температурную зависимость моды трансляционных колебаний молекул воды в структуре льда I_h , обычного H_2O и дейтерированного D_2O . Этот случай важен тем, что он дает возможность выяснить степень ангармоничности $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородной связи в кристалле. Спектры обоих структур в области трансляционных колебаний молекул воды при 5 К показаны на рис. 9.10, а на рис. 9.11 приведена зависимость $\omega(T)$ для льда D_2O .

Для описания зависимости $\omega(T)$ в D_2O , представленной на рис. 9.11, помимо учета заселенности самой моды 225 см^{-1} , необходимо привлечение заселенности дополнительной моды ω , как

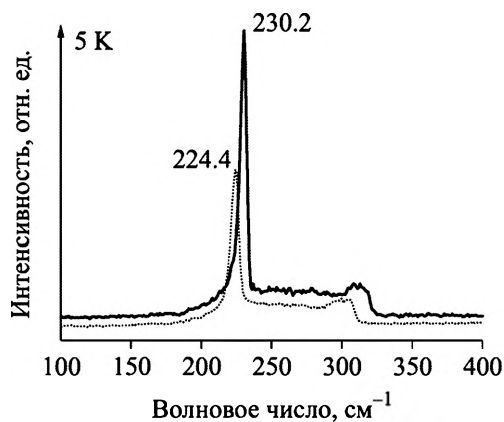


Рис. 9.10. Спектр льда H_2O (сплошная кривая) и D_2O (точечная кривая) при 5 К в области трансляционных кристаллических колебаний

это уже встречалось ранее в кристаллах кремния, алмаза. В кристалле D_2O (и H_2O) в качестве дополнительной служит мода $\omega_i = 120 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к акустическим колебаниям решетки льда.

Процедура оценки значений ангармонических вкладов нулевых колебаний Δ_0 и самого фона Δ_{ph} в сложных случаях, когда температурное изменение частоты определяется заселенностью двух или больше различных колебаний, уже менее определена по сравнению с простым примером, представленным на рис. 9.9 для кристалла $\alpha\text{-S}_8$. Однако определение частоты «голового» фона и суммы ангармонических вкладов Δ_0 и Δ_{ph} не представляет сложности. На рис. 9.12 приведены значения $\Delta_0 + \Delta_{\text{ph}}$ для колебаний связей различных типов, ван-дер-ваальсовой ($\alpha\text{-S}_8$), водородной $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (лед, бензойная кислота), ковалентной ($\alpha\text{-Sn}$, Ge , Si , C (алмаз)).

Экспериментальные зависимости частот колебаний от температуры, необходимые для подсчета ангармонических вкладов, для кристаллов $\alpha\text{-S}_8$, бензойной кислоты, H_2O и D_2O , получены в настоящей работе. Для кристаллов алмаза они приведены в работах [6, 7], кремния — в [3], германия — в [8], олова — в [9].

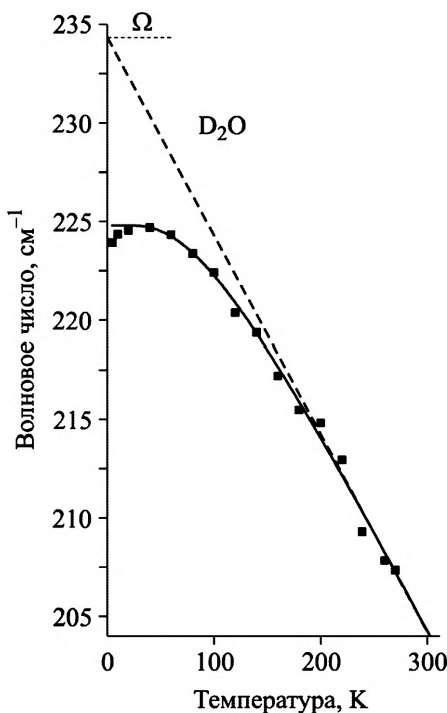


Рис. 9.11. Зависимость частоты трансляционных колебаний молекул D_2O в структуре льда D_2O (I_h). Сплошная кривая проведена по выражению (9.18) при $\omega = 224.8 \text{ см}^{-1}$, $\omega_i = 120 \text{ см}^{-1}$, $c = 20.0 \text{ см}^{-1}$, $c_i = 8 \text{ см}^{-1}$

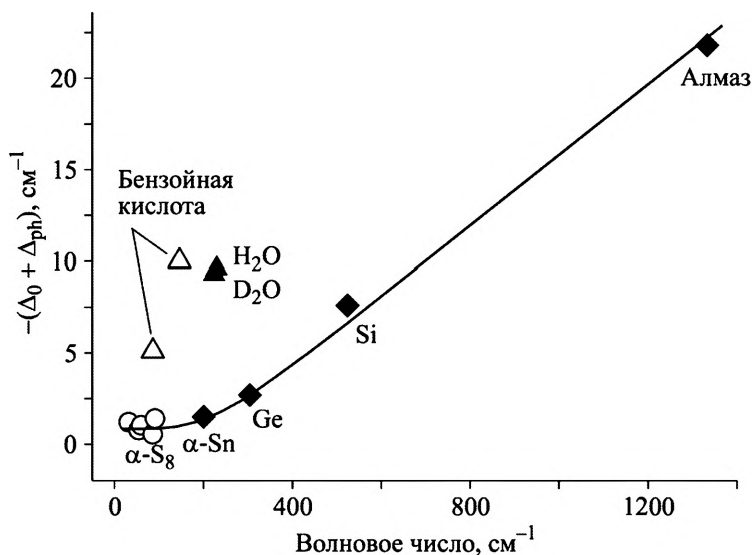


Рис. 9.12. Сумма $\Delta_0 + \Delta_{ph}$ ангармонических вкладов в колебаниях различных типов связей

Зависимость суммы ангармонических вкладов от типа связи, представленная на рис. 9.12, имеет две важные особенности. Первая касается роста ангармонических величин почти линейно с частотой колебания, начиная от $\omega \sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Этот неожиданный, на первый взгляд, результат имеет непосредственное отношение к расчету амплитуд колебаний (табл. 9.1): меньшие по массе атомы демонстрируют большие относительные изменения длины связи при колебаниях, и, следовательно, большие ангармонические вклады. Вторая особенность относится к заметному превышению ангармонических вкладов для колебаний водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (бензойная кислота, лед). Это свойство водородных связей является очень важным и может быть использовано для их диагностики, т.е. нахождения в спектре кристаллических колебаний тех мод, которые демонстрируют сильную зависимость от температуры и, таким образом, относятся к колебаниям водородносвязанных фрагментов молекул.

До сих пор не существовало сколько-нибудь надежных способов фиксации колебаний водородной связи в низкочастотных спектрах кристаллических колебаний. Дейтерозамещение могло бы быть таким способом, но, поскольку низкочастотный спектр состоит, как правило, из большого числа близкорасположенных мод в узком интервале $50\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ (см., например, рис. 9.8), то в изотопозамещенном кристалле все эти моды испытывают в боль-

шей или меньшей степени смещение по частоте, т.е. спектр как бы «перепутывается», и становится очень сложным определить, какая именно мода относится к колебанию водородной связи. Расчет спектра кристаллических колебаний также не обладает пока достаточной надежностью.

В работе [10] был предложен еще один метод оценки независимых величин ангармонических вкладов из зависимости $\omega(T)$. Качественно он дает очень близкие результаты тем, что были приведены выше, однако оценка ангармонического вклада нулевых колебаний в нем оказывается слишком завышенной.

9.4. АНГАРМОНИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

В гл. 2 было показано, что любое нормальное колебание молекулы конструируется из колебаний всех связей одновременно, но одних – в большей степени (возможно, значительно большей), других – в меньшей. Следовательно, благодаря кубическому ангармонизму возбуждение какой-либо колебательной моды приведет к изменению колебательных координат в молекуле, и это неизбежно скажется как на частоте самой этой моды, так и на частоте любой другой моды. В кристалле возбуждение, например, продольного фонона, спровоцирует не только изменение межатомных расстояний вдоль цепочки атомов, но также и в поперечном направлении (растяжение кристалла вдоль одного кристаллографического направления приводит, как правило, к сжатию вдоль другого, перпендикулярного направления, и наоборот). Другими словами, существует ангармоническая связь между различными колебательными модами в молекулах и кристаллах.

Кроме того, ангармонический потенциал межатомного взаимодействия, показанный на рис. 9.1, можно представить в виде суммы нескольких гармонических, но с разными коэффициентами

жесткости (силовыми константами) $f = \frac{d^2U}{dx^2}$. Следовательно, од-

ной и той же энергии может соответствовать сразу несколько теоретически различных колебательных состояний. Это явление служит причиной нарушения правил отбора в колебательном спектре, появлению в нем обертонов и составных тонов.

Ангармоническая связь между колебаниями обуславливает также конечную ширину спектральной полосы (гармонический осциллятор проявлялся бы в спектре как бесконечно узкая линия) и уширение моды с увеличением температуры. В самом деле, ши-

рина линии ΔE определяется временем жизни возбужденного состояния. В свою очередь, время жизни зависит от того, насколько быстро энергия возбужденного состояния диссипирует в среде в результате распада данного колебания на другие колебания меньшей энергии или излучения кванта света*. Скорость распада как раз и определяется ангармонической связью между всеми модами, участвующими в процессе распада, и заселенностью тех колебательных состояний, на которые распадается данный фонон. (Колебания подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна, в которой вероятность возникновения бозона пропорциональна числу бозонов в системе с той же энергией.) При этом первый фактор будет задавать ширину линии при каждой фиксированной температуре, а второй – зависимость ширины от температуры. Клеменс [4] и Балканский [3] получили очень простое и удобное выражение для описания температурной зависимости ширины линии в предположении распада возбужденного колебания ω на два других, ω_1 и ω_2 , меньшей энергии так, чтобы

$$\omega = \omega_1 + \omega_2. \quad (9.19)$$

В этом случае [3]:

$$\Gamma(T) = A \left(1 + \frac{2}{e^{x/2} - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^{x/3} - 1} + \frac{3}{(e^{x/3} - 1)^2} \right), \quad (9.20)$$

где $x = \hbar\omega/kT$. Здесь первый терм в правой части относится к распаду фонона на два других с одинаковой энергией $\omega/2$ (кубический ангармонизм с участием трех частиц), а второй – к распаду на три фонона $\omega/3$ (ангармонизм четвертой степени с участием четырех частиц). Следует, однако, иметь в виду, что предложенная схема распада фонона на два других является лишь допущением, достаточно очевидным лишь для оптических фононов в кристаллах, где всегда найдется пара одинаковых или разных по частоте акустических колебания, удовлетворяющих требованию (9.19). В молекулах или молекулярных кристаллах процесс диссипации энергии возбужденного внутримолекулярного колебания имеет, возможно, более сложную структуру, при которой необходимо учитывать равновесную заселенность всех колебательных состояний.

* Величина затухания осциллятора, определяемого излучением, имеет порядок 10^{-3} с^{-1} ($\Delta\tau \sim 10^3 \text{ с}$), что, согласно выражению (8.6), соответствует полуширинам линий $\sim 10^{-15} \text{ см}^{-1}$. Другими словами, потери энергии колебаний на излучение ничтожно малы и не определяют реально наблюдаемых полуширин колебательных линий.

Наряду с механической ангармоничностью, т.е. отклонением потенциальной энергии от квадратичного закона, существует еще электрооптическая ангармоничность. Последняя определяется нелинейной зависимостью дипольного момента и поляризуемости от колебательных координат. В результате оптической ангармоничности в разложении (1.6) оказываются заметными (отличными от

нуля) члены второго порядка типа $\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \xi_k^2} \right)_0 \xi_k^2$ и $\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \xi_k \partial \xi_l} \right)_0 \xi_k \xi_l$.

Оба типа ангармоничности приводят к нарушению правил отбора и появлению в спектре колебательных мод высших порядков.

Интенсивность колебательных мод в рамановских спектрах обычно на несколько порядков слабее, чем в спектрах ИК-поглощения. По этой причине обертоны и составные тоны очень часто наблюдаются в ИК-спектрах и значительно реже – в спектрах КР. Появление в раман-спектре линий второго порядка означает очень сильную ангармоничность соответствующих колебательных мод. В кристаллах сложных оксидов, к каковым относится большая часть минералов, сильной ангармоничностью обладают так называемые болтающиеся (*rattling*) моды. Эти моды возникают в том случае, когда какой-либо атом (ион) занимает слишком «свободное» положение в решетке. Примером такого иона может служить Mg^{2+} в решетке граната (пироп) (рис. 9.13).

Ион магния занимает в решетке октаэдрическое положение и имеет, соответственно, шесть контактов с ионами кислорода, четыре из которых являются нормальными, а оставшиеся два (в *транс-положении*) – слишком длинными. По этой причине частота колебания Mg^{2+} вдоль «нормальных» связей составляет величину около 300 см^{-1} , а вдоль длинных – 133 см^{-1} . Интуитивно ясно, что энергетический потенциал, соответствующий «длинным» контактам, должен быть существенно положе квадратичного вблизи равновесия и приближаться к квадратичному или даже становиться круче его при максимальных отклонениях иона (в поворотных точках), т.е. демонстрировать сильную ангармоничность. Поэтому в раман-спектре пироп (рис. 9.13) наряду с линией 133 см^{-1} наблюдается широкая полоса при $\sim 285 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебанию Mg^{2+} с удвоенной частотой [11]. Частота обертона оказывается даже несколько выше удвоенной частоты основного тона, поскольку состояние с квантовым числом $n = 2$ характеризуется большей амплитудой и смещается в область «крутого» потенциала. В этом случае потенциал взаимодействия начинает напоминать

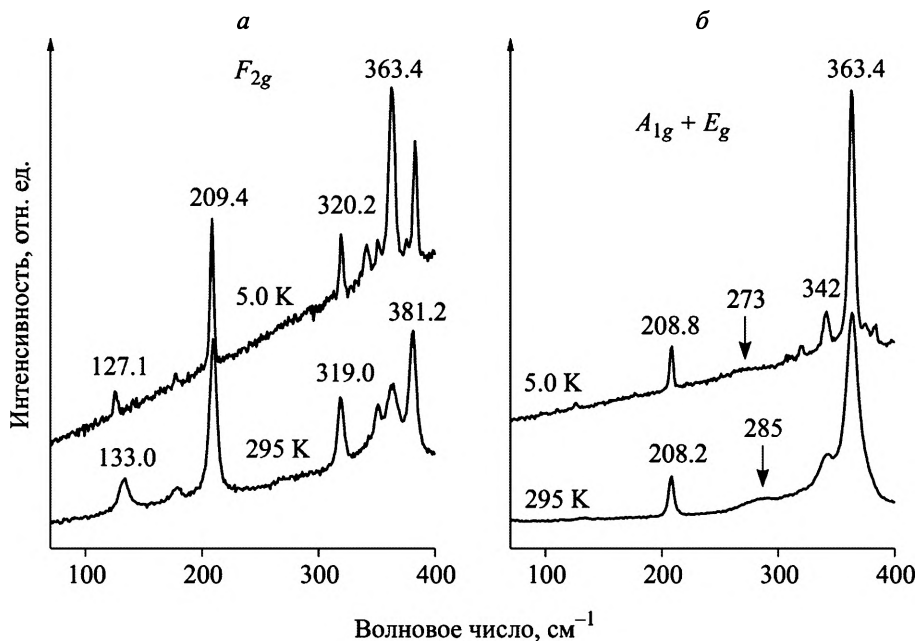


Рис. 9.13. Поляризованные спектры кристаллов пироба ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) при 5 и 295 К. Трижды вырожденная мода 133 см^{-1} в спектре F_{2g} колебаний (а) относится к трансляционным колебаниям иона Mg^{2+} вдоль длинной связи $\text{Mg}-\text{O}$ в решетке кристалла, а широкая полоса 285 см^{-1} в спектре $A_{1g} + E_g$ (б) – к обертоны этого колебания [11]

прямоугольную потенциальную яму, в которой уровни стационарных состояний расходятся при увеличении колебательного квантового числа. Другой пример сильной ангармоничности приводится в § 13.1.

9.5. ИЗОТОПОЗАМЕЩЕНИЕ

Еще одним проявления ангармонизма колебаний служат эффекты, возникающие при изотопозамещении. Обычно эксперимент с изотопозамещением проводят, преследуя одну из двух совершенно различных целей. В первом случае рассматриваются свойства изотопочистых составов, например, изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si . При изменении массы изотопа происходит изменение среднеквадратичной амплитуды колебаний, нулевых и возбужденных, пропорциональное $m^{-1/4}$ и, как следствие, изменение параметров решетки, ширины запрещенной зоны и многих других величин. Именно этот, структурно-энергетический аспект является целью исследований изотопочистых соединений.

В другом случае, гораздо более распространенном, проводят замещение одного из атомов сложного соединения, состоящего из различных элементов, на его изотоп с целью оценить степень участия замещаемого атома в том или ином нормальном колебании. Это процедура призвана сделать предлагаемое отнесение линий в спектре более достоверным. Как принято считать, эффект изотопозамещения состоит лишь в изменении приведенной массы, что, в предположении неизменности силовой постоянной, должно приводить к смещению частоты колебания на величину, пропорциональную $(\mu_0/\mu_i)^{1/2}$ (μ_0 и μ_i – приведенные массы нормального колебания с участием атома массой m_0 и с его изотопом m_i соответственно). Чем ближе экспериментальное смещение частоты колебания к предельному, равному $(m_0/m_i)^{1/2}$, тем больше участие замещаемого атома в данном колебании. Однако предположение о неизменности силовой постоянной при изотопозамещении может в некоторых случаях оказаться не совсем корректным, поскольку всегда с изменением массы атома меняются среднеквадратичные амплитуды его нулевых и возбужденных колебаний, а следовательно, и длины связей.

Среднеквадратичная амплитуда колебаний, нулевых и возбужденных, определяется соотношением (9.3). Для нулевых колебаний

$$\delta q_{\max}(0) = A \frac{1}{\sqrt{m\omega}} = A \frac{1}{\sqrt{m} \sqrt{f}} = A \frac{1}{\sqrt[4]{fm}}, \quad (9.21)$$

где A – константа.

В колебаниях связей X–H ($X = \text{C}, \text{N}, \text{O}$) смещается главным образом атом водорода, поэтому уменьшение амплитуды нулевых колебаний при дейтерозамещении пропорционально $2^{1/4} = 1.19$. Иначе говоря, благодаря уменьшению амплитуды нулевых колебаний длина связи также может уменьшиться при замещении водорода на дейтерий и оказать влияние на численное значение силовой постоянной f .

Этот эффект, однако, можно проверить. В ряде соединений, например, бензоле, метане, воде (в жидкой воде и во льду), результат дейтерирования на колебания X–H известен (табл. 9.2). В последних двух колонках таблицы приведены значения экспериментального и ожидаемого отношения частот колебаний $\nu_{\text{XH}}/\nu_{\text{XD}}$, полученного из отношения эффективных масс $(\mu_{\text{XD}}/\mu_{\text{XH}})^{1/2}$. В среднем наблюдается небольшое превышение расчетного отношения частот колебаний над экспериментальным, что может сви-

**Частоты полносимметричных валентных колебаний Х–Н (см⁻¹)
в обычных и дейтерозамещенных соединениях**

| Соединение | ν_{XH} | ν_{XD} | $\nu_{\text{XH}}/\nu_{\text{XD}}$ | $(\mu_{\text{XD}}/\mu_{\text{XH}})^{1/2}$ |
|---|-------------------|-------------------|-----------------------------------|---|
| C_6H_6 , C_6D_6 , A_{1g} [12] | 3061.9 | 2292.3 | 1.336 | 1.363 |
| CH_4 , CD_4 (газ), A_1 [13] | 2916 | 2108 | 1.383 | 1.363 |
| OH^- , OD^- (в полости кристалла апатита) [14] | 3570 | 2634 | 1.355 | 1.374 |
| H_2O , D_2O (пар), ν_1 [15] | 3656.65 | 2671.46 | 1.369 | 1.374 |
| H_2O , D_2O (лед VIII), ν_1 , A_{1g} [16] | 3295 | 2407 | 1.369 | 1.374 |
| H_2O , D_2O (лед I_h), 5 K | 3081.2 | 2283.8 | 1.349 | 1.374 |

детельствовать о слабом увеличении силовой постоянной связи Х–Н при дейтерировании, однако этот эффект довольно незначителен.

Действие изменения амплитуды колебания на величину сдвига частоты колебания при дейтерозамещении становится, однако, очень заметным для сильных водородных связей $\text{OH}\cdots\text{O}$. Этот эффект рассмотрен в гл. 11.

В молекулярных кристаллах органических соединений, например, кристаллах аминокислот, структура образуется несколькими водородными связями на каждую молекулу. Часто для того, чтобы выяснить роль той или иной водородной связи в колебательном спектре, проводится полное или селективное замещение атомов водорода на дейтерий, т.е. замещение только определенных позиций водорода в структуре. При этом водородные связи с замещенными позициями укорачиваются, что может сказаться на упаковке молекул в кристалле в целом. Но, кроме водородных связей, в этих же кристаллах реализуются, как правило, многочисленные контакты либо ван-дер-ваальсова типа, либо контакты со слабыми направленными связями $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ благодаря наличию в молекулах CH -, CH_2 -, CH_3 -групп.

Следовательно, укорочение водородных связей при дейтерозамещении и уменьшение расстояния между молекулами может вызвать различные структурные переходы, как то конформационные повороты CH_2 -, CH_3 -групп, изменение торсионных углов (повороты одной части молекулы относительно другой), жесткие повороты молекул относительно друг друга. В результате этих структурных превращений колебательный спектр должен измениться, произойдет смещение частот колебательных мод по структурным

причинам, интенсивности некоторых полос могут вырасти, или, наоборот, ослабиться и т.д. Именно эти, косвенные результаты дейтерозамещения могут быть неправильно интерпретированы при анализе колебательных спектров. Проверить данное предположение, однако, довольно сложно, поскольку для этого при дейтерировании необходим прецизионный контроль не только колебательного спектра, но и структуры кристалла, что делается достаточно редко.

9.6. НУЛЕВЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Термин «нулевые колебания», используемый в отечественной литературе, не совсем точен, поскольку это не колебания в классическом понимании, а некоторые смещения частицы в пределах фазового пространства $(2\pi\hbar)^3$, которым нельзя придать определенную траекторию. По этой причине нулевые колебания характеризуются энергией, но не частотой. Употребляемый в иностранной литературе термин «zero-point quantum motions» более точно отражает суть явления.

Нулевые колебания в кристаллах, относящихся к реальным квантовым системам, лежат в основе многих явлений, наблюдаемых при низкой температуре. Например, ими обусловлено существование при низкой температуре межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия в молекулярных кристаллах, в том числе в кристаллах благородных газов. В последнем случае только нулевые колебания приводят к возникновению дипольных моментов и, следовательно, ван-дер-ваальсова взаимодействия при $T \sim 0$ К.

Нулевой колебательный уровень – это стационарное состояние молекулы (кристалла), так же как и возбужденные колебательные состояния. Иначе говоря, если в осцилляторе (любом из колебательных состояний молекулы или одном из большого числа одинаковых осцилляторов кристалла) возбуждается колебание, то нулевые колебания в данном осцилляторе прекращаются. Это не означает, однако, что нулевые колебания существуют только при $T = 0$ К. Например, валентные колебания C–H, N–H, O–H, частота которых выше 3000 см^{-1} , при комнатной температуре не возбуждены, и для этого типа смещений нулевые колебания остаются и при $T = 300$ К. Точно так же обстоит дело в алмазе, где частота кристаллических колебаний (1332 см^{-1} в центре зоны Бриллюэна) не возбуждена при $T = 300$ К. Для этого типа колебаний комнатная температура является такой же низкой, как для других кристаллов температура жидкого гелия.

В кристаллах нулевые колебания, прекращающиеся по мере заселения возбужденных состояний, следуют фактору Дебая – Валлера, т.е. оказываются пропорциональными $\exp(-2W)$, где

$$2W = \frac{K^2}{2NM} \sum_q \omega_q^{-1} (2\langle n_q \rangle + 1). \quad (9.22)$$

Фактор Дебая – Валлера является мерой влияния теплового движения на нарушение периодичности решетки и был впервые использован в теории дифракции рентгеновских лучей [17]. Обозначения, входящие в (9.22), относятся к этой теории.

Как уже упоминалось выше (§ 9.3), нулевые колебания дают вклад в ангармонизм, и этот вклад может быть оценен из температурной зависимости частоты колебательной моды. Это одно из проявлений нулевых колебаний в спектрах. Еще одно можно видеть в спектрах изотопочистых составов, например Si, или C (алмаз) и др.

Как видно из выражения (9.21), среднеквадратичная амплитуда колебаний, нулевых и возбужденных, пропорциональна $m^{-1/4}$. Для изотопочистых составов, в которых силовая постоянная остается неизменной, это приводит к различиям в параметрах ячейки кристаллов изотопов и, следовательно, в ширине их запрещенной зоны и колебательных спектрах. Принято считать, что нулевые колебания вносят реальные поправки в колебательный спектр при температурах ниже температуры Дебая кристалла. Измерение температурной зависимости спектров изотопов одного и того же элемента позволит определить температурную область, в которой нулевые колебания вносят эффективный вклад в колебательный спектр, т.е. частоты и полуширины колебательных мод, и сравнить ее с рассчитанной (или оцененной) температурой Дебая. Кроме того, амплитуды колебаний, различные для разных изотопов, определяют степень их ангармоничности. Последняя может быть оценена также из температурной зависимости положения максимума и полуширины колебательной моды.

Рассмотрим влияние изотопного состава на примере колебательного спектра кристаллической серы α -S₈ [18]. Это соединение относится к молекулярным кристаллам, в которых молекулы S₈ (см. рис. 9.7) связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Следовательно, температурные зависимости раман-спектров α -S₈ позволят оценить изотопные эффекты как для слабых кристаллических (ван-дер-ваальсовых), так и для сильных внутримолекулярных (ковалентных) взаимодействий. Кроме того,

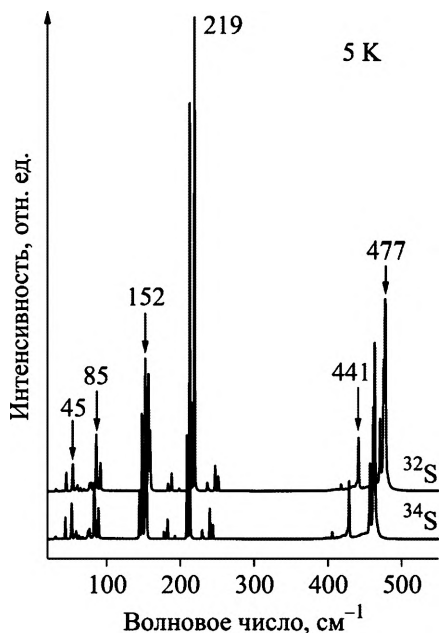


Рис. 9.14. Раман-спектры порошков α - $^{32}\text{S}_8$ и α - $^{34}\text{S}_8$ при 5 K

появляется возможность рассматривать изотопические эффекты на колебания различных типов, внутри- и межмолекулярных, деформационных и валентных. Наконец, крайне интересно выявить роль нулевых колебаний в спектре и их относительную значимость для колебаний различной частоты и типа.

Раман-спектр α - S_8 (рис. 9.14) состоит из трех областей, разделенных значительными частотными интервалами. Эти области, 30–100, 140–260 и 400–500 см^{-1} ,

вполне естественно отнести к внешним (кристаллическим), деформационным и валентным колебаниям молекулы S_8 соответственно.

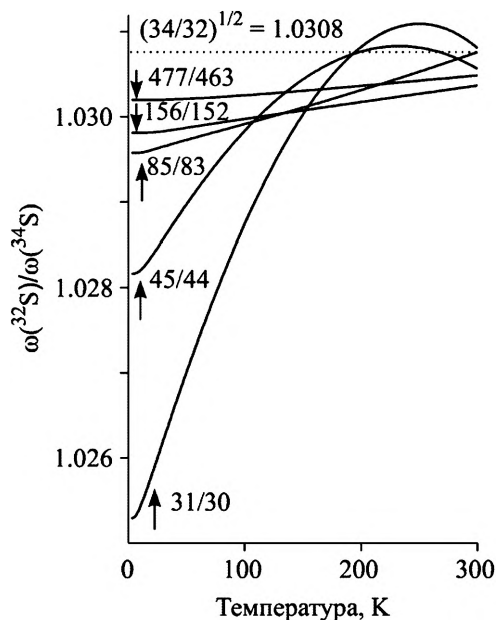
Поскольку молекула S_8 представляет собой «корону» с пустым центром (см. рис. 9.7), то либрационные и трансляционные моды должны иметь сравнимые частоты, так как в обоих типах смещений принимают участие все восемь атомов серы. По этой причине область 30–100 см^{-1} (см. рис. 9.8) относится, скорее всего, к смешанным либрационно-трансляционным модам. Типичная температурная зависимость частоты колебания одной из решеточных мод показана на рис. 9.9.

На рис. 9.15 приведены отношения подгоночных функций, построенных для описания экспериментальных температурных зависимостей частот колебаний различных мод (сплошная кривая на рис. 9.9) для двух крайних по массе изотопных составов, т.е. ^{32}S и ^{34}S . Штриховой прямой обозначено ожидаемое отношение частот колебаний $\omega(^{32}\text{S})/\omega(^{34}\text{S}) = (34/32)^{1/2} = 1.0308$.

Отклонение экспериментального отношения от теоретического есть прямое следствие доминирования при низких температурах нулевых колебаний, амплитуда которых пропорциональна $m^{-1/4}$. (Под низкими температурами подразумеваются такие, при которых равновесная заселенность данного колебания близка к нулю.)

Можно видеть, что все представленные зависимости стремятся (в пределах ошибки эксперимента и подгонки) к ожидаемому

Рис. 9.15. Отношение температурных зависимостей частот колебаний для нескольких пар колебательных мод изотопно-чистых составов ^{32}S и ^{34}S . Например, кривая, отмеченная символом «31/30», означает отношение зависимости $\omega(T)$ моды 31 см^{-1} в кристалле изотопа ^{32}S к зависимости $\omega(T)$ соответствующей моды 30 см^{-1} в кристалле изотопа ^{34}S



отношению частот, но низкочастотные моды достигают этого значения гораздо раньше (по температуре), чем высокочастотные. Это как раз и связано с тем, что чем выше равновесная заселенность колебательного состояния и, соответственно, среднеквадратичная амплитуда возбужденных колебаний, тем меньшую долю в них составляют нулевые колебания. Возбужденные состояния мод 30 и 45 см^{-1} уже полностью заселены при комнатной температуре, нулевые колебания для них прекращаются, и отношение частот колебаний изотопов становится равным ожидаемой величине. Для мод $156, 477\text{ см}^{-1}$ это условие при $T = 300\text{ К}$ еще не достигается. В высокотемпературном пределе амплитуда колебаний каждого из изотопов становится пропорциональной T (см. (9.7)).

Таким образом, и амплитуда, и ангармоничность колебаний проявляются в колебательных спектрах в виде многочисленных тонких эффектов, учет и правильная интерпретация которых делает наше знание о соединении более многообразным.

Глава 10

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАМАНОВСКОМ РАССЕЯНИИ

Процесс неупругого рассеяния света, описанный в гл. 1, называется *спонтанным рамановским рассеянием*. В нем мы предполагали, что внешнее электромагнитное поле E мало и индуцированная поляризация системы P линейно зависит от внешнего поля $P = \alpha(q)E$, где поляризуемость $\alpha(q)$ не зависит от поля E , но зависит от колебательной координаты (см. выражение (1.3)). Но поляризуемость системы определяется реакцией ее электронной оболочки на внешнее поле. Очевидно, что эта реакция не может оставаться постоянной для любой величины внешнего поля, точно так же как силовая постоянная связи не остается постоянной при больших отклонениях от равновесия. По этой причине для описания индуцированной поляризации при возрастающей интенсивности падающего излучения можно использовать разложение в ряд:

$$P = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{6}\gamma E^3 + \dots \quad (10.1)$$

В системах с центром инверсии при изменении направления внешнего поля направление вектора P также должно измениться, в силу чего коэффициент β тождественно равен нулю. Наличие нелинейных членов в выражении (10.1) для поляризации системы приводит к целому ряду сложных физических явлений в комбинационном рассеянии, которые мы рассмотрим кратко, с тем чтобы только дать представление о сути происходящих процессов. В детальном описании нелинейных процессов нет необходимости, поскольку все они сложны экспериментально, требуют нестандартной (и дорогостоящей) техники и в обычной прикладной спектроскопии не используются.

Численное значение коэффициентов поляризуемости очень быстро убывает в ряду α , β , γ (примерно в 10^{10} раз в каждом последующем члене), поэтому появление нелинейных эффектов обычно начинается при достаточно больших мощностях падающего излучения, когда поле E превышает 10^9 В/м.

10.1. ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ (ВКР)

Для определенности будем рассматривать процесс рассеяния в газовой среде, состоящей из тетраэдрических молекул типа XY_4 . Наведенная поляризация молекулы приводит к ее взаимодействию с внешним электромагнитным полем, энергия этого взаимодействия W определяется выражением:

$$W = -\mathbf{P}\mathbf{E} = -\alpha(q)\mathbf{E}^2. \quad (10.2)$$

Следовательно, если $\partial\alpha/\partial q \neq 0$ (а это справедливо в большинстве случаев при смещении атомов в молекуле), в поле падающей волны возникает сила

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial W}{\partial \mathbf{q}} = \frac{\partial \alpha}{\partial q} \mathbf{E}^2, \quad (10.3)$$

действующая на колебание молекулы. Скалярное произведение $\mathbf{P}\mathbf{E}$ в (10.2) максимально для коллинеарных векторов, поэтому возникающая сила \mathbf{F} максимальна для смещений атомов в молекуле, не изменяющих направление вектора \mathbf{P} по отношению к направлению поля в падающей волне.

В невозбужденном состоянии молекула совершает нулевые колебания. Из хаотических движений атомов, представляющих нулевые колебания (см. гл. 2), те смещения, при которых наведенная поляризация \mathbf{P} остается параллельной направлению внешнего поля, начинают усиливаться под действием силы \mathbf{F} . В случае сильных полей эта сила становится достаточной для того, чтобы инициировать нормальное колебание в молекуле. Из четырех нормальных колебаний молекулы XY_4 только полносимметричное колебание ν_1 (см. прил. И) наилучшим образом удовлетворяет условию максимальности силы \mathbf{F} . Таким образом, если падающая световая волна обладает достаточной интенсивностью, в системе начинают возникать инициированные внешним полем колебания ν_1 и создается инверсная заселенность этих колебаний. Но, создавая инверсную заселенность, падающая волна теряет энергию и трансформируется в волну с энергией $\hbar\omega_i - \hbar\omega$, где ω_i — частота падающей волны, а ω — частота колебания молекулы. Эта последняя волна реализуется в виде рассеянного излучения. Однако, в отличие от спонтанного рассеяния, в котором каждый рассеивающий центр имеет неопределенную фазу колебания, в результате чего рассеяние некогерентно и равновероятно во всех направлениях*, в данном случае

* Рассеяние на полносимметричном колебании происходит в плоскости, перпендикулярной направлению поляризации падающего света, и представляется в форме тороида (по закону $\cos^2\theta$).

рассеянное излучение одного возбужденного центра стимулирует рассеяние другого возбужденного центра (см. замечание к природе стохастического рассеяния в гл. 1).

Таким образом, состояние рассеянного вторым центром фотона задается состоянием фотона, рассеянного первым центром. Это означает, что излучение любого центра рассеяния находится в фазе с уже имеющимся рассеянным светом, что создает необходимое условие для возникновения когерентно рассеянного света. Иными словами, степень когерентности при вынужденном рассеянии света во много раз выше степени когерентности спонтанно рассеянного света. Результатом данного процесса является интерференция излучения от всех рассеивающих центров и появление пучка рассеянного света высокой интенсивности в направлении падающей волны, при этом сама падающая волна затухает.

Амплитуда колебаний, возникающих под действием падающей волны, пропорциональна E^2 (10.3). Следовательно, индуцированная поляризация молекулы (через которую выражается и диэлектрическая восприимчивость всей среды (см. гл. 1)) может быть записана на основании (10.1) как

$$P = P_{\text{лин}} + P_{\text{нелин}} = \alpha E + \gamma E^3, \quad (10.4)$$

где γ – кубическая нелинейная поляризуемость. Последнее выражение является обоснованием для отнесения процесса ВКР к нелинейным эффектам. Сам процесс ВКР начинается по достижению интенсивностью падающей волны некоторого порогового значения и затем экспоненциально усиливается по мере распространения через среду [1, 2].

10.2. ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ (HYPER RAMAN, HR)

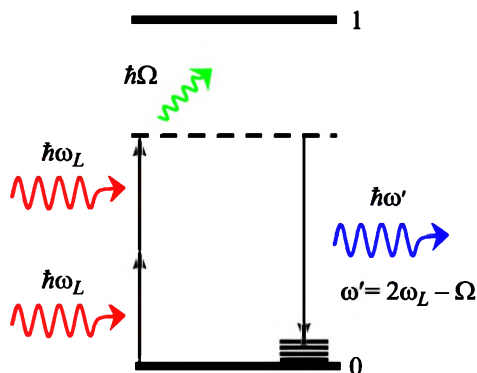
В выражении (10.1) второй член пропорционален

$$E^2 = E_0^2 \cos^2(\omega_f t) = E_0^2 [\cos(2\omega_f t) + 1]/2.$$

При отличной от нуля гиперполяризуемости β (в нецентросимметричных кристаллах) выражение (10.1) приводит к появлению двух эффектов: генерации второй гармоники (благодаря аргументу 2ω) и гиперкомбинационному рассеянию. Процесс генерации второй гармоники не содержит колебательного спектра кристалла, и мы на нем не останавливаемся. Вопрос же о гиперкомбинационном рассеянии рассмотрим подробнее.

Если на образец падает монохроматическое излучение достаточно большой интенсивности, то может иметь место поглощение двух фотонов в одном акте; при этом наблюдается рассеяние с ча-

Рис. 10.1. Схема возникновения гиперкомбинационного рассеяния



стотой $2\omega_L \pm \Omega_{jk}$ (рис. 10.1). Данный процесс называется *гиперкомбинационным рассеянием*. Вероятность одновременного поглощения двух фотонов мала, поэтому интенсивность гипер-КР также мала, но часто усиливается

за счет резонанса (т.е. при приближении энергии $2\omega_L$ к разрешенному электронному переходу). Интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату интенсивности падающего излучения и, следовательно, данный процесс относится к нелинейным. Однако наибольший интерес к гипер-КР вызывает то обстоятельство, что данный процесс является трехволновым (два падающих фотона и один рассеянный), в результате чего тензор гипер-КР β является тензором третьего ранга, поскольку определяется тремя индексами, i, j, k , относящимися к направлению векторов поляризации фотонов в декартовых координатах. Если тензор спонтанного КР α содержит 9 компонент, из которых 6 являются независимыми, то тензор β состоит из 27 компонент, из которых 10 (максимально) являются независимыми. При этом в гипер-КР могут наблюдаться некоторые «молчание» (ненаблюдаемые в спонтанном КР) моды. Наконец, поскольку спектр гипер-КР наблюдается в области удвоенных частот $2\omega_L$, т.е. вдали от частоты линии возбуждения ω_L , то без труда могут регистрироваться моды низкочастотных колебаний, расположенные в спонтанном КР слишком близко к линии рэлеевского рассеяния.

10.3. КОГЕРЕНТНОЕ АНТИСТОКСОВО РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ (CARS)

В среде, где распространяются два когерентных пучка света, ω_{01} и ω_{02} , с $\omega_{01} > \omega_{02}$, могут наблюдаться процессы четырехволнового смешения (в отличие от трехволнового смешения, описанного в предыдущем пункте).

Для этого необходимо, чтобы последний терм в выражении (10.1), содержащий γ , был отличен от нуля. В этом случае наряду с генерацией третьей гармоники становятся возможными два очень интересных процесса: когерентное антистоксово (CARS) и коге-

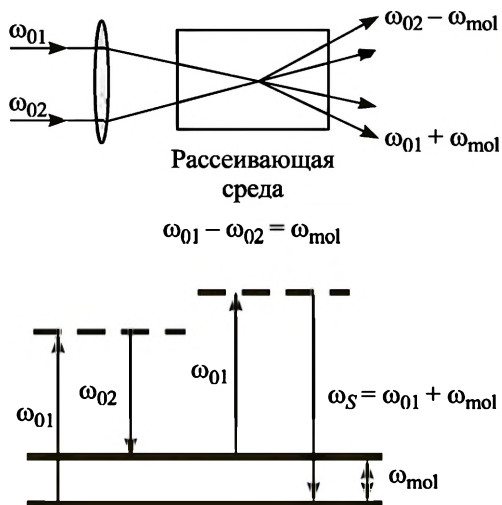


Рис. 10.2. Схема CARS

рентное стоксово (CSRS) рамановское рассеяние. Если частота ω_{01} поддерживается постоянной, а ω_{02} варьируется, то при $\omega_{01} - \omega_{02} = \omega_{mol}$, где ω_{mol} — одна из частот колебаний молекулы или кристалла, наблюдаемая в спонтанном КР, интенсивность рассеянного света резко возрастает.

Процесс CARS изображен на рис. 10.2. На первой

стадии фотон $\hbar\omega_{01}$ возбуждает электрон в виртуальное состояние. Затем квант света $\hbar\omega_{02}$ стимулирует переход электрона на колебательный уровень ω_{mol} . На третьей стадии квант $\hbar\omega_{01}$ снова возбуждает электрон в виртуальное состояние, после чего электрон возвращается в первоначальное состояние с излучением кванта света с энергией $\hbar\omega_s = \hbar\omega_{01} + \omega_{mol}$. Очевидно, что, меняя ω_{02} так, чтобы охватывалась вся область различных колебательных состояний ω_{mol} , можно получить спектр CARS. Очевидно также, что сами колебательные состояния не принимают участие в процессе, т.е. не появляются и не исчезают в конце акта CARS. Такой процесс называется параметрическим и требует фазовой синхронизации. Она показана на рис. 10.3, где волновые векторы падающего света k_{01} и k_{02} фиксированы по направлению, следовательно, фиксировано и направление волнового вектора рассеянного излучения k_s . По этой причине CARS вырабатывает пучок остро направленного рассеянного излучения с малым расхождением. Правила отбора для CARS такие же, как и для спонтанного КР, поэтому все моды, активные в КР, активны также и в CARS. Интенсивность рассеянного света в

CARS пропорциональна квадрату числа рассеивающих молекул и квадрату мощности падающего излучения ω_{01} и ω_{02} , т.е. процесс CARS является существенно нелинейным.

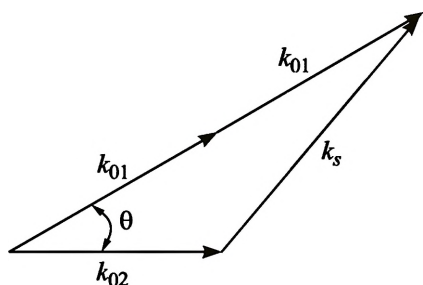


Рис. 10.3. Геометрия CARS

10.4. ПОВЕРХНОСТНО-УСИЛЕННОЕ РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ (SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING, SERS)

При обволакивании молекулами маленьких частиц металла, чаще всего золота или серебра, интенсивность рамановского рассеяния может возрасти в 10^{10} – 10^{14} раз, так что становится возможной регистрация спектра одиночной молекулы. Причины возникновения этого гигантского эффекта до конца не ясны (во всяком случае, на момент написания данного текста), однако обычно рассматриваются две версии: электромагнитная и поляризационная.

В первой из них падающая электромагнитная волна E попадает в резонанс с плазменными колебаниями электронного газа металлической частицы, возбуждая в ней дипольные колебания, которые, излучая, усиливают падающую волну (часто рассматриваются поверхностные плазмоны). Величина этого эффекта пропорциональна E^2 . Возникающее усиленное поле вызывает рамановское рассеяние на колебаниях находящейся на поверхности частицы молекулы, при этом рассеянное излучение также находится в частотном резонансе с плазменными колебаниями металлической частицы и усиливаются по тому же механизму, что и для падающей волны. Величина последнего эффекта также пропорциональна E^2 . Суммарное усиление пропорционально E^4 .

Чем выше частота колебательной моды, тем дальше рассеянное излучение отстроено от падающего по частоте, тем слабее эффект усиления, поскольку обе частоты не могут одновременно быть в точном резонансе с плазменными колебаниями. Плазменная частота частиц Au и Ag лежит в синей области, но адсорбированные на поверхности молекулы сдвигают ее в зелено-желтую область, «подтягивая» под частоту чаще всего используемых линий генерации Ag^+ ионного лазера. Если металлические частицы слишком малы по размеру и состоят, например, из нескольких атомов, то электронный газ в них не образуется и эффект SERS не наблюдается. Если частицы слишком велики, то эффект также ослабевает, так как в больших частицах дипольное излучение электронного газа малó. Кроме того, SERS сильно зависит от формы металлических частиц и их взаимного расположения на поверхности подложки.

Поляризационный механизм SERS рассматривает химическую связь адсорбированной молекулы с поверхностью металла, осуществляемую преимущественно через неподеленную электрон-

ную пару молекулы. При этом предполагается перенос заряда между молекулой и металлом. Химическая теория не способна, однако, самостоятельно объяснить гигантскую величину SERS и обычно рассматривается в паре с электромагнитной.

10.5. РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ (RESONANCE RAMAN, RR)

Если энергия падающего излучения приближается к энергии электронного перехода (см. рис. 1.1–1.3), то вероятность возбуждения электрона резко возрастает, также резко возрастает и вероятность рассеяния фона (см. выражение (1.33) и последующие в гл. 1). При этом наблюдается так называемое *резонансное рамановское рассеяние*, или «горячая» люминесценция. Резонансное рассеяние особенно интересно тем, что в этом процессе участвуют не все колебательные моды спектра, а только те, что являются «актуальными» для данного электронного перехода, т.е. моды, модулирующие энергетическое расстояние между разрешенными электронными состояниями и, таким образом, модулирующие интенсивность электронного поглощения. Резонансные моды становятся интенсивнее в спектре в сотни и тысячи раз. Это помогает лучшему пониманию и колебательного, и электронного спектров. Интересным примером резонансного рассеяния на «актуальных»

модах могут служить спектры (ацетилацетонат)-дикарбонил иридия (I), $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2^*$. На рис. 10.4 представлена упаковка молекул $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в кристалле, а на рис. 10.5 – его спектры при различных лазерных линиях возбуждения: 633 и 488 нм.

Кристаллы $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ сильно окрашены, а их электронные спектры характеризуются наличием полосы поглощения в красной области. Молекулы в решетке не

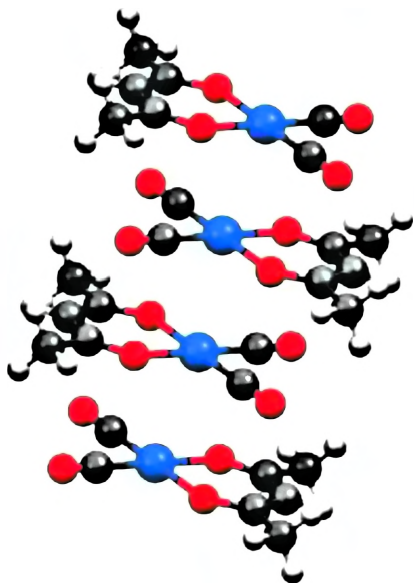


Рис. 10.4. Упаковка молекул $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ в кристалле. Ионы иридия расположены вдоль кристаллической оси a

* Образец получен от Т.В. Басовой, ИНХ СО РАН.

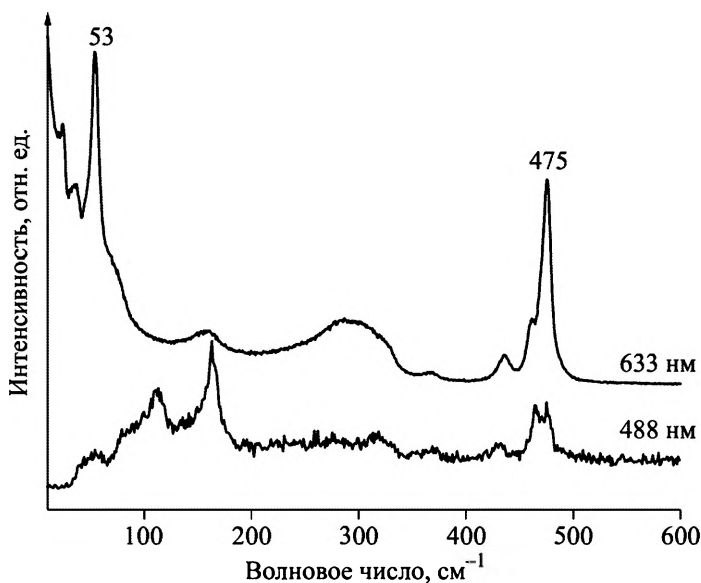


Рис. 10.5. Спектры $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ при возбуждении лазерными линиями 633 и 488 нм

образуют водородных связей. Кроме того, атомы иридия отстоят друг от друга на довольно большом расстоянии – 3.166 Å, и их относительное расположение характеризуется кристаллографами коротким контактом, но не химической связью. Спектры КР (рис. 10.5) содержат более глубокую информацию.

При возбуждении линией 633 нм, попадающей в полосу поглощения кристалла, мода 53 см^{-1} оказывается самой интенсивной в спектре, в то время как при возбуждении линией 488 нм она практически отсутствует. Эта мода относится к колебаниям Ir–Ir, и ее появление в резонансном спектре говорит о том, что возбуждающая лазерная линия находится в резонансе с молекулярными орбиталями, образованными взаимодействием соседних ионов иридия. Иными словами, в кристалле осуществляется прямая химическая связь Ir–Ir. Интенсивность еще одной моды, 475 см^{-1} , увеличивается (но в меньшей степени) при возбуждении спектра в красной области. Эта мода относится к колебаниям Ir–O. Смещение ионов иридия в последней моде также модулирует энергетическое расстояние между молекулярными орбиталями Ir–Ir.

Резонансное рассеяние часто используется для спектроскопии больших биологических молекул, в которых число колебательных мод очень велико, и возникают трудности с их отнесением (часто линии в спектре больших молекул перекрываются, образуя широ-

кие бесструктурные полосы). Если же в такой молекуле есть фрагменты, обладающие электронным переходом в видимой области, например, связь металл-лиганд в гемоглобине, то, подстраивая лазерное излучение под энергию перехода, можно резко усилить интенсивность колебаний связей, непосредственно примыкающих к данному фрагменту и, таким образом, выделить их в общем спектре. Кроме того, поскольку интенсивность колебательной линии при резонансе может увеличиться до 10^6 раз, можно получить резонансный спектр соединения, присутствующего в очень малых количествах. Так, если для спонтанного КР обычно требуется не менее 10^{-2} моль вещества, то в резонансном рассеянии эта величина может быть снижена до 10^{-8} моль. Пример спектра резонансного рассеяния молекулами I_2 приведен на рис. 8.9.

Глава 11

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Часть I. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

11.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Водородная связь была открыта в начале прошлого века (точная дата не установлена). Долгое время природа связи оставалась неясной по той причине, что ни экспериментальные, ни квантово-химические методы расчета не были достаточно развиты для ее характеристики. Положение изменилось лишь в 1990-х гг. главным образом благодаря появлению надежных компьютерных методов расчета молекулярных состояний.

Согласно рекомендации Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, 2011 г.), *водородная связь определяется как взаимодействие между атомом водорода молекулы или молекулярного фрагмента $X-H$, где X более электроотрицателен, чем H , и атомом или группой атомов другой молекулы (или той же самой для внутримолекулярной водородной связи) [1]. Не подвергая сомнению формулировку IUPAC, попытаемся дать еще одно, более компактное определение: *водородная связь есть слабая химическая связь между валентно-насыщенной XH -группой одной молекулы и валентно-насыщенным атомом Y другой (или той же самой).**

Обычно водородная связь записывается как $X-H\cdots Y$, где точками как раз и обозначается сама водородная связь. В этой записи $X-H$ представляет собой терминальный фрагмент одной молекулы, Y – терминальный фрагмент другой молекулы; $X-H$ является донором водородной связи, Y – акцептором. Поскольку и донор, и акцептор водородной связи валентно насыщены, связь, как правило, осуществляется за счет неподеленной пары акцептора (в некоторых случаях – π -орбитали акцептора). Неподеленная пара атома акцептора тем охотнее будет образовывать связь с донором $X-H$, чем меньше электронная плотность на атоме водорода. Отсюда возникает требование к электроотрицательности атома X донора $X-H$. Поскольку атомы X и H объединены ковалентной связью, соответствующая связующая молекулярная орбиталь оказывается

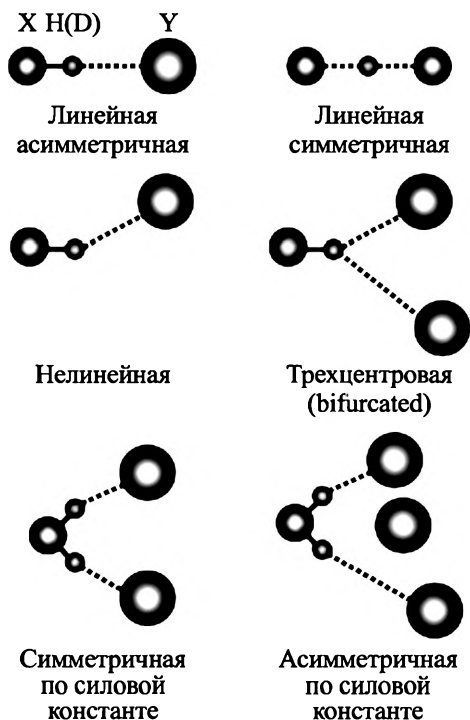


Рис. 11.1. Различные типы водородной связи

занятой и электронная плотность неподеленной пары акцептора при образовании водородной связи распространяется на разрыхляющую орбиталь $X-H$ ($n(Y) \rightarrow \sigma^*(H-X)$). По этой причине расстояние в паре $X-H$ и частота валентного колебания $X-H$ находятся в очень сильной зависимости от прочности водородной связи: чем сильнее водородная связь, тем меньше частота валентного колебания $X-H$.

Широкий диапазон энергий водородной связи определяется тем, насколько сильным является сродство атома X к

электрону, насколько охотно неподеленная пара акцептора Y участвует в образовании связи, как сильно поляризована связь $X-H$ и т.д. Кроме того, в настоящее время стало понятным, что наряду с ковалентным связыванием посредством неподеленной пары кулоновское и дисперсионное взаимодействие между донором и акцептором также вносят вклад в энергию связи. Однако только ковалентная составляющая водородной связи является направленной и, следовательно, устанавливает структуру молекулярных органических кристаллов, льда, жидкой воды, биологических объектов. Это, возможно, основное свойство водородной связи определяет ее роль в окружающем мире.

Каждая водородная связь обычно характеризуется тремя параметрами: расстояниями $X-H$, $X \cdots Y$ и углом $X-H \cdots Y$. Расстояние $X \cdots Y$ определяется наиболее точно из структурного анализа. На рис. 11.1 показаны водородные связи различной геометрии и их обозначения. Практически все они широко представлены в химических соединениях. *Линейная симметричная связь*, где атом водорода находится на середине прямой, соединяющей донорный и акцепторный атомы (по сути, их функциональное различие здесь пропадает), является в большой степени гипотетической. Эта связь должна характеризоваться наибольшей прочностью, но может об-

разовываться только в случае, когда молекулярные фрагменты слева и справа от атома водорода полностью идентичны. (Идентичность молекул означает, что перед образованием водородной связи терминальные атомы кислорода обеих молекул либо не были связаны с атомами водорода, и тогда необходимый водород должен прийти извне, либо оба кислорода были в составе ОН-групп и один из атомов водорода удаляется из системы.) Реальная возможность возникновения симметричной водородной связи представляется в структурах, циклически объединяющих две одинаковых Н-связи, как это происходит в кристаллах бензойной, щавелевой или янтарной кислоты. *Симметричная по силовой константе связь* не представляет какой-то отдельный тип и является вполне реальной, но встречается редко по той причине, что для ее осуществления донорный атом должен располагаться в кристалле на элементе симметрии, т.е. плоскости симметрии или оси второго порядка.

В природе (и в химии) встречается большое число различных типов водородной связи, но наиболее распространены три типа: $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$. Структура всех биологических молекул в живых организмах поддерживается связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$, структура льда и жидкой воды – водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Другими словами, они обеспечивают существование жизни на Земле. В данной работе мы ограничимся в основном обсуждением именно этих водородных связей. Кроме того, в молекулярных кристаллах органических соединений и в биологических объектах содержится огромное число контактов $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$. И хотя их вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий значительно ниже, а влияние на структуру кристаллов является спорным, мы кратко обсудим и эти слабые водородные связи.

11.2. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$

А. Новак [2] установил зависимость частоты валентного колебания ν_{OH} от расстояния $R_{\text{O}\cdots\text{O}}$ в водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (рис. 11.2). Зависимость демонстрирует исключительно сильное изменение ν_{OH} : от 3500 до 700 cm^{-1} . Именно эта зависимость долгое время делала колебательную спектроскопию (главным образом ИК-поглощение) основным методом исследования свойств водородной связи. На кривой можно условно выделить три участка, различающиеся наклоном $\Delta\nu/\Delta R$ и относящиеся к слабой, средней и сильной водородной связи.

Тем не менее достоверность зависимости, представленной Новак, вызывает очень сильные сомнения в области сильных водо-

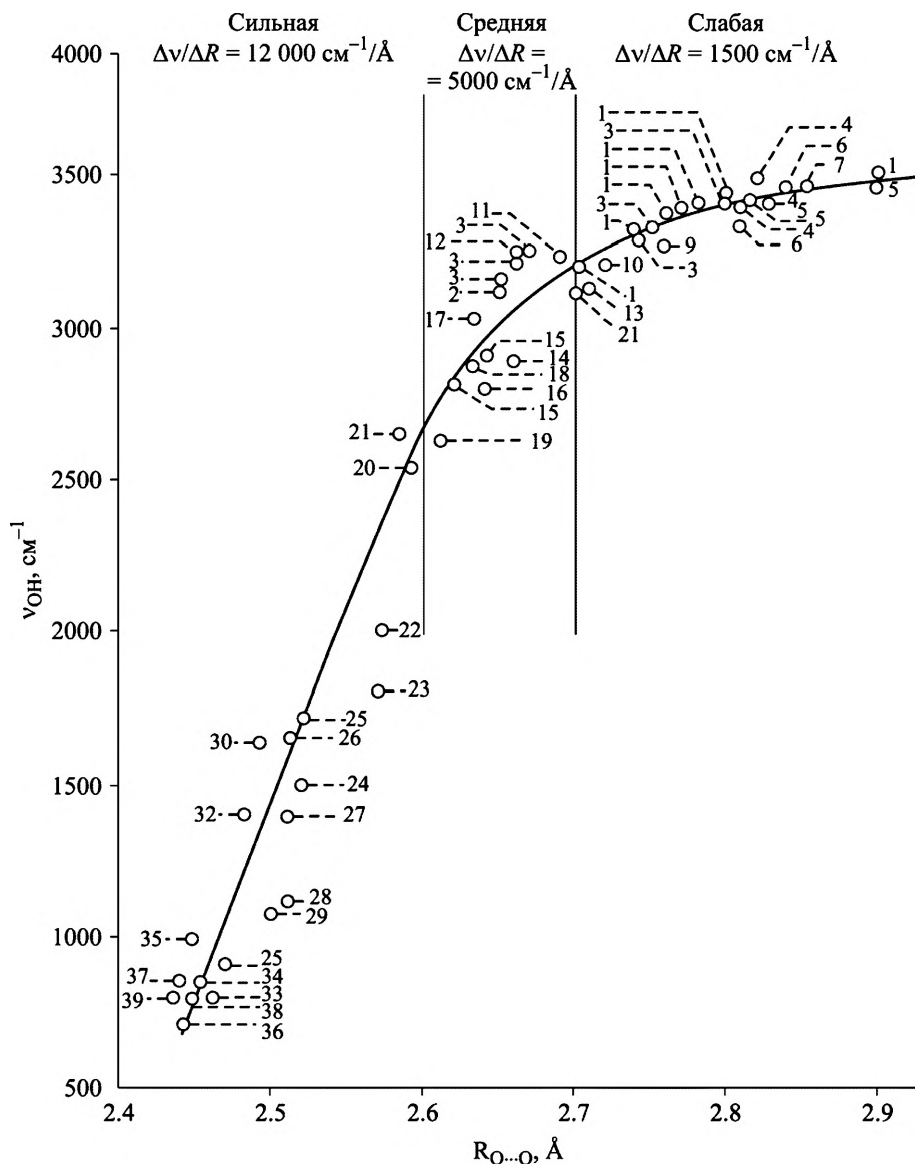


Рис. 11.2. Зависимость частоты валентного колебания ν_{OH} от расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ для связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ [2]. Точки 1–6 – гидраты солей, 7 – дигидрат щавелевой кислоты, 8, 9 – льды

родных связей, т.е. для частот $\text{O}-\text{H}$ -колебаний менее $\sim 2600\text{ см}^{-1}$. Об этом говорят как многочисленные экспериментальные данные, полученные в последние годы, так и то обстоятельство, что проявление сильных водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ в колебательных спектрах крайне неоднозначно. Очень часто связь вообще не фикси-

Рис. 11.3. КР-спектры гидрооксалата гидразина $N_2H_5HC_2O_4$ и дейтерированного $N_2D_5DC_2O_4$. Расстояние $O\cdots O = 2.457 \text{ \AA}$

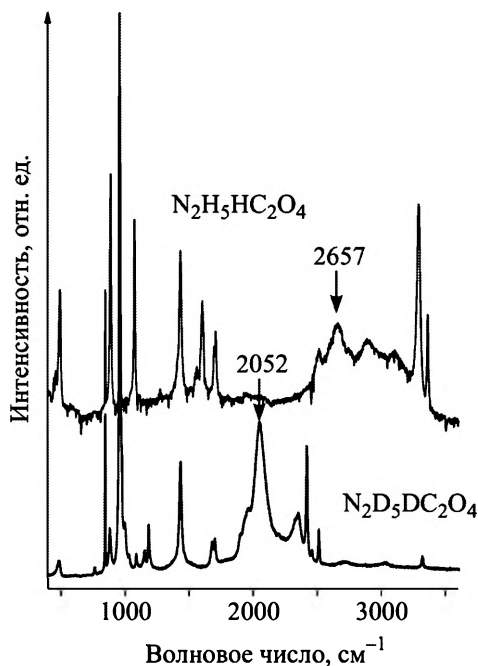
руется как отдельная полоса ни в ИК-, ни в КР-спектрах по неизвестной причине. Следовательно, необходима серьезная спектральная аргументация при определении частот колебаний сильных связей $O-H\cdots O$.

Для проверки зависимости Новака [2] были получены более десяти соединений (порошков) с водородными связями $O-H\cdots O$, в которых расстояние $O\cdots O$ менее 2.6 \AA ,

что предполагает наличие сильной связи. Большая часть этих соединений была также использована Новаком при построении зависимости на рис. 11.2. Из них были отобраны те, в КР-спектрах которых присутствовала интенсивная широкая полоса, позволяющая с большой вероятностью отнести ее к $O-H$ -колебаниям $O-H\cdots O$. После этого было проведено дейтерирование отобранных соединений для достоверного отнесения полосы колебания $O-H$. В качестве примера на рис. 11.3 приведен спектр гидрооксалата гидразина $N_2H_5HC_2O_4$ и его дейтерированного аналога. Результаты измерения частоты колебания $O-H$ сильных связей $O-H\cdots O$, отличающиеся высокой степенью достоверности и подтвержденные квантово-химическим расчетом [3], суммированы на рис. 11.4.

Оказалось, что зависимость ν_{OH} от расстояния $R_{O\cdots O}$ в области коротких $R_{O\cdots O}$ существенно отличается от той, что была предложена Новаком. Эта новая зависимость представляется реалистичной с точки зрения особенностей сильных водородных связей, которые необходимо рассмотреть более подробно.

Зависимость, построенная Новаком (рис. 11.2), может выполняться лишь при предположении, что механизм формирования частоты колебания $O-H$ один и тот же для слабой и сильной водородной связи. По этой причине ν_{OH} монотонно уменьшается во всем диапазоне расстояний $O\cdots O$. Однако это предположение вряд ли можно считать оправданным. В самом деле, если для слабой связи



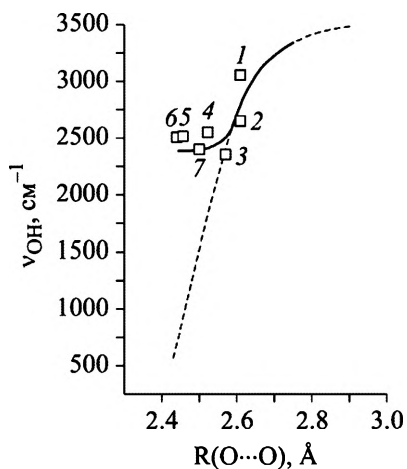


Рис. 11.4. Зависимость частоты валентного колебания ν_{OH} от расстояния R_O для связи $O-H\cdots O$. Сплошная кривая – исправленная зависимость в области сильных $O-H\cdots O$ -связей, штриховая – зависимость Новака.

1 – $NaHCO_3$, 2 – C_6H_5COOH , 3 – $(CH_3)_2AsOOH$, 4 – KHC_2O_4 , 5 – $N_2H_4 \cdot HC_2O_4$, 6 – $KN(CH_2COO)_2$, 7 – KDP

частота ν_{OH} определяется ковалентной составляющей $O-H$, а дополнительное взаимодействие $H\cdots O$ является слабым возмущением,

то в области сильных связей ситуация меняется. Сильная связь в пределе переходит в симметричную $O\cdots H\cdots O$. Это означает, что при ослаблении связи $X-H$ связь $Y\cdots H$ не остается постоянно слабой, а усиливается. Образование симметричной $O\cdots H\cdots O$ должно сопровождаться изменением всех химических взаимодействий по схеме, показанной на рис. 11.5.

Если в слабой H -связи донорный атом кислорода имеет одинарную связь с ближайшим соседом в молекуле (чаще всего с атомом углерода), а акцепторный кислород – двойную, то в предельной симметричной H -связи оба атома кислорода должны стать идентичными с соответствующим переформатированием взаимодействия с соседними атомами так, как показано на рис. 11.5. Иначе говоря, образование сильной водородной связи $O\cdots H\cdots O$ должно сопровождаться возникновением сопряжения в системе, включающей фрагмент $C-O\cdots H\cdots O-C$ (справа на рис. 11.5). При этом, конечно, исходное ковалентное взаимодействие $X-H$ ослабевает, но появляется дополнительное взаимодействие $Y\cdots H$ (сильная), по силе идентичное связи $X\cdots H$ (сильная) в конечном (симметричном) состоянии.

Другими словами, если в слабой связи колебание атома водорода определяется одной пружиной жесткости f , то в сильной – двумя идентичными пружинами, жесткость каждой из которых если и не $f/2$, то близка к этому значению. В последнем случае частота колебания атома водорода должна не намного отличаться от той, что характерна для слабой связи.



Рис. 11.5. Качественная схема образования сильной водородной связи

В то же время можно представить систему, в которой атом водорода будет действительно иметь частоту колебания около 1000 см^{-1} . Это случай предельной симметричной связи $X\cdots H\cdots X$, в которой протон находится на середине отрезка, соединяющего донор и акцептор, а сами эти два последних атома функционально идентичны и не различимы, образуя для протона только одну симметричную потенциальную яму. В такой системе должно возникнуть колебание, в котором протон свободно смещается от одного атома X к другому, в то время как оба атома X смещаются в противоположном направлении. Однако такая система является, возможно, чисто гипотетической и в литературе до сих пор не описана.

Принято считать, что частота колебания атома водорода должна смещаться в $2^{1/2} = 1.41$ при дейтерировании. Но, как следует из рис. 11.3, реальное смещение частоты колебания на $150\text{--}170\text{ см}^{-1}$ меньше теоретически ожидаемого. Часть этого несоответствия покрывается тем, что на самом деле при подсчете изотопного сдвига частоты колебания нужно учитывать изменение не массы водорода, а приведенной массы μ_{OH} . Следовательно, коэффициент смещения 1.41 должен быть заменен на 1.37 . Еще одним эффектом, уменьшающим реальный изотопный сдвиг, является изменение амплитуды колебаний атомов при изменении их массы. Среднеквадратичные отклонения $\delta q(0)$ для нулевых колебаний пары $O\text{--}H$ и $O\text{--}D$, соответствующих экспериментальным данным, уменьшается на 0.009 \AA при замещении водорода на дейтерий. Этот эффект, незначительный для слабой H -связи, может оказаться существенным при сильной водородной связи.

Необходимо отметить, что корректирующая добавка к частоте ν_{OD} при дейтерировании, возникающая благодаря изменению амплитуды колебаний, возможна только для систем с достаточно сильной водородной связью. В отсутствие водородной связи поправка равна нулю (см. гл. 9 и, в частности, табл. 9.2).

Еще одной особенностью полос колебаний сильных связей в КР-спектрах – их значительная, до 200 см^{-1} , полуширина. Ширина моды обратно пропорциональна времени жизни возбужденного колебательного состояния и для водородной связи $O\text{--}H\cdots O$ определяется взаимодействием высокочастотного колебания $O\text{--}H$ с низкочастотными трансляционными и либрационными модами $O\cdots O$ (см. § 11.5). Последнее взаимодействие является, в свою очередь, результатом зависимости, представленной на рис. 11.2 и 11.4. На рис. 11.6 показана структура, а на рис. 11.7 – температурная зависимость гидрооксалата гидразина ($N_2H_5HC_2O_4$) в области колебаний водородной связи. Можно видеть, что интенсивная при низкой

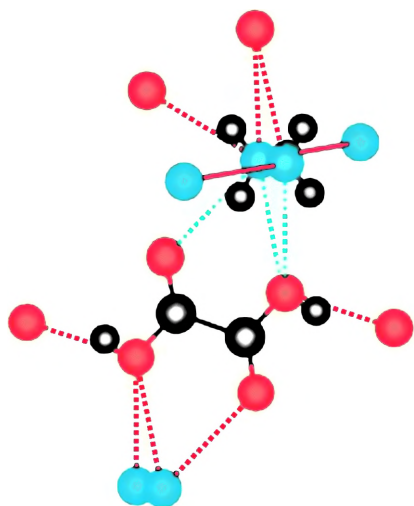


Рис. 11.6. Фрагмент структуры гидрооксалата гидразина
 $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$

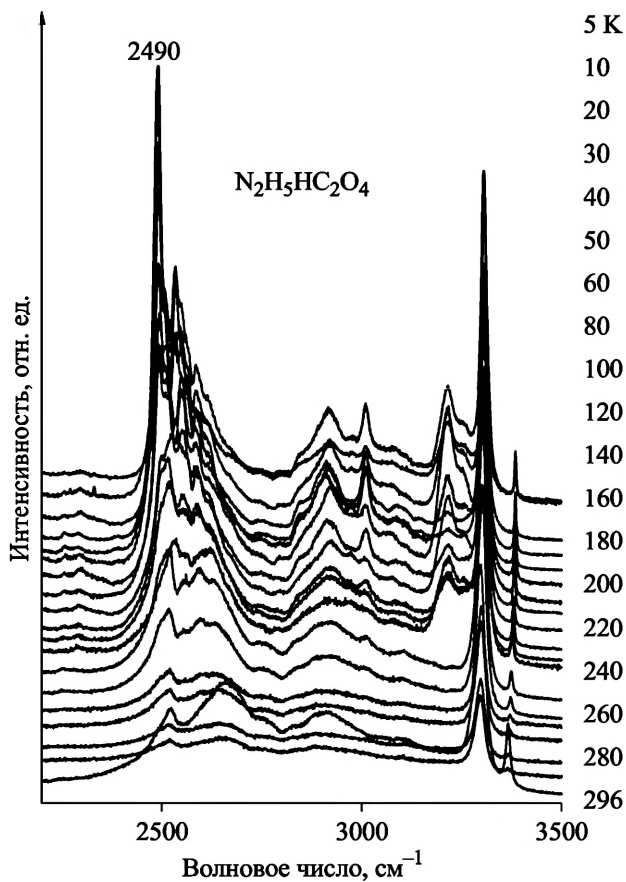


Рис. 11.7. КР-спектры $\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$ при различных температурах в области частот колебаний водородной связи

температуре линия 2490 см^{-1} с полушириной около 20 см^{-1} , относящаяся к колебанию $\text{O}-\text{H}$, имеет богатую колебательную структуру со стороны высоких частот, представляющую собой спектр второго порядка, состоящий из суммарных колебаний $\text{O}-\text{H}$ и различных трансляций и деформаций фрагмента $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{}$. При повышении температуры все моды перекрываются, образуя широкую бесструктурную полосу.

Но это не единственная причина уширения наблюдаемой колебательной полосы. Как видно из рис. 11.5, при формировании сильной связи оба атома кислорода, донорный и акцепторный, образуют с соседними атомами углерода связь, которую можно отнести к полуторной ковалентной. Ожидается, что во многих случаях частота валентных колебаний таких связей окажется в диапазоне $1200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Это означает, что удвоенные значения частот, т.е. обертоны, будут приходиться на область частот колебаний $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$. А поскольку обе полуторные связи $\text{C}\cdots\text{O}$ оказываются частью фрагмента $\text{C}\cdots\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{C}$ и их обертоны эффективно модулируют дистанцию $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$, то при этом высока вероятность образования резонанса по типу Ферми.

Следовательно, можно ожидать появления либо с высокочастотной, либо с низкочастотной, либо с обеих одновременно сторон полосы ν_{OH} широких (как правило) обертоновых полос, перекрывающихся с основной модой.

В спектре колебаний связи $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ имеются, кроме валентного, еще два деформационных колебания: колебание атома водорода в плоскости $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$, δ_{XH} , и перпендикулярно ей (из плоскости), γ_{XH} . В обеих деформационных модах длина связи $\text{X}-\text{H}$ не меняется во время колебания (в первом приближении), но меняется расстояние $\text{H}\cdots\text{Y}$. Поэтому частоты этих колебаний также сильно изменяются с прочностью связи, но в зависимости, обратной по отношению к зависимости ν_{XH} . Так, частота δ_{OH} увеличивается с усилением связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ в пределах $1400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, а частота γ_{OH} — в пределах $700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$.

11.3. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$

Несмотря на огромное значение водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в биологических системах, свойства этого типа связей установлены еще не достаточно полно.

Известная до недавнего времени зависимость частоты ν_{NH} от расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ [4] оказалась существенно более слабой, чем аналогичная зависимость для связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (рис. 11.8, прямая 1).

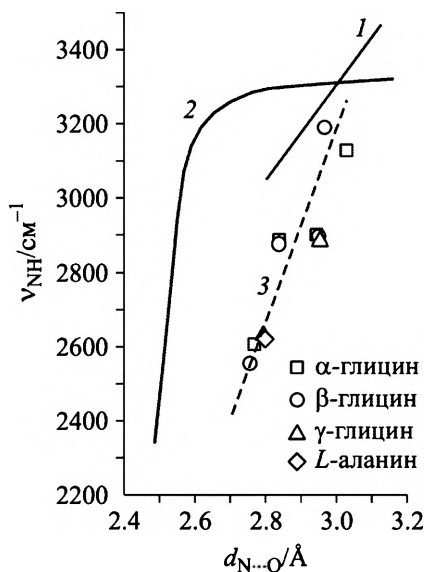
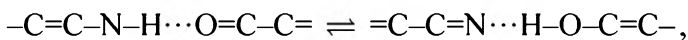


Рис. 11.8. Зависимость частоты валентного колебания N-H в водородной связи N-H \cdots O от расстояния N \cdots O.

1 – N-H \cdots O в соединениях различных типов [4]. 2 – N-H \cdots O в сопряженных системах [5], 3 – N-H \cdots O в кристаллах аминокислот

Эта зависимость характеризуется наклоном $\chi = \Delta\nu/\Delta R = 1400 \text{ см}^{-1}/\text{\AA}$, т.е. даже несколько меньшим, чем для слабой связи O-H \cdots O. Пределы изменения как расстояния N \cdots O, так и ν_{NH} также относительно невелики (рис. 11.8). Приведенная зависимость выполняется для большинства химических соеди-

нений различных типов со связью N-H \cdots O, однако в работе [5] было обнаружено, что можно синтезировать такие соединения, в которых связь N-H \cdots O становится очень сильной. В цепочке сопряженных связей со встроенной N-H \cdots O водородной связью, например,



одинарная C-C и двойная C=C перестают существовать как различные связи, и между атомами углерода устанавливается некоторая промежуточная полутрехвалентная связь (такая ситуация также нередко реализуется для N-H \cdots O, встроенной в ароматическое кольцо). Данное явление в химии называется *резонансом связей*. В этом случае атом водорода в N-H \cdots O также должен занять некоторое промежуточное положение между состояниями N-H \cdots O и N \cdots H-O, т.е. оказаться равноудаленным как от атома азота, так и от атома кислорода, что является условием образования сильной связи. На рис. 11.8 кривой 2 представлена найденная зависимость ν_{NH} от расстояния N \cdots O в водородной связи N-H \cdots O для сопряженных систем [5]. Эта зависимость уже становится похожей на аналогичную для связи O-H \cdots O (рис. 11.4).

Зависимость 2 (рис. 11.8) действительно показывает резкое снижение частоты ν_{NH} при $R_{N\cdots O} < 2.6 \text{ \AA}$, что ассоциируется с усилением водородного связывания. Однако при $2.6 < R_{N\cdots O} < 3.0 \text{ \AA}$ частота валентных колебаний N-H в цепочках сопряженных связей не только не ниже, но даже и выше частот колебаний ν_{NH} , полу-

ченных в работе [4], что не укладывается в предложенную авторами [5] концепцию усиления водородной связи в сопряженных системах. Наконец, в кристаллах аминокислот водородная связь $N-H\cdots O$ обнаруживает еще одну, отличную от 1 и 2, зависимость ν_{NH} от расстояния $N\cdots O$ (пунктирная прямая 3, рис. 11.8). В последнем случае в области значений $R_{N\cdots O}$ 2.8–3.0 Å частота ν_{NH} значительно ниже, чем в двух предыдущих. Таким образом, водородная связь $N-H\cdots O$ в соединениях различного типа демонстрирует различную функциональную зависимость частоты колебания $N-H$ от расстояния $N\cdots O$. Это делает ее совершенно непохожей на связь $O-H\cdots O$.

Существуют две причины фундаментального различия между водородными связями $O-H\cdots O$ и $N-H\cdots O$. Одна из них, главная, заключается в том, что атом азота, в отличие от атома кислорода, может иметь различную степень окисления в химических соединениях. В самом деле, частота колебаний водородносвязанных $N-H$ должна существенно зависеть от того, в каком зарядовом состоянии находится атом азота, и каждому из этих состояний будет соответствовать своя специфическая зависимость частоты ν_{NH} от расстояния $N\cdots O$.

Другая причина, менее очевидная, относится непосредственно к механизму образования водородной связи. Донорные атомы кислорода в $O-H\cdots O$ используют преимущественно p -атомные орбитали для образования связей $O-H$, в то время как донорные атомы азота в $N-H\cdots O$ используют главным образом гибридные sp^n -атомные орбитали для связи с атомом водорода. В последнем случае степень участия s - или p -компонент будет зависеть от заряда акцепторного атома (в обоих случаях акцепторного кислорода). В этом заключается правило Бента [6], согласно которому в водородной связи $X-H\cdots Y$ гибридные орбитали атома X имеют преимущественно s -характер в том случае, когда они направлены на электроположительный заместитель Y , и преимущественно p -характер – в случае электроотрицательного заместителя. От характера гибридных орбиталей на связи $X-H\cdots Y$ зависит соотношение радиусов атомов X и водорода и, следовательно, длина связи $X-H$. Так, при s -характере гибридных орбиталей X длина связи $X-H$ уменьшается, а частота колебаний ν_{XH} увеличивается, что приводит к «синему» сдвигу. При p -характере – наоборот.

Еще один пример нестандартного поведения связей $N-H\cdots O$ обнаруживается в кристаллах аминокислот. В этих кристаллах водородная связь $N-H\cdots O$ устанавливается между аминной NH_3^+ и карбонильной COO^- группой соседних цвиттерионов, при этом

аминогруппа заряжена положительно, а карбонильная – отрицательно (подробнее см. гл. 13). Образование цвиттерионов в кристалле сопровождается переходом одного протона от COOH -группы молекулы к NH_2 -группе соседней молекулы. Если положение протона в исходном состоянии является фиксированным и преимущественным (что, однако, пока экспериментально не доказано, поскольку относится к свободной, невзаимодействующей молекуле аминокислоты), то перешедший к NH_2 протон будет тяготеть к «материнскому» атому кислорода, а образующаяся при этом водородная связь $\text{N-H}\cdots\text{O}$ окажется, возможно, с укороченным расстоянием $\text{N}\cdots\text{O}$, но низкой частотой колебания N-H . Этот эффект действительно наблюдается для одной из четырех связей $\text{N-H}\cdots\text{O}$ в кристаллах аминокислот, а сама связь названа в работе [7] «цвиттерионной».

Таким образом, частота ν_{NH} не является хорошим дескриптором силы водородной связи $\text{N-H}\cdots\text{O}$. В этом и заключается основное отличие связи $\text{N-H}\cdots\text{O}$ от $\text{O-H}\cdots\text{O}$. Как уже упоминалось выше, донорный атом кислорода в $\text{O-H}\cdots\text{O}$ использует преимущественно только p -атомные орбитали для связи с атомом водорода в соединениях любых типов. По этой причине, возможно, зависимость ν_{OH} от $R_{\text{O}\cdots\text{O}}$ в водородных связях $\text{O-H}\cdots\text{O}$ является единственной и проявляется в широком диапазоне (см. рис. 11.4).

11.4. СЛАБЫЕ СВЯЗИ $\text{C-H}\cdots\text{Y}$. «СИНИЙ» СДВИГ

Водородные связи $\text{C-H}\cdots\text{Y}$ очень слабы, их энергия взаимодействия сравнима с ван-дер-ваальсовой, но спектроскопическое проявление данных связей надежно установлено. В литературе, однако, отсутствуют сведения об экспериментальной зависимости частоты валентного колебания ν_{CH} от расстояния $\text{C}\cdots\text{Y}$, подобные тем, что представлены на рис. 11.4 и 11.8 для связей $\text{O-H}\cdots\text{O}$ и $\text{N-H}\cdots\text{O}$ соответственно. Причина этого не столько в малости эффекта, сколько в необычных свойствах водородной связи $\text{C-H}\cdots\text{Y}$. Дело в том, что наряду с обычным смещением величины ν_{CH} в низкочастотную область при образовании водородной связи $\text{C-H}\cdots\text{Y}$ («красный» сдвиг) иногда наблюдается смещение ν_{CH} в высокочастотную область («синий» сдвиг). Это явление долгое время оставалось неясным, и только в последнее десятилетие появилась квантово-химическая модель, удовлетворительно объясняющая природу «синего» сдвига.

Причиной необычного поведения связи $\text{C-H}\cdots\text{Y}$ оказался атом углерода, который, в отличие от других донорных атомов, исполь-

зует реально гибридизованные атомные sp^3 -орбитали при образовании валентных взаимодействий с окружением. В этом случае вступает в силу правило Бента, о котором шла речь в предыдущем параграфе. А учитывая слабость связи $C-H \cdots Y$ вообще, действие правила Бента может сдвинуть частоту ν_{CH} как в высокочастотную, так и в низкочастотную область.

11.5. ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Изменение расстояния R_{X-Y} может носить как статический, так и динамический характер. Первый реализуется в результате перехода от одного соединения к другому с данным типом водородной связи, второй – при решеточных колебаниях. Колебания кристалла, приводящие к модуляции расстояния R_{X-Y} , есть трансляционные оптические колебания молекул, объединенных водородной связью, относительно друг друга. Последние суть колебания собственно водородной связи. Их частота для молекул средних размеров (например, органических молекул с массой 50–100 а.е.м.) лежит в области $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, т.е. значительно ниже частоты ν_{OH} . Это означает, что частота валентного колебания ν_{XH} может отслеживать изменение расстояния R_{X-Y} , происходящее в результате возбуждения межмолекулярных колебаний. Иначе говоря, две моды, высокочастотная валентная ν_{XH} и низкочастотная фононная мода решеточных колебаний, взаимодействуют между собой. Параметр взаимодействия χ равен $\Delta\nu/\Delta R$, т.е. наклону кривых, изображенных на рис. 11.4 и 11.8. Таким образом, чем сильнее водородная связь $X-H \cdots Y$, тем выше параметр взаимодействия χ между валентным колебанием ν_{XH} и решеточным фононом. Это утверждение справедливо, во всяком случае, для связи $O-H \cdots O$, где наклон $\Delta\nu/\Delta R$ увеличивается с возрастанием силы водородной связи (см. рис. 11.2, 11.4).

Величина параметра χ имеет очень большое значение, по крайней мере в двух важных случаях: при возможном (теоретически) образовании давыдовского солитона и при формировании ширины линии валентного колебания ν_{XH} .

Образование солитонного состояния (или self-trapped state) в цепочке водородных связей впервые было теоретически рассмотрено Давыдовым [8], в упрощенном изложении оно выглядит следующим образом. Высокочастотное колебательное возбуждение (например, валентное $N-H$ или $O=C$ в цепочке водородных связей $N-H \cdots O=C$) благодаря взаимодействию с низкочастотными фоно-

нами, т.е. межмолекулярными трансляционными колебаниями в настоящем случае, «стягивает» их на себя, но не любые фононы, а те, смещение молекул в которых приводит к уменьшению расстояния $X \cdots Y$ и, следовательно, к упрочнению водородной связи. Образовавшийся волновой пакет, называемый солитоном, может двигаться вдоль цепочки молекул без потери энергии. Такое солитонное образование может оказаться эффективным при передаче энергии вдоль, например, белковой цепи, а высвобождающаяся энергия при распаде солитона оказывается достаточной для совершения одного элементарного биологического акта. Очевидно, что возникновение солитона возможно лишь при сильном взаимодействии между высоко- и низкочастотными модами. Поиск химических и физических условий образования давидовских солитонов в настоящее время продолжается.

Как уже неоднократно упоминалось, ширина линии в спектре КР определяется временем жизни возбужденного колебательно-го состояния. Высокочастотные моды, значительно отстоящие от основного спектра, могут быть ограничены в каналах распада, и их ширина незначительна. Однако валентные колебания $X-H$ в водородной связи $X-H \cdots Y$ обычно представлены широкими полосами именно благодаря сильному взаимодействию валентных колебаний $X-H$ с кристаллическими модами, модулирующими расстояние $X \cdots Y$. Особенно это характерно для колебаний связи $O-H \cdots O$. При этом ширина линии, до нескольких десятков или даже сотен обратных сантиметров при комнатной температуре, может уменьшиться до нормальной величины, т.е. $1-10 \text{ см}^{-1}$, при понижении температуры (кроме случая статического структурного разупорядочения в кристалле). Это уменьшение ширины линии связано не с потерей взаимодействия с кристаллическими модами, а с их вымораживанием. Действительно, интенсивность рассеяния на низкочастотных модах, так же как и рассеяния на комбинациях валентных колебаний $X-H$ в водородной связи $X-H \cdots Y$ с кристаллическими фононами, сильно зависит от больцмановской заселенности последних (см. гл. 1). Частоты кристаллических фононов лежат обычно в области $50-300 \text{ см}^{-1}$, и их заселенность, определяемая средним значением колебательного квантового числа n , падает от ~ 1 при комнатной температуре до нуля при гелиевой температуре.

Примеры изменения ширины линии колебаний водородной связи от температуры и взаимодействия высокочастотной моды $X-H$ с кристаллическими фононами будут приведены последующих главах.

Часть II. ТАУТОМЕРИЗМ ПРОТОНОВ НА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ

Потенциальная функция протона вдоль водородной связи представляет собой кривую с двумя минимумами (рис. 11.9).

Протон находится в позиции вблизи донора, характеризующейся глубоким минимумом, однако теоретически он может оказаться на какое-то время и в мелком минимуме вблизи акцептора, но вероятность этого события достаточно мала. Можно представить ситуацию, в которой донор и акцептор идентичны, а расстояние $X\cdots Y$ – достаточно мало. В этом случае две потенциальные ямы сливаются в одну, протон локализуется на середине отрезка $X\cdots Y$, его взаимодействие с донором и акцептором становится одинаковым и образуется так называемая линейная симметричная водородная связь (см. рис. 11.1). Однако получение соединений с линейной симметричной связью является непростой задачей с точки зрения химии. Тем не менее среди химических объектов есть такие, в которых легко реализуется водородная связь, не являющаяся предельно жесткой, но также обладающая свойствами симметрии. К таким объектам относятся соединения, в которых водородные связи обладают протонным таутомеризмом (в дальнейшем для простоты: t -связи).

Простейшим примером соединения с t -связью служит димер муравьиной кислоты. В газовой фазе часть молекул муравьиной кислоты (HCOOH) попарно взаимодействуют между собой с образованием димеров, в которых левая и правая части идентичны (рис. 11.10).

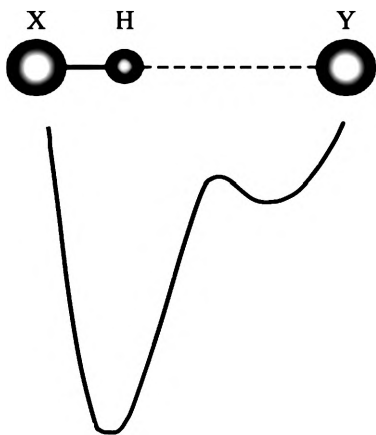


Рис. 11.9. Потенциал атома водорода на водородной связи

Две водородные связи и карбоксильные группы димера образуют шестичленный цикл, в котором оба протона могут одновременно менять позицию, смещаясь от одного атома кислорода к другому вдоль связи. При этом возникают левый (L) и правый (R) таутомеры, идентичные между собой.

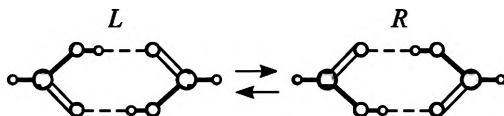


Рис. 11.10. Образование водородной связи с протонным таутомеризмом

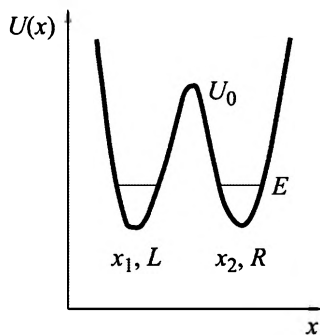


Рис. 11.11. Потенциальная энергия протона τ -связи для таутомеров L и R

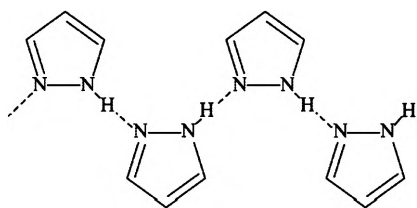
Потенциальная функция протона на каждой из двух водородных связей и всего кольца в целом представляет собой кривую с двумя одинаковыми минимумами, относящимися к таутомерам L и R (рис. 11.11), а сама τ -связь становится симметричной двухъямной водородной связью.

Принципиальным отличием между гипотетической линейной симметричной и реальной τ -связью является то, что протон в первой из них может находиться только на середине отрезка донор – акцептор, в то время как для второй такого ограничения нет. Но нет препятствий и для того, чтобы в τ -связях при уменьшении расстояния донор – акцептор (например, при повышении внешнего давления или понижении температуры) оба протона заняли позицию на середине отрезка донор – акцептор, поскольку левая и правая части димера одинаковы. Иначе говоря, τ -связи дают реальную возможность получения предельно жестких водородных связей. Структуры соединений с τ -связью достаточно многообразны и включают кристаллы с бесконечными цепочками, димерами, тримерами, тетрамерами. Кроме того, в качестве доноров и акцепторов τ -связи могут быть атомы как одного типа ($O-H\cdots O$, $N-H\cdots N$), так и разных типов ($O-H\cdots N$, $N-H\cdots O$). На рис. 11.12 представлены некоторые из возможных соединений с τ -связью.

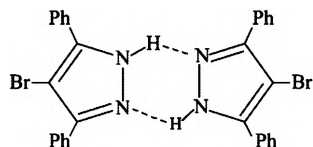
В случае τ -связей, образованных атомами разного типа, потенциальная кривая протона на каждой из двух связей ассиметрична, как на рис. 11.9, но суммарная энергия всех протонов цикла для обоих таутомеров описывается симметричной кривой, как на рис. 11.11.

Специфика τ -связи заключается в следующем. Согласно принципам квантовой механики, при наличии нескольких одинаковых потенциальных ям частица (в данном случае – протон), помещенная в одну из них, через некоторое время обнаруживается с равной вероятностью в каждой яме. Иначе говоря, в кристаллах с τ -связью должны существовать механизмы, обеспечивающие равновероятное нахождение протонов вблизи каждого из атомов, образующих τ -связь. Если полная энергия E частицы в яме меньше U_0 (U_0 – высота потенциального барьера; см. рис. 11.11), то равновероятное распределение протонов может осуществиться благодаря двум

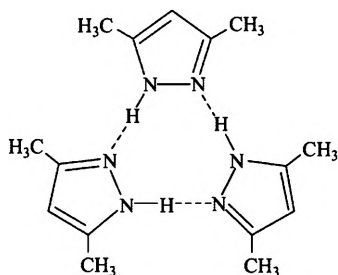
N—H···N-связи



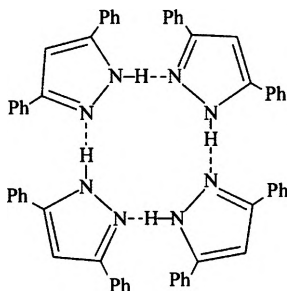
Мономер,
пиразол ($C_3H_4N_2$)



Димер,
4-Бром-3,5-дифенилпиразол
($C_{15}H_{11}BrN_2$)

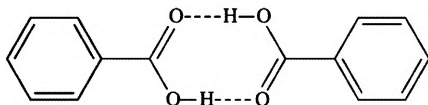


Тример,
3,5-Диметилпиразол
($C_5H_8N_2$)

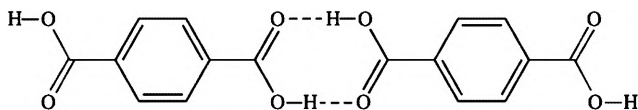


Тетрамер,
3,5-Дифенилпиразол
($C_{15}H_{12}N_2$)

O—H···O-связи



Бензойная кислота (C_6H_5COOH)



Терефталевая кислота ($C_8H_6O_4$)

Рис. 11.12. Примеры соединений с π -связью

различным процессам: прыжкам через потенциальный барьер и туннелированию сквозь барьер. Прыжки через барьер не происходят при $(U_0 - E) > kT$, однако в системе всегда найдутся колебательные моды, искажающие в процессе колебания структуру фрагмента с π -связью так, что преодоление барьера становится возможным (phonon-assisted jumping). Очевидно поэтому, что понижение температуры среды и сопутствующее ему вымораживание колебаний

приведут к исчезновению прыжкового механизма перехода протона вдоль водородной связи. Однако в этом случае становится эффективным механизм туннелирования сквозь барьер. Дело в том, что при понижении температуры и вымораживании колебаний, т.е. с понижением колебательного квантового числа, среднеквадратичные амплитуды колебаний также понижаются (см. выражение (9.3)). Уменьшается и расстояние между донором и акцептором. Хорошо известно, что вероятность туннелирования определяется прозрачностью барьера D

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x)-E)} dx\right)}, \quad (11.1)$$

где D_0 – величина порядка 1, m – масса частицы, $U(x)$ – потенциальная функция, связывающая два состояния (здесь – потенциальная функция τ -связи), x_1, x_2 – координаты минимумов энергии протона на τ -связи. Из выражения 11.1 следует, что прозрачность D находится в экспоненциальной зависимости как от высоты барьера, так и от расстояния между минимумами, пропорционального расстоянию $X \cdots Y$.

Существует принципиальное различие между квантово-механическим описанием прыжков и туннелирования. При прыжках протон в каждый момент времени находится только в одном минимуме из двух, изображенных на рис. 11.11, но с определенной вероятностью меняет локализацию, т.е. переходит в соседний минимум. При этом волновая функция протона и ее квадрат, описывающий вероятность распределения плотности протона, приходится в каждый момент времени только на один из минимумов. При туннелировании волновая функция и плотность распределения протона охватывают оба минимума одновременно [9].

Принято считать, что прыжки протонов при высоких температурах из одного локализованного состояния в другое являются источником беспорядка в кристаллах. В самом деле, в процессе прыжков изменяется не только локализация протона на связи, но меняются местами одинарная и двойная связи в карбоксильных группах (см. рис. 11.10), т.е. нарушаются структурные параметры всего шестичленного цикла. При низких температурах прыжки прекращаются и беспорядок исчезает. Но при этом развивается туннелирование, которое, однако, не приводит к беспорядку, поскольку в квантовой интерпретации туннелирование есть не перемещение протона между локализованными состояниями, а изменение волновой функции протона таким образом, что он оказывается вблизи обоих атомов, образующих Н-связь.

Оба механизма, туннелирование и прыжки, формально не связаны между собой, а их температурные характеристики определяются тепловой заселенностью характерных колебательных состояний, различных для каждого из них. Так, туннелирование окажется зависимым от заселенности колебаний, изменяющих расстояние донор – акцептор, а прыжки – от заселенности тех колебаний, что модулируют структуру фрагмента оптимальным для прыжков образом. Последние заранее неизвестны и могут быть как валентными, так и деформационными колебаниями цикла с τ -связью, частота которых, а следовательно, и характерная температура, может оказаться и выше, и ниже частоты мод, регулирующих процесс туннелирования. В этом состоит сложность изучения процессов перемещения протонов вдоль τ -связи.

В настоящее время исследования процессов прыжкового и туннельного механизмов проводятся главным образом с применением комплекса дорогих и сложных методов: твердотельной ЯМР-спектроскопии, неупругого нейтронного рассеяния, кристаллографических измерений в широком интервале температур, квантово-химического расчета высокого уровня. Здесь мы попытаемся выяснить, как различные механизмы перемещения протонов проявляются в раман-спектрах и насколько содержательной может оказаться информация, полученная из измерения температурной зависимости раман-спектров кристаллов с τ -связями. Наибольшее внимание будет уделено области колебаний водородной связи, т.е. колебаний $N \cdots N$ или $O \cdots O$, располагающихся в низкочастотном спектре кристаллических мод.

11.6. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Кристаллы терефталевой кислоты (Terephthalic acid, ТРА, $C_8H_6O_4$) являются практически идеальным объектом, представляющим возможность изучения протонного таутомеризма водородной связи $O-H \cdots O$ при низких температурах. Молекулы ТРА в кристаллах объединены в бесконечные цепочки, показанные на рис. 11.12, в которых пары связей $O-H \cdots O$ образуют шестичленные циклы с симметричным окружением. Расстояние $d_{O \cdots O}$ в кристаллах при комнатной температуре равно 2.61 Å. Это расстояние характерно для средней водородной связи $O-H \cdots O$. Сильная связь реализуется при $d_{O \cdots O} < 2.6$ Å.

Колебаниями водородной связи обычно считают такие, в которых преимущественно модулируется длина $X \cdots Y$. В молекулярных

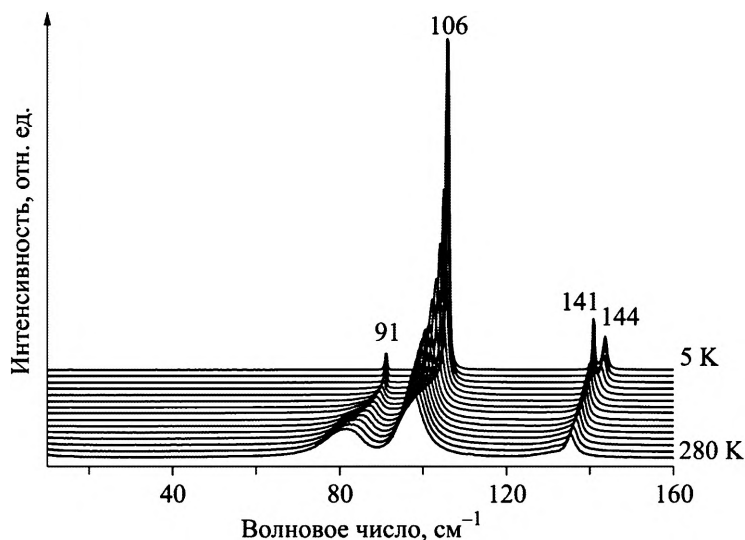


Рис. 11.13. Спектры кристаллических колебаний ТРА при различных температурах

кристаллах к таким колебаниям чаще всего относятся смещения соседних молекул, связанных водородной связью, относительно друг друга. Квантово-химический расчет, проделанный в работе [10], указывает на наличие в колебательном спектре цепочки молекул ТРА моды 114 см^{-1} , наилучшим образом описывающей колебания τ -связи (значение частоты приводится без корректирующего множителя).

Экспериментальные раман-спектры кристаллов ТРА в низкочастотной области и при различных температурах представлены на рис. 11.13, а спектры при 5 К и различных поляризациях падающего и рассеянного света относительно направления цепочек в кристаллах — на рис. 11.14. Мода 106 см^{-1} в раман-спектре поляризована вдоль цепочки молекул, и это обстоятельство вместе с результатами расчета позволяют отнести ее к колебаниям τ -связи.

На рис. 11.15 показаны температурные зависимости положения максимума и полуширины моды 106 см^{-1} . Частота моды меняется с температурой с различным наклоном при высоких и низких температурах, при этом изменение наклона $\omega(T)$ начинается при той же температуре ($\sim 200\text{ К}$), при которой среднее значение квантового числа n моды 106 см^{-1} становится меньше единицы (показано на вставке).

Потенциальная функция протона на связи сильно зависит от расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$. На рис. 11.16 показаны результаты расчета потенциальной функции протона $U(x)$ на водородной связи для те-

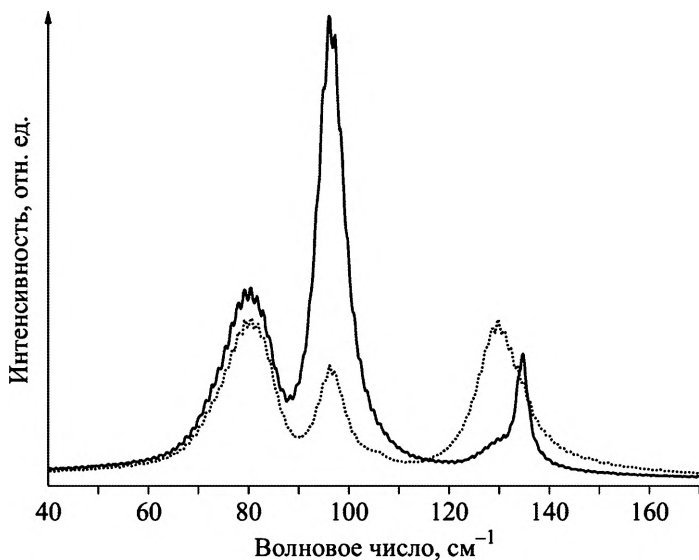


Рис. 11.14. Спектры кристаллических колебаний ТРА при направлении векторов поляризации падающего и рассеянного света вдоль (сплошная кривая) и поперек (в плоскости молекул, точечная кривая) цепочек

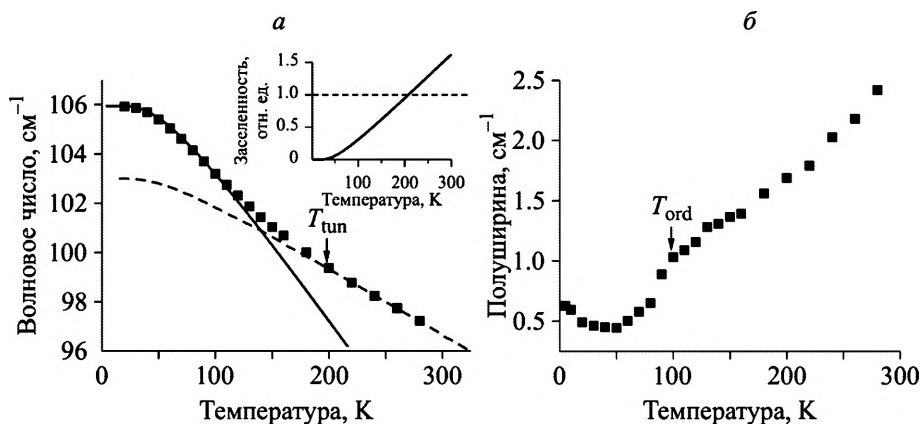


Рис. 11.15. Зависимость положения максимума (а) и полуширины (б) моды 106 см^{-1} от температуры. Сплошная и штриховая кривые проведены по выражению (9.17). На вставке показана тепловая заселенность колебания 106 см^{-1}

рефталевой кислоты при различных значениях $d_{\text{O O}}$. Можно видеть, что расстояние между минимумами и высота барьера U_0 значительно уменьшаются с уменьшением величины $d_{\text{O O}}$, и поэтому следует ожидать экспоненциальный рост интенсивности туннельных переходов с понижением температуры.

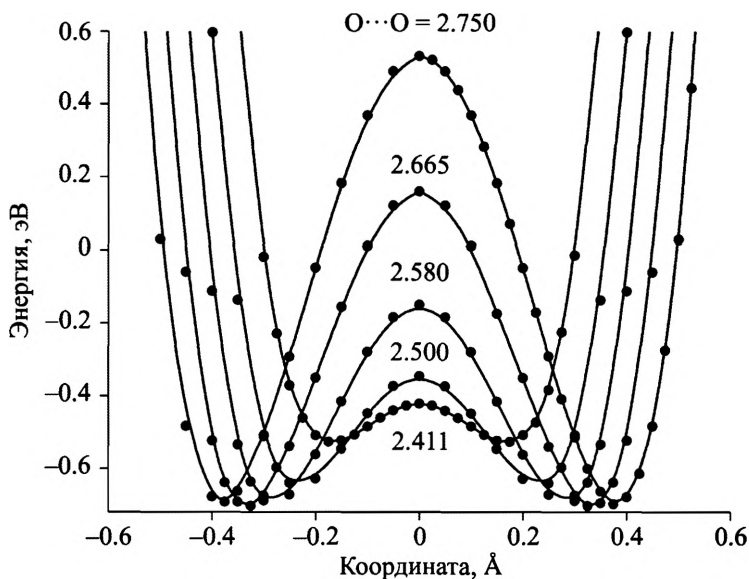
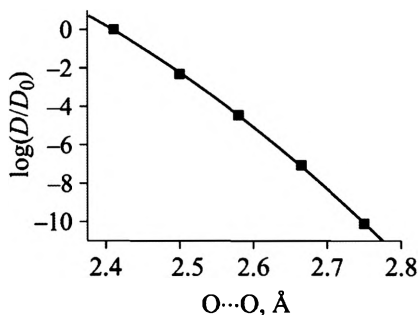


Рис. 11.16. Потенциальная энергия протона на связи как функция $d_{O \cdots O}$ в кристаллах ТРА [10] (координата отсчитывается от середины отрезка $O \cdots O$)

Потенциальные функции для протона на τ -связи, изображенные на рис. 11.16, дают возможность рассчитать прозрачность барьера по выражению (11.1). Для этого необходимо также знать энергию E протона в потенциальной яме (см. рис. 11.11). В качестве E следует принять энергию нулевых колебаний $\hbar\omega/2$, где ω – частота валентных колебаний протона на связи. Эта частота зависит от расстояния $O \cdots O$ так, как показано на рис. 11.4. После получения всех исходных данных расчет прозрачности барьера был сделан, его результаты представлены на рис. 11.17. При $d_{O \cdots O} = 2.411$ Å прозрачность барьера (точнее D/D_0) не рассчитывалась, а была принята за единицу, поскольку в этом случае высота барьера U_0 настолько мала, что становится меньше энергии нулевых колебаний протона. Это означает, что при очень коротких расстояниях



$O \cdots O$ протон перестает замечать барьер и потенциальная функция для него становится одноямной, а водородная связь – линейной симметричной.

Рис. 11.17. Прозрачность барьера в логарифмическом масштабе как функция $d_{O \cdots O}$

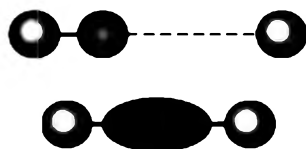
Согласно структурным данным, в кристаллах ТРА при понижении температуры от комнатной до 2 К расстояние $d_{O...O}$ уменьшается на 0.03 Å [11]. Изменение расстояния $d_{O...O}$ можно также оценить по изменению среднеквадратичной амплитуды колебаний (см. выражение (9.3)).

Подставив в (9.3) для ТПА $\mu = 82$ а.е.м., $\omega = 106$ см⁻¹, получим $\delta q(1) = 0.076$ Å и $\delta q(0) = 0.044$ Å. Разница в амплитудах колебаний равна ~0.03 Å, что совпадает со структурными данными. Эта разница с учетом зависимости, изображенной на рис. 11.17, предполагает рост прозрачности барьера на 1–1.5 порядка в интервале температур от комнатной до гелиевой.

Таким образом, изменение длины т-связи с температурой управляется главным образом изменением тепловой заселенности $\langle n \rangle$ межмолекулярного трансляционного колебания. Но когда температура становится ниже той, при которой $\langle n \rangle = 1$, длина связи переходит к пределу, определяемому не амплитудой нулевых колебаний молекул друг относительно друга, а амплитудой нулевых колебаний протона, находящегося в одном из минимумов (рис. 11.11), поскольку численное значение последней оказывается выше. В самом деле, для протона в ТПА ($\mu = 1$, $\omega = 2600$ см⁻¹) $\delta q(0) = 0.08$ Å, т.е. примерно в два раза больше амплитуды нулевых колебаний молекул на т-связи. Это означает (при отсутствии структурных факторов, ограничивающих сближение между молекулами), что расстояние между минимумами на т-связи достигло предельно низкого значения и следующим шагом в изменении потенциальной функции окажется переход к одноявному потенциалу. Именно это обстоятельство вместе с квантовой неопределенностью импульса протона делает вероятность туннелирования сквозь барьер реальной при $T < 200$ К, а сам процесс туннелирования начинает принимать участие в механизме формирования частоты колебаний т-связи.

Качественное объяснение этого механизма представлено на рис. 11.18. Как уже упоминалось выше, при длинных O...O-контактах, когда доминирует прыжковый механизм, протон равновероятно локализован вблизи либо одного, либо другого атома кислорода. При этом расстояние от протона до одного из атомов кислорода намного короче, чем до другого. Это второе, длинное, расстояние и

Рис. 11.18. Схематическое распределение плотности протона вдоль водородной связи в зависимости от расстояния O...O (на основании работы [9])



определяет слабую силовую постоянную водородной связи. С возникновением туннелирования протонная плотность делокализуется вдоль оси $O \cdots O$, а ее центр смещается к середине отрезка $O \cdots O$, делая расстояние от протона до обоих атомов кислорода одинаково укороченным [9]. Именно последнее обстоятельство и создает условие для образования более жесткой водородной связи с большей частотой колебания $O \cdots O$ и, как следствие, приводит к изменению наклона зависимости $\omega(T)$ (см. рис. 11.15, *а*). Кроме того, ужесточение силовых постоянных t -связи должно привести к дальнейшему сокращению расстояния $X \cdots X$ в дополнение к тому, что имеет место при вымораживании трансляционного межмолекулярного колебания. Однако для подтверждения этого предположения требуется проведение прецизионных кристаллографических измерений при низкой температуре.

Включение механизма туннелирования при температуре T_{tun} совсем не отменяет прыжков протонов. Более того, уменьшение величины $d_{O \cdots O}$ с понижением температуры гипотетически должно способствовать и увеличению частоты прыжков. Однако зависимость интенсивности прыжков от температуры должна быть более сложной, определяемой двумя разнонаправленными процессами: уменьшением $d_{O \cdots O}$, с одной стороны, и вымораживанием колебаний, провоцирующих прыжки, – с другой. Упорядочение протонов на t -связи ассоциируется с уменьшением полуширины моды 106 см^{-1} . На рис. 11.15, *б* можно видеть, что упорядочение связи и, следовательно, прекращение прыжков, начинается при $T_{\text{ord}} \sim 100 \text{ К}$, а середина участка, на котором происходит изменение полуширины, приходится на $T \sim 80 \text{ К}$. Это значение соответствует температуре перехода порядок – беспорядок, известной из литературы и равной 80 К [11]. Из величины T_{ord} следует, что колебательная мода, провоцирующая прыжки протонов, имеет частоту около 50 см^{-1} . На область частот около 50 см^{-1} приходятся моды деформационных колебаний цепочки молекул.

Зависимости $\omega(T)$ и полуширины моды 106 см^{-1} показывают, что упорядочение протонов начинается при существенно меньшей температуре T_{ord} , чем температура T_{tun} начала влияния процессов туннелирования на частоту моды. Это обстоятельство является еще одним весомым аргументом в пользу того, что изменение наклона $\omega(T)$ моды 106 см^{-1} вызвано именно интенсификацией процесса туннелирования протонов и не имеет отношения к прыжкам.

Теперь, имея представление о механизмах развития процессов туннелирования и упорядочения, можно сделать вывод общего характера: жесткость водородной связи и соответствующее ей

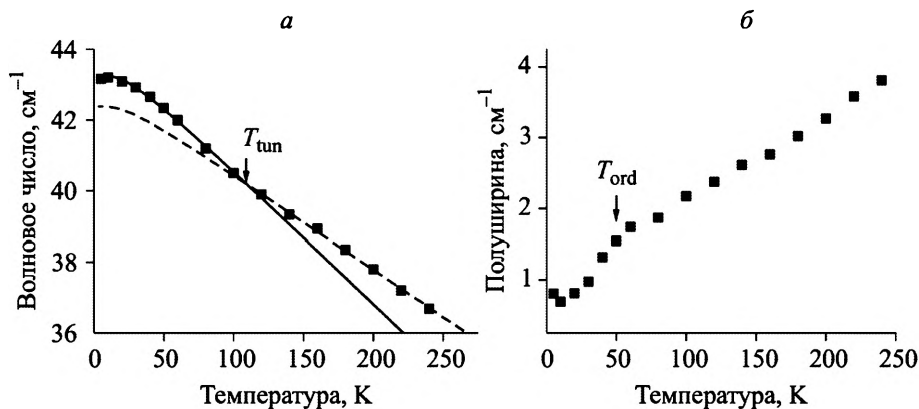


Рис. 11.19. Зависимость положения максимума (а) и полуширины моды 43 см⁻¹ в спектрах кристаллов димера C₁₅H₁₁BrN₂

расстояние донор – акцептор оказывают противоположное действие на температуры начала процессов туннелирования и упорядочения. Чем сильнее водородная связь, тем выше значение T_{tun} и ниже – T_{ord} . При этом температура T_{tun} может оказаться как выше, так и ниже значения T_{ord} .

На рис. 11.19 показаны температурные зависимости спектральных параметров моды 43 см⁻¹, относящейся к колебанию N···N π -связи в димере C₁₅H₁₁BrN₂ (см. рис. 11.12). Можно видеть, что все особенности, проявляющиеся на рис. 11.15 для спектров терефталевой кислоты, повторяются и на рис. 11.19 для спектров димеров C₁₅H₁₁BrN₂.

В табл. 11.1 сведены результаты измерений для всех соединений, показанных на рис. 11.12, кроме тримера C₅H₈N₂. (Спектр кристаллических колебаний тримера, пригодный для получения температурных зависимостей спектральных параметров отдельных мод, получить не удалось.)

Можно видеть, что для рассматриваемых здесь соединений частоты колебаний N–H···N значительно меньше частот колебаний O–H···O. Силовые постоянные этих двух типов связей отличаются приблизительно в 3 раза. Однако внутри каждого набора соединений по типам связей нет соответствия между длиной связи и частотой ее колебания. Это является следствием влияния структуры соединения на колебательную координату.

Данные, представленные в табл. 11.1, подтверждают сделанный ранее вывод о том, что чем короче длина водородной связи, тем при более высокой температуре начинается процесс туннелирования и при более низкой – упорядочения протонов.

**Частоты колебаний таутомерных водородных связей
и температуры начала процессов туннелирования (T_{tun})
и упорядочения (T_{ord}) протонов**

| Тип связи | Соединение | Длина водородной связи, Å | Частота расчетная*, см ⁻¹ | | Частота измеренная**, см ⁻¹ | T_{tun} , К | T_{ord} , К |
|-----------|--|---------------------------|--------------------------------------|--------|--|----------------------|----------------------|
| | | | B3LYP | M06-2X | | | |
| N–H···N | Мономер, C ₃ H ₄ N ₂ | 2.9 | 110 | 90 | 45 | – | 140 (?) |
| | Димер, C ₁₅ H ₁₁ BrN ₂ | 2.82 | 105 | 97 | 43 | 90 | 50 |
| | Тетрамер, C ₁₅ H ₁₂ N ₂ | 2.88 | – | – | 48 | 45 | 80 |
| O–H···O | Бензойная кислота (C ₆ H ₅ COOH) | 2.63 | 114 | 100 | 86 | 100 | 120 |
| | Терефталевая кислота (C ₈ H ₆ O ₄) | 2.61 | 119 | 105 | 106 | 200 | 100 |

* Рассчитанные величины частот колебаний приводятся без корректирующего множителя.

** Экспериментальные значения частот колебаний относятся к 5 К.

Наибольшая температура начала туннелирования ($T_{\text{tun}} = 200$ К) принадлежит терефталевой кислоте, что обусловлено общей большей прочностью связей O–H···O по сравнению с N–H···N. Именно O–H···O-связь с протонным таутомеризмом в наибольшей степени приближается к так называемой низкобарьерной водородной связи (low-barrier hydrogen bonds, LBHBs), при которой $U_0 < kT$.

Среди соединений с таутомерной связью N–H···N мономеры C₃H₄N₂ (см. рис. 11.12) вообще не обнаруживают туннелирования (хотя процесс упорядочения вполне возможен), в то время как димер C₁₅H₁₁BrN₂ показывает максимальное для N–H···N значение $T_{\text{tun}} = 100$ К. Последнее согласуется с коротким расстоянием N···N в димере.

Таким образом, рамановские спектры кристаллов в интервале температур 5–300 К прекрасно иллюстрируют поведение протонов на τ -связях, позволяя разделить по температуре различные механизмы распределения протонной плотности, а изучение прыжковых и туннельных процессов становится возможным с помощью простого и доступного метода рамановской спектроскопии.

11.7. ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Как уже упоминалось, благодаря упаковке димеров бензойной кислоты в решетке кристалла структурное положение одного из четырех атомов кислорода, составляющих шестичленный цикл водородной связи (см. рис. 11.12), отличается от структурной позиции трех оставшихся, в результате чего водородные связи димера и его таутомерные формы, L и R , также в незначительной степени отличаются между собой. Потенциальная функция протонов вдоль водородной связи слегка искажается и становится такой, как показано на рис. 11.20.

Иначе говоря, формально в кристаллах бензойной кислоты t -связь не является симметричной, но с экспериментальной точки зрения вопрос лишь в том, насколько сильно потенциальные ямы для протона на связи отличаются между собой: различие может оказаться столь незначительным, что не запретит процессы перемещения протонов, характерных для симметричной t -связи.

Что касается прыжков протонов, происходящих при содействии колебаний молекулы, то они будут происходить в любом случае. Однако туннелирование может оказаться в некоторой степени затрудненным.

Колебание водородной связи $O-H\cdots O$ в кристаллах бензойной кислоты происходит на частоте 86 см^{-1} [12]. Зависимость от температуры спектральных параметров моды 86 см^{-1} (рис. 11.21) практически не отличается от того, что демонстрирует мода 106 см^{-1} в кристаллах ТРА (см. рис. 11.15), с той лишь разницей, что начало процесса туннелирования в бензойной кислоте наблюдается при $T_{\text{тун}} \sim 100\text{ К}$, а упорядочения – при $T_{\text{орд}} \sim 120\text{ К}$. Снижение значения температуры $T_{\text{тун}}$ в бензойной кислоте по сравнению с ТРА соответствуют более длинному расстоянию $O\cdots O$ и представлению о небольшой асимметрии энергий L и R таутомеров в бензойной кислоте. Необычным в кристаллах бензойной кислоты оказывается высокочастотный спектр.

В высокочастотной области $O-H$ и $C-H$ валентных колебаний при низкой температуре ($T \leq 60\text{ К}$) в спектрах бензойной кислоты возникает серия узких и слабых по интенсивности линий (рис. 11.22) – явление,

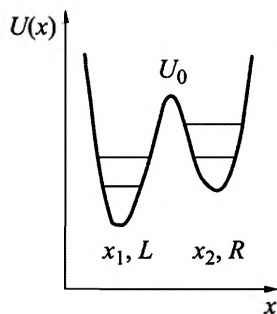


Рис. 11.20. Реальный потенциал протонов водородной связи в кристаллах бензойной кислоты

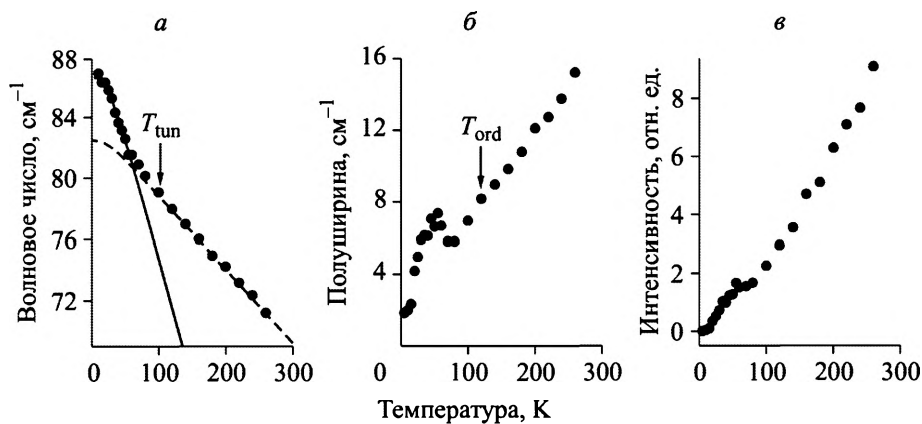


Рис. 11.21. Зависимость положения максимума (*a*), полуширины (*б*) и относительной интенсивности (*в*) моды 86 см⁻¹ от температуры в кристаллах бензойной кислоты

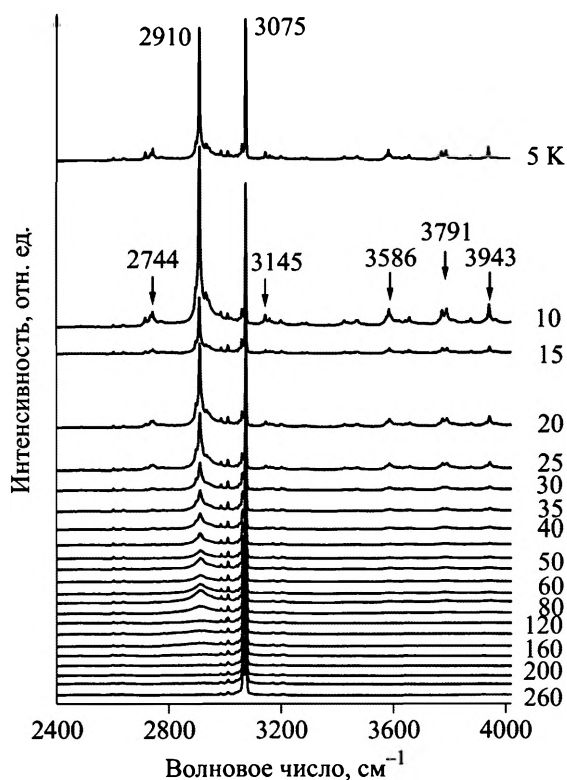
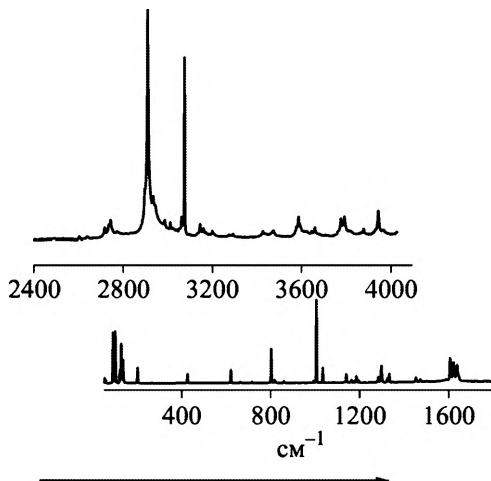


Рис. 11.22. Раман-спектры кристаллов бензойной кислоты в высокочастотной области при различных температурах

Рис. 11.23. Сопоставление спектров высокочастотных (2400–4000 см^{-1} ,верху) и внутримолекулярных (50–1700 см^{-1} ,внизу) колебаний при $T = 10\text{ К}$



не наблюдаемое в других соединениях с циклической Н-связью.

Кроме того, также при температуре ниже 60 К в спектре появляется узкая линия при 2910 см^{-1} , интенсивность которой становится

очень высокой (выше, чем интенсивность линий С–Н валентных колебаний) при температуре 10–15 К. При дальнейшем понижении температуры от 10 до 5 К интенсивность как серии слабых линий, так и линии 2910 см^{-1} начинает затухать.

Расстояние в волновых числах между слабыми узкими линиями не является постоянным и не образует какой-то правильный ряд, поэтому всю серию нельзя интерпретировать как резонансные повторения комбинации О–Н-колебания и какой-либо моды (или группы мод). Однако при внимательном рассмотрении можно обнаружить, что линии в возникающей низкотемпературной серии расположены примерно с теми же интервалами, что и моды кристаллических и внутримолекулярных колебаний в области 50–1700 см^{-1} .

На рис. 11.23 представлены спектры внутримолекулярных (внизу) и высокочастотных (вверху) колебаний при 10 К. Можно видеть, что слабые узкие линии в высокочастотном спектре (2400–4000 см^{-1}) расположены и разделены между собой в том же порядке, что и моды спектра кристаллических и внутримолекулярных колебаний (50–1700 см^{-1}). Другими словами, спектр слабых мод в высокочастотной области действительно является спектром второго порядка, состоящим из составных тонов валентного водородно-связанного колебания О–Н и внутримолекулярных колебаний (некоторые различия между спектрами первого и второго порядков мы обсудим ниже). Само валентное колебание О–Н не регистрируется, но его частота должна приходиться на $\sim 2650\text{ см}^{-1}$.

Как было показано в работе [13], при понижении температуры и благодаря кристаллическому окружению димер бензойной кислоты испытывает перекос, схематически изображенный на рис. 11.24.

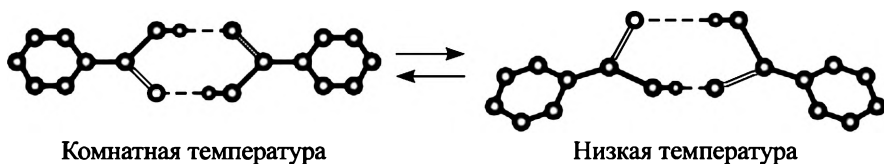


Рис. 11.24. Перекос димера бензойной кислоты в кристалле при низкой температуре

Из-за перекоса центрального фрагмента димера длины двух водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ становятся различными в одном и том же таутомере. При этом валентное колебание $\text{O}-\text{H}$ с частотой $\sim 2650\text{ см}^{-1}$ должно принадлежать той связи из двух в *L*-таутомере, остающемуся при низкой температуре, которая короче. Появление спектра второго порядка означает, что внутримолекулярные колебания получают возможность очень сильного взаимодействия с валентной модой $\text{O}-\text{H}$ короткой водородной связи, значительно более сильного, чем, например, известное взаимодействие решеточных фононов, модулирующих расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ в кристалле, с обычной $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородной связью. Можно предположить, что в кристалле бензойной кислоты при низкой температуре те внутримолекулярные колебания, которые модулируют расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$, могут провоцировать ситуацию, когда две близко расположенные потенциальные ямы сливаются в одну (переход от двухъямного потенциала к одноямному в кратчайшей из двух водородных связей в *L*-таутомере). Это и будет означать возникновение очень сильного взаимодействия соответствующих внутримолекулярных мод с $\text{O}-\text{H}$ валентным колебанием, т.е. взаимодействия, провоцирующего возникновение спектра второго порядка. Проявление такого взаимодействия напоминает образование давидовских солитонов в кристалле (см. § 11.5).

Важно отметить, что обсуждаемый переход потенциала взаимодействия из двух- в одноямный является не переходом между *L*- и *R*-таутомерами, а переходом внутри одного и того же *L*-таутомера. Положение максимума слабых линий второго порядка и моды 2910 см^{-1} не меняются с температурой. Это, вероятно, означает, что возникающее новое состояние короткой водородной связи не является стабильным, а существует только как результат взаимодействия колебаний.

Интенсивную моду 2910 см^{-1} следует отнести к валентному $\text{O}-\text{H}$ -колебанию второй водородной связи *L*-таутомера, той, которая становится слабой вследствие перекоса. Частота этой моды не коррелирует с частотой какого-либо молекулярного колебания

(см. рис. 11.22), но ее интенсивность меняется с температурой точно так же, как интенсивность мод второго порядка. Кроме того, численные значения перекося, приводимые в работе [13], и образующиеся при этом длины водородных связей также дают основание для отнесения моды 2910 см^{-1} к колебанию слабой связи *L*-таутомера.

Необычное поведение спектра в высокочастотной области, описанное выше, не относится к уникальным свойствам только кристаллов бензойной кислоты. Аналогичное явление наблюдалось и в кристаллах ромбического парацетамола [14], и также при температуре ниже 60 К. Из этого следует, что предположенная способность к переходу от двух- к одноявному потенциалу при взаимодействии с внутримолекулярными колебаниями является скорее свойством $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ водородной связи вообще, чем только этой связи в кристаллах бензойной кислоты.

Таким образом, молекулярные кристаллы, в структуре которых могут быть реализованы τ -связи с симметричным окружением, создают очень хорошую возможность для исследования поведения протонов на сильных водородных связях, изучения прыжковых процессов и туннелирования простым и доступным методом рамановской спектроскопии.

11.8. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Кроме туннелирования, в раман-спектрах кристаллов с τ -связью наблюдается еще один поразительный эффект, относящийся к проявлению протонами квантовых свойств при низкой температуре. Речь идет о зависимости полуширины моды трансляционных колебаний от температуры в некоторых кристаллах. На рис. 11.21, б показана полуширина моды 86 см^{-1} как функция температуры в кристаллах бензойной кислоты. При $T < 80\text{ К}$ полуширина моды начинает неожиданно возрастать, показывая максимум при $T \sim 60\text{ К}$, а затем вновь быстро уменьшаться. Аналогичный эффект, но слабее выраженный, обнаруживают и моды 1467 , 1616 и 1633 см^{-1} , относящиеся к симметричному и антисимметричному валентным колебаниям карбоксильной группы $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Наблюдаемый всплеск приходится на область температур, в которой происходит упорядочение протонов, и означает, что неожиданно процесс упорядочения прекращается, а прыжки протонов возобновляются. Это явление может относиться к квантовым эффектам в кристалле.

Выше упоминалось, что при низкой температуре одна из τ -связей димера бензойной кислоты укорачивается настолько, что колебания атомов, модулирующих длину этой связи, провоцируют переход потенциала протона от двухъямного к одноявному. Следовательно, при понижении потенциального барьера между минимумами наступает момент, когда неопределенность в импульсе протона ($\Delta x \Delta p \sim \hbar$) становится сравнимой с высотой барьера U_0 и протоны получают возможность преодоления барьера без участия колебаний, провоцирующих прыжки. Иначе говоря, прыжки протонов возобновляются, но благодаря не колебаниям, провоцирующим прыжки, а квантовой неопределенности импульса протонов. При дальнейшем понижении температуры и уменьшении барьера энергия нулевых колебаний протона становится выше барьера, что означает переход к одноявному потенциалу. Именно этот процесс и сопровождается заметным уменьшением интенсивности линий второго порядка при $T \rightarrow 0$ К (см. рис. 11.22).

Глава 12

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ H_2O В ПОЛОСТЯХ БЕРИЛЛА И ДРУГИХ МИНЕРАЛОВ

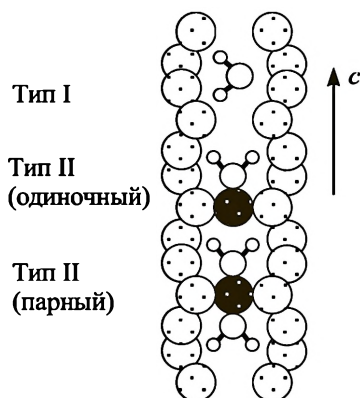
В настоящей главе будет рассматриваться главным образом применение раман-спектроскопии для исследования состояний одиночных молекул, изолированных в полостях кристаллов минералов.

В структуре многих минералов имеются небольшие полости, часто образующие каналы в кристалле. В полостях могут быть включены посторонние атомы или небольшие молекулы, такие как H_2O , CO_2 , N_2 , CH_4 и др. Таким образом, эти кристаллы входят в состав широкого и чрезвычайно интересного химического класса соединений включения. При исследовании соединений включения наибольший интерес представляет взаимодействие гость – хозяин, ориентация молекулы-гостя в полости, поведение включенных молекул при различных внешних условиях. т.е. давлении и температуре.

Берилл, $\text{Be}_2\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, относится к канальным кристаллам (рис. 12.1).

Полости образованы атомами кислорода решетки берилла (светлые кружки на рис. 12.1). «Дно» и «крышу» полости составляют шестичленные кольца из атомов кислорода, в центре которых могут находиться щелочные катионы (K, Na; темные кружки на рис. 12.1). Молекулы H_2O могут находиться либо в центре полностью свободных полостей (H_2O , тип I), либо в полостях с уже имеющимся щелочным катионом, где образуют ионную связь с последним (H_2O , тип II). Спектральные свойства обоих типов молекул воды существенно различаются, что делает возможным их раздельное изучение.

Рис. 12.1. Схематическое представление полостей и канала в берилле с включенными щелочными катионами и молекулами воды. Ось c кристалла совпадает с осью каналов и является поворотной осью C_6



12.1. H_2O , ТИП I

Раман-спектр берилла в области частот колебаний H_2O , тип I (отсутствие в кристалле щелочных катионов) приведен на рис. 12.2. В спектре наблюдается лишь одна линия с частотой 3607 см^{-1} , относящаяся к полносимметричной валентной моде ν_1 (A_1 , см. рис. 4.10). Антисимметричное валентное колебание ν_3 (B_1 см. рис. 4.10) не наблюдается при комнатной температуре. Уже это обстоятельство говорит о том, что молекула воды в полости практически не взаимодействует с окружением.

Ориентация молекулы воды типа I в полости может быть легко определена на основании зависимостей, приведенных на рис. 12.3 и 12.4. На рис. 12.3 показаны угловые зависимости интенсивности ν_1 в плоскости ab (перпендикулярной оси канала) и в плоскости ac (включающей ось канала). Из рисунка следует, что молекула не имеет преимущественной ориентации в плоскости ab , но определенным образом ориентирована в плоскости ac .

Ориентация молекулы в плоскости ac , параллельной оси каналов, однозначно определяется поляризованным спектром ИК-поглощения (рис. 12.4). В нем линия 3700 см^{-1} , относящаяся к колебанию ν_3 и указывающая направление дипольного момента в колебании, т.е. направления вектора $\text{H}\cdots\text{H}$ молекулы, интенсивна в спектре, в котором вектор поляризации падающей волны параллелен оси c кристалла, и имеет нулевую интенсивность для поляри-

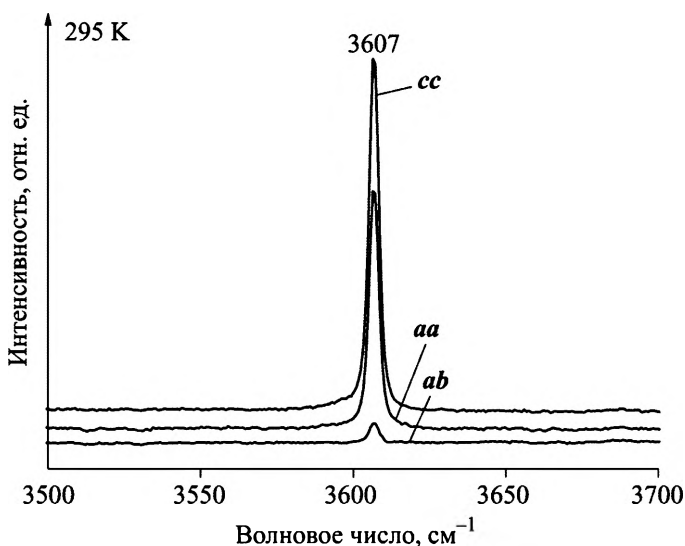


Рис. 12.2. Поляризованные спектры колебания молекул H_2O , тип I в полостях берилла при комнатной температуре

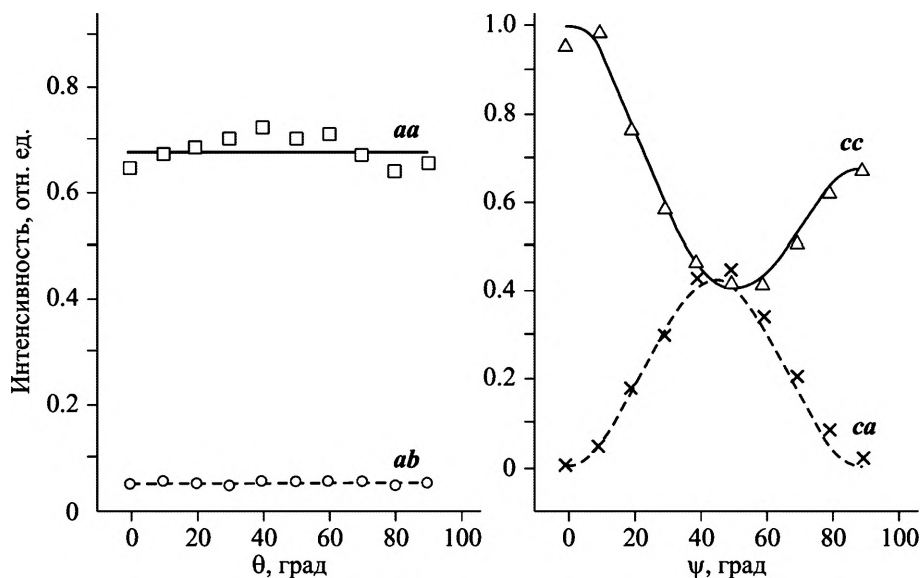


Рис. 12.3. Угловая зависимость интенсивности линии валентного колебания ν_1 3607 cm^{-1} в полости берилла

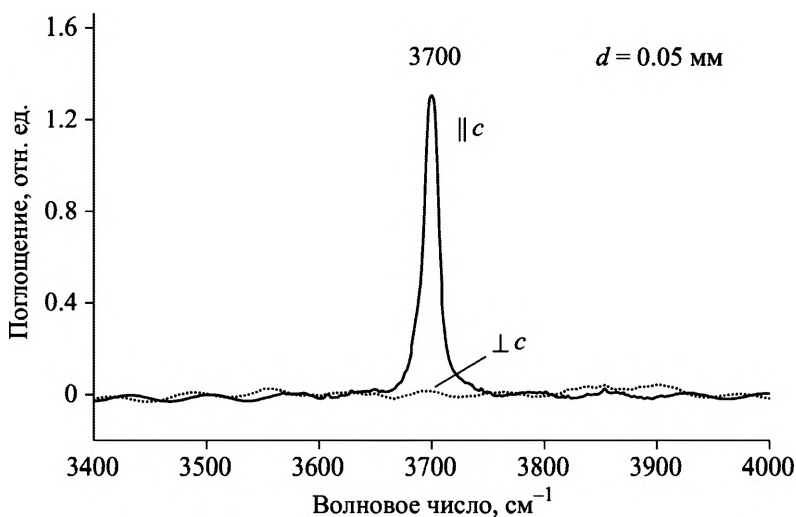


Рис. 12.4. Спектры ИК-поглощения H_2O в берилле. Падающая волна поляризована вдоль (сплошная кривая) и перпендикулярно (точечная кривая) оси c кристалла; d – толщина кристаллической пластинки

зации, перпендикулярной оси каналов. Таким образом, молекула H_2O , тип I ориентирована в полости берилла так, как показано на рис. 12.1 по отношению к оси канала и имеет свободную ориентацию в плоскости, перпендикулярной направлению каналов.

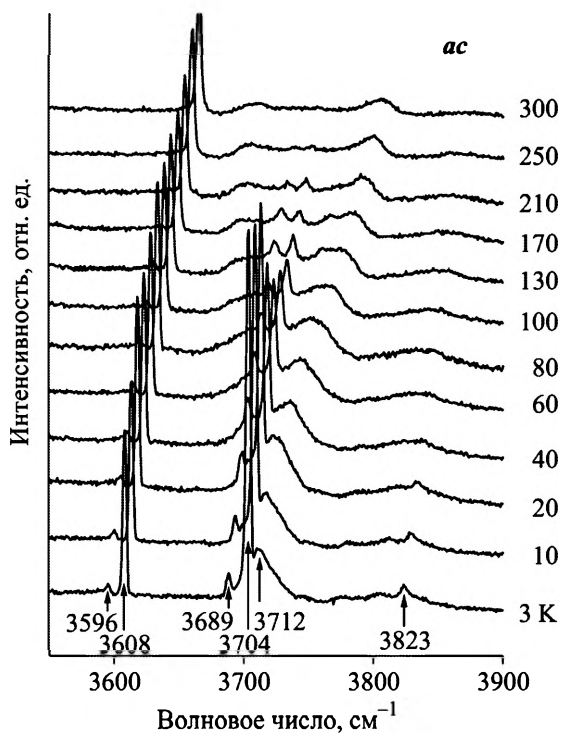


Рис. 12.5. Спектры H_2O в берилле при различных температурах. Каждый последующий спектр сдвинут относительно предыдущего на 5 см^{-1} для лучшей визуализации

При понижении температуры кристалла спектры КР значительно меняются (рис. 12.5) и обнаруживают несколько замечательных особенностей.

Прежде всего, мода ν_3 (3704 см^{-1} при 5 К), не регистрируемая в раман-спектре при комнатной температуре, становится сравнимой по интенсивности с линией полносимметричного колебания ν_1 . Это означает, что изменения поляризуемостей связей O-H молекулы воды в колебании ν_3 уже не компенсируют друг друга, как это имеет место в полностью свободной молекуле. Другими словами, молекула становится несимметричной благодаря взаимодействию одного из ее атомов водорода с окружением. Наиболее чувствительным параметром взаимодействия молекулы с окружением является сама частота валентного колебания, ν_1 или ν_3 .

На рис. 12.6 показано, как меняется интенсивность моды ν_3 и частота моды ν_1 от температуры. Обе зависимости обнаруживают

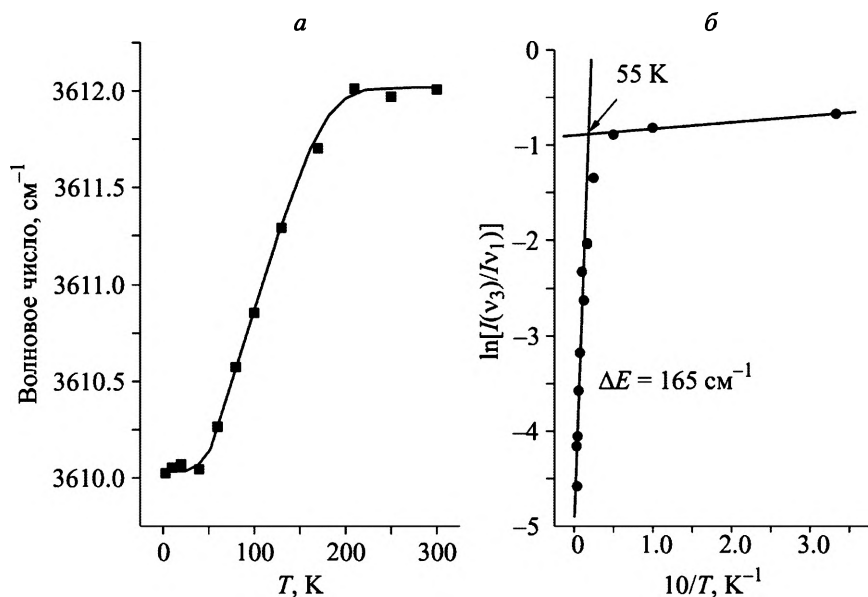


Рис. 12.6. Зависимость частоты колебания ν_1 (а) и отношения интенсивностей ν_3/ν_1 (б) от температуры

насыщение при ~ 50 K. Небольшое уменьшение частоты ν_1 с понижением температуры происходит благодаря образованию очень слабой водородной связи одного из атомов водорода молекулы с решеткой кристалла при неизменной ориентации всей молекулы. Это означает, что молекула H_2O при охлаждении кристалла смещается из центра полости к одному из кислородных колец, образуя слабую, возможно, многоцентровую водородную связь с ним.

Две узкие и слабые линии, 3596 и 3689 см^{-1} , регистрируемые при низкой температуре, также относятся к колебаниям молекулы воды, но находящейся по соседству с полостью, занятой неконтролируемой примесью, поэтому не представляют интереса. А вот поведение широкой полосы с максимумом при 3712 см^{-1} и проявляющейся в спектре как плечо моды ν_3 чрезвычайно интересно. Эта полоса смещается в высокочастотную область с ростом температуры и одновременно появляется ее зеркальное отображение с левой стороны от моды ν_3 со смещением в низкочастотную область при повышении температуры. Очевидно, эти полосы представляют суммарный (стоксовый) и разностный (антистоксовый по отношению к низкочастотному колебанию, которое «гибнет» при рассеянии) комбинационные тоны моды ν_3 и колебания с очень низкой частотой, т.е. трансляционного колебания молекулы воды в полости. Поскольку комбинационные тоны проявляются в

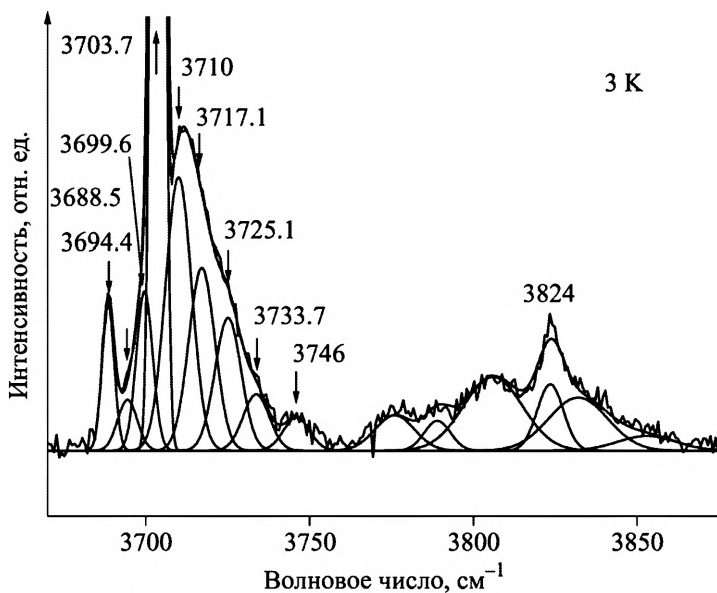


Рис. 12.7. Разложение низкотемпературного КР-спектра на компоненты

ас-спектре одновременно с модой ν_3 симметрии B_1 , то симметрия трансляционного колебания должна быть A_1 для того, чтобы прямое произведение оставалось B_1 -симметрии. Полносимметричной трансляцией H_2O является трансляция T_z (см. рис. 4.10), т.е. смещение молекулы вдоль ее оси второго порядка. Смещение стоксовой части спектра в высокочастотную, а антистоксовой – в низкочастотную области с повышением температуры является, возможно, результатом температурного изменения размера полости берилла и соответственного увеличения частоты трансляционного колебания. В самом деле, с увеличением температуры амплитуды колебаний всех атомов кислорода, образующих полость, увеличиваются, что должно привести к уменьшению свободного объема полости.

На рис. 12.7 показано разложение низкотемпературного спектра на компоненты, из которого следует, что стоксова часть спектра состоит из набора линий $\nu_3 + n\omega$, где $\nu_3 = 3703.7 \text{ см}^{-1}$ и $\omega = 6.3 \text{ см}^{-1}$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Однако позиции максимумов компонент не следуют строго соотношению $\nu_3 + n\omega$, а величина «добавки» увеличивается с ростом n , а именно энергия второго, третьего и т.д. состояний есть $2\omega + 0.8$, $3\omega + 2.5$, $4\omega + 4.8$, $5\omega + 10.8 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Наблюдаемая нелинейность является следствием ангармоничности потенциала трансляционного H_2O -колебания большой амплитуды в полости кристалла. (Валентная ν_1 мода, характери-

Энергия (см^{-1}) возбужденных состояний для различных видов потенциала. Во всех случаях энергия перехода ω из основного состояния в первое возбужденное включает в себя ангармоническую поправку и предполагается равной 6.3 см^{-1}

| Номер возбужденного состояния | Потенциал | | | |
|-------------------------------|---------------|------------------|-------------------|------------------|
| | Гармонический | Леннард – Джонс* | «Частица в ящике» | Данная работа |
| 1 | ω | ω | ω | ω |
| 2 | 2ω | $2\omega - 0.5$ | $2\omega + 4.2$ | $2\omega + 0.8$ |
| 3 | 3ω | $3\omega - 1.5$ | $3\omega + 12.6$ | $3\omega + 2.5$ |
| 4 | 4ω | $4\omega - 2.9$ | $4\omega + 25.2$ | $4\omega + 4.8$ |
| 5 | 5ω | $5\omega - 4.8$ | $5\omega + 42$ | $5\omega + 10.8$ |

* В оригинальной работе [2] энергия состояний выражена в единицах от минимального значения энергии потенциальной ямы.

зующаяся большим динамическим дипольным моментом, взаимодействует с трансляционным колебанием молекулы воды, образуя составные тоны большой интенсивности, в то время как комбинации моды ν_1 с теми же трансляциями не наблюдаются совсем. Это означает, что электрооптическая ангармоничность, т.е. нелинейность поляризуемости и/или дипольного момента, может играть важную роль в наблюдаемом рассеянии второго порядка.) То, что расстояние между уровнями не уменьшается (как обычно происходит в случае ангармоничности потенциала), а увеличивается, означает, что функция, описывающая потенциал, отличается от квадратичной в сторону увеличения показателя степени. Можно попытаться описать поведение молекулы в полости, используя либо приближение ван-дер-ваальсова взаимодействия, либо модель частицы в прямоугольной потенциальной яме. Ван-дер-ваальсово взаимодействие обычно описывается потенциалом Леннарда – Джонса. Расчет энергетических состояний в таком потенциале показал [2], что уровни энергии сходятся с ростом квантового числа n (табл. 12.1).

Дискретные же состояния, возникающие в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме, определяются следующим выражением [3]:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad (12.1)$$

где m – масса частицы, a – ширина потенциальной ямы, т.е. разница между размером полости и молекулы. Энергия $\hbar\omega$ трансля-

ционной моды молекулы воды соответствует переходу из основного состояния ($n = 1$ для прямоугольной потенциальной ямы) в первое возбужденное состояние ($n = 2$), 2ω соответствует изменению n от $n = 1$ до $n = 3$ и т.д. Предполагая $E_2 - E_1 = 6.3 \text{ см}^{-1}$, легко подсчитать энергии обертонов высших порядков (табл. 12.1). Из таблицы видно, что расстояние между колебательными состояниями увеличивается с ростом квантового числа n . Иными словами, движение H_2O в полости берилла похоже на движение частицы в прямоугольной потенциальной яме. Энергия первого возбужденного состояния, равная 6.3 см^{-1} , может быть получена из (12.1) при $a = 2.1 \text{ \AA}$. Это значение вполне разумно для молекулы воды в полости берилла.

Разложение, представленное на рис. 12.7, содержит не только стоксовы, но и антистоксовы компоненты. Появление антистоксовых мод при 3 К обязано, без сомнения, чрезвычайно низкой частоте трансляционного колебания молекулы воды. Оно позволяет, принимая во внимание соотношение (1.27), оценить истинную температуру кристалла в месте измерения спектра. Последняя может отличаться от температуры кристалла, указываемой тепловым датчиком, благодаря локальному нагреву образца сфокусированным лазерным лучом. Рассчитанная из соотношения для интенсивностей стокс/антистокс (1.27) температура равна 7–10 К вместо 3 К, указываемой сенсором. Таким образом, нагрев прозрачного кристалла лазерным излучением ($\lambda = 488 \text{ нм}$, мощность излучения $\sim 1 \text{ мВт}$ на поверхности кристалла, диаметр пятна $\sim 1 \text{ мкм}$) составляет 4–7 град.

На рис. 12.8 представлены поляризованные спектры H_2O , тип I в берилле при 5 К. В них наблюдаются широкие и слабые полосы, отстоящие примерно на 200 см^{-1} от ν_1 или ν_3 . Поскольку, как мы убедились выше, частоты трансляционных колебаний молекулы в полости на один-два порядка меньше, то наблюдаемые моды следует отнести к суммарным тонам валентных колебаний ν_1 или ν_3 и либрационных колебаний H_2O в полости (ограниченных вращений) (табл. 12.2).

Как видно из табл. 12.2, в составных модах принимают участие два различных колебания с частотами 193 и 212 см^{-1} . Чтобы определить их симметрию и сделать корректное отнесение, необходимо установить симметрию составных колебаний в группе C_{2v} молекулы. Это легко сделать, принимая во внимание ориентацию H_2O , тип I в полости и соотношение между осями кристалла и молекулы (табл. 12.2).

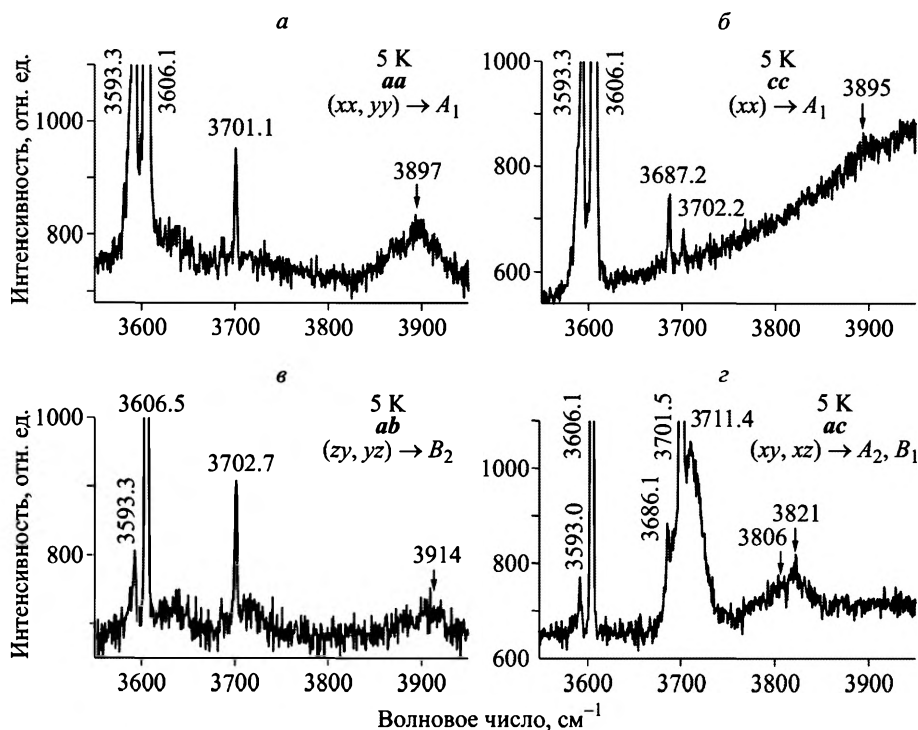


Рис. 12.8. Поляризованные спектры колебаний H_2O , тип I в полостях берилла при 5 K

Таблица 12.2

**Частоты компонент (см^{-1}) и симметрия составной моды
в группе симметрии молекулы H_2O**

| Частота составной моды | Условия наблюдения | Частоты компонент составной моды | Симметрия составной моды |
|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 3895 | (aa, cc) | $\nu_3 (3702) + 193$ | A_1 |
| 3914 | (ab) | $\nu_3 (3702) + 212$ | |
| 3821 | (ac) | $\nu_1 (3606) + 215$ | A_2 или B_1 |

Зная симметрию составной моды и одной из ее компонент (ν_1 или ν_3), легко найти симметрию второй компоненты по правилам прямого произведения для колебаний второго порядка:

$$aa, cc \rightarrow A_1 = B_1 (\nu_3) \times B_1 \rightarrow B_1 (T_x, R_y),$$

$$ab \rightarrow B_2 = B_1 (\nu_3) \times A_2 \rightarrow A_2 (R_z),$$

$$ac \rightarrow (A_2, B_1) = A_1 (\nu_1) \times (A_2, B_1) \rightarrow A_2 (R_z), B_1 (T_x, R_y).$$

Отсюда следует, что одна из компонент регистрируемых составных колебаний относится к либрациям R_z (212 см^{-1}), а другая – к R_y (193 см^{-1}). Различие в частотах либраций молекулы H_2O вокруг молекулярных осей z и y соответствует разнице ее моментов инерции I_z и I_y .

12.2. H_2O , ТИП II

Вопрос о поведении молекул H_2O , тип II в полости берилла при различных температурах практически не рассматривался в литературе. На рис. 12.9 показаны поляризованные спектры природных кристаллов берилла, содержащих молекулы H_2O обоих типов, I и II. Полосы 3599 и 3664 см^{-1} относятся соответственно к модам ν_1 и ν_3 молекул H_2O , тип II. То, что антисимметричная мода ν_3 интенсивна в *ac*-спектре и не наблюдается в *ab*, однозначно указывает на ориентацию молекулы в полости, показанную на рис. 12.1: колебание ν_3 интенсивно в плоскости, параллельной плоскости молекулы.

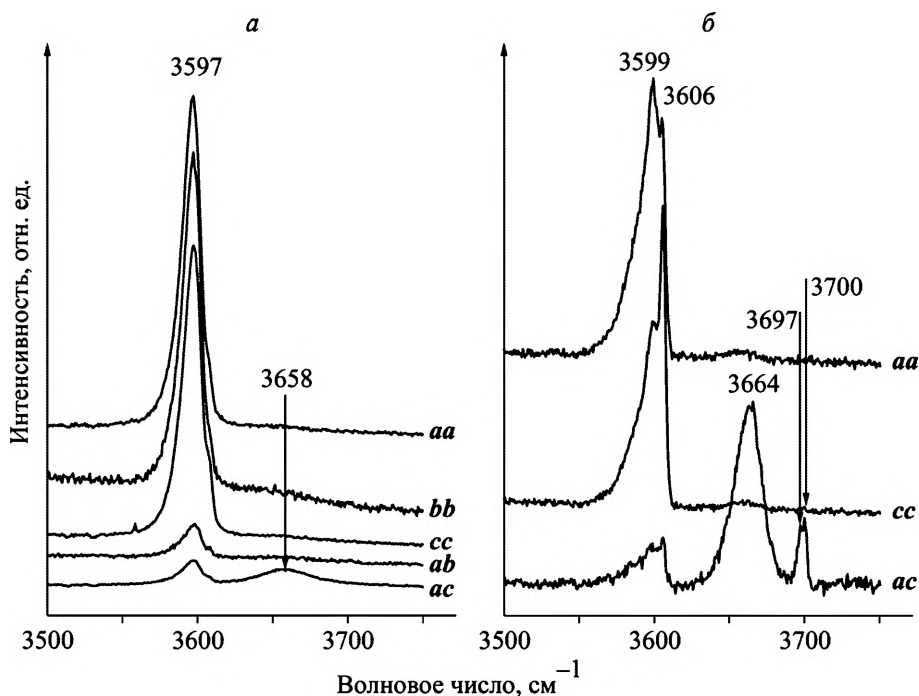


Рис. 12.9. Поляризованные спектры КР кристаллов берилла, содержащих молекулы H_2O обоих типов, I и II.

a – 295 К, *б* – 3 К

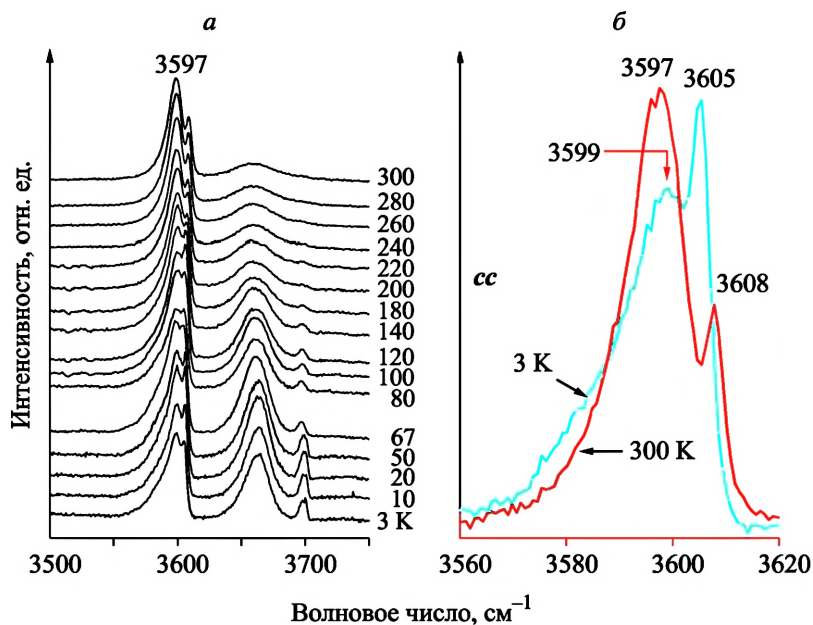


Рис. 12.10. Спектры H₂O.

a – при различных температурах, *б* – *cc*-спектры при 300 и 3 К

В спектрах, приведенных на рис. 12.10, обнаруживается довольно странная особенность: ширина полосы 3599 см⁻¹ (ν_1 H₂O, тип II) увеличивается при понижении температуры. Конечно, это не есть уширение линии самой по себе (с понижением температуры колебательные линии могут только сужаться). Это означает, что некоторые дополнительные компоненты в пределах полосы ν_1 появляются при низкой температуре. В самом деле, разложение спектров (рис. 12.11) показывает, что мода ν_1 состоит из четырех

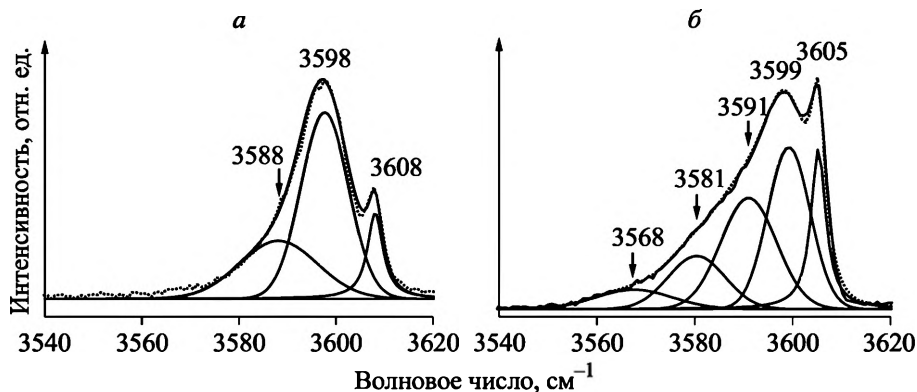
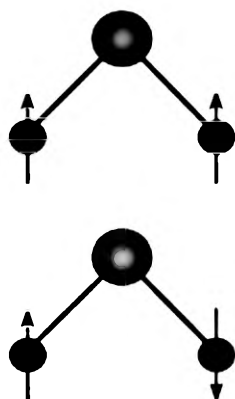


Рис. 12.11. Разложение спектров при 295 К (*a*) и 3 К (*б*) на гауссовы компоненты



орто
 $I = 1$
 $J = 1, 3, 5 \dots$

пара
 $I = 0$
 $J = 0, 2, 4 \dots$

Рис. 12.12. Орто- и пара-изомеры молекул H_2O

компонент ($3568, 3581, 3591$ и 3599 см^{-1}) при 3 К и только из двух (3568 и 3598 см^{-1}) – при комнатной температуре.

Регистрация двух компонент моды ν_1 при 295 К неудивительна, поскольку частота колебания зависит от того, сколько молекул воды, одна или две, связаны с щелочным катионом (см. рис. 12.1).

Иными словами, одна из компонент, 3588 см^{-1} , принадлежит одиночной молекуле воды, а другая, 3598 см^{-1} – парной. Природа дополнительных низкотемпературных состояний, однако, совсем другая. Чтобы интерпретировать наблюдаемый спектр, необходимо предположить, что молекула H_2O свободно вращается вокруг молекулярной оси C_2 (совпадающей в данном случае с осью каналов кристалла, см. рис. 12.1).

Хорошо известно, что молекула H_2O характеризуется двумя различными состояниями ядерного спина: *орто* (спины атомов водорода параллельны, полный спин $I = 1$) и *пара* (спины антипараллельны, $I = 0$) (рис. 12.12).

Момент вращения J вокруг молекулярной оси C_2 может принимать нечетные значения $J = 1, 3, 5, \dots$ для *орто*- H_2O и четные $J = 0, 2, 4, \dots$ для *пара*-изомеров. Статистический ядерный вес $(2I + 1)$ делает отношение *орто*- и *пара*-изомеров равным $3 : 1$ при комнатной температуре. что действительно наблюдается в газовой фазе [4]. Переход *пара* \leftrightarrow *орто* запрещен, во всяком случае, в отсутствие столкновений или химического взаимодействия. Свободное вращение молекул H_2O типа II вокруг молекулярной оси C_2 в полостях берилла должно подчиняться правилам отбора для ядерных изомеров.

При понижении температуры *пара*- H_2O переходят в нулевое вращательное состояние ($J = 0$), а *орто*-изомеры вынуждены оставаться в одном из возбужденных вращательных состояний при любой температуре. Атомы водорода *пара*- H_2O , находящейся в состоянии покоя, получают возможность для взаимодействия с окружением (решеткой кристалла-хозяина), чего лишены вращающиеся молекулы, и это дополнительное взаимодействие понижает частоту колебания ν_1 покоящейся молекулы. По этой причине частоты колебаний *орто*- и *пара*- H_2O должны быть различными при

$T < 30$ К, т.е. температуре, соответствующей разнице в энергии низших вращательных состояний *орто*- и *пара*-H₂O [1], а появление в низкотемпературном спектре двух дополнительных компонент является следствием спектрального разделения *орто*- и *пара*-изомеров одиночных и парных молекул H₂O. Таким образом, молекулы H₂O, тип II в полостях берилла изолированы, фиксированы, строго ориентированы, свободно вращаются вокруг молекулярной оси C₂, и их суммарный ядерный спин имеет значение 0 или 1.

12.3. H₂O В ПОЛОСТЯХ ДРУГИХ МИНЕРАЛОВ

Одиночные (изолированные) молекулы H₂O в полостях кристаллов оказались очень удобным объектом для исследования свойств водородной связи O—H...O. Дело в том, что молекулы воды в кристаллах заполняют практически весь ряд возможных состояний по числу водородных связей: от H₂O, не связанной с окружением, до H₂O с одной, двумя, тремя и четырьмя водородными связями на молекулу, одинаковыми или различными по силовой константе (см. гл. 11). Это позволяет дифференцировать свойства водородной связи и создать своеобразную «базу данных» свойств водородных связей H₂O и самой молекулы воды в различных условиях. Кроме того, молекулы H₂O в полостях кристаллов упорядочены и ориентированы, что создает благоприятные условия для использования эффективного аппарата поляризационной рамановской спектроскопии ориентированных кристаллов для исследования их колебательных спектров. Наконец, колебательные спектры одиночных молекул в кристаллах без труда могут быть получены в широком интервале температур (от 3 К до температур дегидратации кристаллов, т.е. 300–800 °С) и внешних давлений.

Рассмотрим спектральные характеристики водородносвязанных O—H валентных колебаний, т.е. их частоту, полуширину, интенсивность и поляризацию, на примере различных минералов как матриц для включенных молекул H₂O.

Частота колебаний H₂O. Эта характеристика колебаний оказалась наиболее простой в интерпретации. Группа симметрии молекулы H₂O – C_{2v}. В свободной молекуле в газовой фазе длина связи O—H равна 0.9572 Å, а угол между связями – 104.52°. Все три колебательные моды, т.е. симметричная валентная $\nu_1(A_1)$, симметричная деформационная $\nu_2(A_1)$ и антисимметричная валентная $\nu_3(B_1)$, активны в КР и ИК. Частоты внутренних колебаний свободной H₂O хорошо известны как из экспериментальных измерений, так и из численных расчетов: 3656.65 (ν_1), 1594.59 (ν_2) и 3755.79 см⁻¹ (ν_3).

В полостях кристаллов частоты валентных колебаний сдвигаются в низкочастотную область на небольшую величину, $\sim 50 \text{ см}^{-1}$, уже только благодаря кристаллическому окружению. Возможно, этот эффект проявляется благодаря поляризации связей H_2O в решетке кристалла-хозяина. В дальнейшем понижение частоты колебаний H_2O происходит вследствие водородного связывания в согласии с зависимостью, установленной для водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (см. гл. 11).

При образовании молекулой воды в кристаллах водородной связи, как правило, несимметричной по силовой константе, понятие симметричной и несимметричной моды теряет смысл, и колебания каждой из двух связей $\text{O}-\text{H}$ молекулы H_2O становятся в большей степени индивидуальными.

Полуширина линий колебаний H_2O . Образование водородной связи с атомами решетки кристалла-хозяина означает для молекулы H_2O как химическое, так и колебательное взаимодействие с окружением. В самом деле, из-за сильной зависимости валентного колебания $\text{O}-\text{H}$ от расстояния донор – акцептор в водородной связи (см. рис. 11.4) возникает взаимодействие между валентными колебаниями H_2O и колебаниями, модулирующими расстояние донор – акцептор, т.е. трансляционными модами как самой H_2O в полости, так и решеточными колебаниями кристалла-хозяина. Колебательное взаимодействие приводит к возникновению новых каналов распада возбужденного валентного колебания, уменьшению его времени жизни и, следовательно, уширению линии колебания.

В качестве примера на рис. 12.13 приведена схема водородных связей молекулы H_2O и OH -групп в полости минерала гемиморфита ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а на рис. 12.14 – спектры валентных колебаний молекул H_2O и OH -групп в полостях гемиморфита при 4 и 300 К, демонстрирующие изменение ширины колебательных мод с температурой. Температура в данном случае регулирует заселенность низкочастотных кристаллических мод. В самом деле, частоты кристаллических фононов лежат обычно в области

$50\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ (в зависимости от конкретного соединения). Больцмановская заселенность таких фононов изменяется от 0 до 1 в области температур 4–300 К.

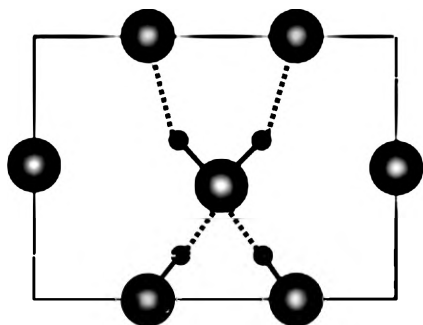


Рис. 12.13. Система водородных связей молекулы H_2O (в центре) и OH -групп в полости минерала гемиморфита

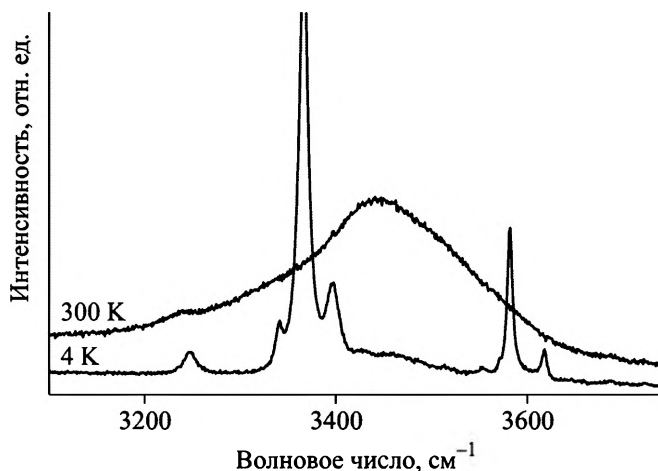


Рис. 12.14. Спектры валентных колебаний H_2O и OH -групп в полости гемиморфита при 4 и 300 К. Молекула H_2O в полости образует водородную связь с OH -группами кристалла как донор (линии $\sim 3400\text{ см}^{-1}$ при 4 К) и как акцептор ($\sim 3600\text{ см}^{-1}$) [5]

Чем выше заселенность фононных состояний, тем больше вероятность распада моды $\nu_{\text{хн}}$ с их участием, в том числе и распада с участием нескольких фононов одновременно. Этим объясняется как сильное возрастание ширины линии с температурой, так и сама эта ширина. То, что активное взаимодействие водородносвязанного валентного колебания с решеточными фононами действительно имеет место, можно видеть из рис. 12.15, где крупным планом показана область составных частот в спектре КР гемиморфита, т.е. рассеяния на комбинациях $\nu_{\text{он}}$ с решеточными фононами (в данном случае с трансляционными колебаниями самих молекул H_2O и решетки кристалла-хозяина).

Конечно, процесс распада с участием низкочастотных фононов возможен лишь при больших значениях параметра взаимодействия χ между низко- и высокочастотными модами. Как видно из зависимости частоты колебания O-H от силы водородной связи (см. рис. 11.4), параметр χ возрастает с увеличением прочности водородной связи и, соответственно, уменьшением $\nu_{\text{он}}$. Иллюстрацией данного положения служит рис. 12.16, где представлена зависимость полуширины валентной O-H -моды молекулы H_2O от частоты $\nu_{\text{он}}$.

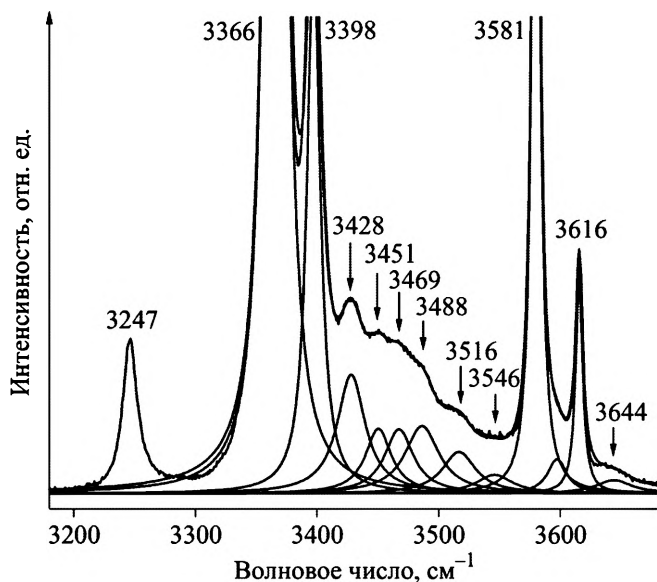


Рис. 12.15. Спектр составных частот валентных колебаний молекул H_2O в полостях гемморфита с трансляционными колебаниями самой H_2O и решетки кристалла-хозяина

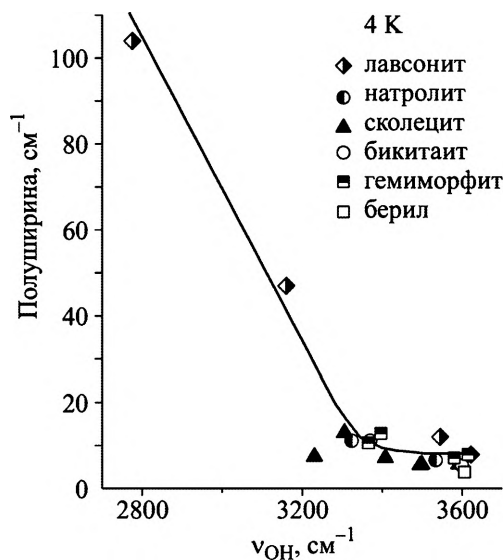
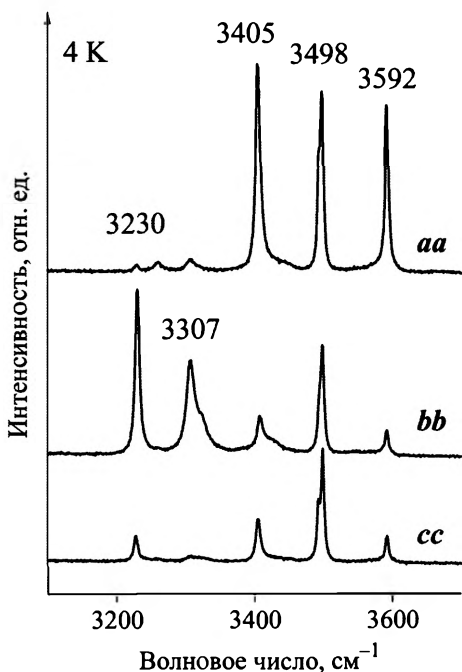
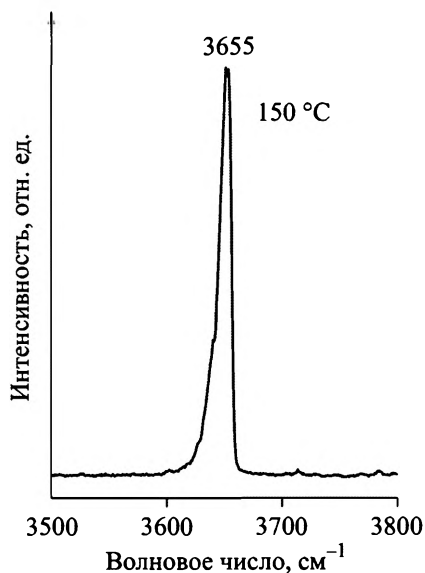


Рис. 12.16. Соотношение между полушириной полос и частотой валентного колебания ν_{OH} водородносвязанных молекул H_2O в различных кристаллах минералов при 4 К [6].

Рис. 12.17. Неполаризованный спектр КР H_2O в газовой фазе в области валентных колебаний

Интенсивность полос О–Н.

Проблема интенсивности колебательных (ИК и КР) мод H_2O в условиях водородного связывания различной степени все еще не закрыта. На рис. 12.17 представлен неполаризованный спектр КР H_2O в газовой фазе в области валентных колебаний. На спектре видна интенсивная мода ν_1 и переходы между вращательными уровнями на ее низкочастотном крыле. Мода ν_3 не регистрируется, т.е. ниже предела обнаружения. Это связано с тем, что в антисимметричной моде изменения поляризуемостей связей О–Н разнонаправлены и компенсируют друг друга, в то время как в симметричной моде они складываются. Как уже упоминалось, в полостях кристаллов реализуется чаще всего несимметричная водородная связь H_2O с окружением и колебания ОН-связей становятся в значительной степени индивидуальными.



Что касается интенсивности, то существуют различные, прямо противоположные мнения о зависимости интенсивности линий от силы водородного связывания.

На рис. 12.18 представлены поляризованные спектры КР-колебаний связей О–Н в решетке сколецита ($\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), где в каждой полости находятся по три молекулы воды разной степени водородного связывания с ионами кислорода кристалла-хозяина.

Рис. 12.18. Поляризованные раман-спектры H_2O в сколеците при 4 К [6]

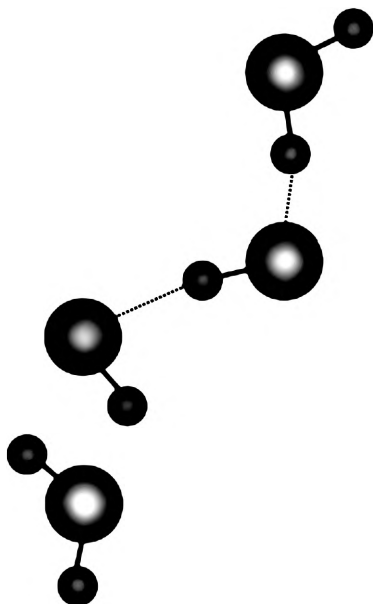


Рис. 12.19. Организация водородных связей гидроксильных групп и молекул H_2O в ячейке лавсонита $(\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$

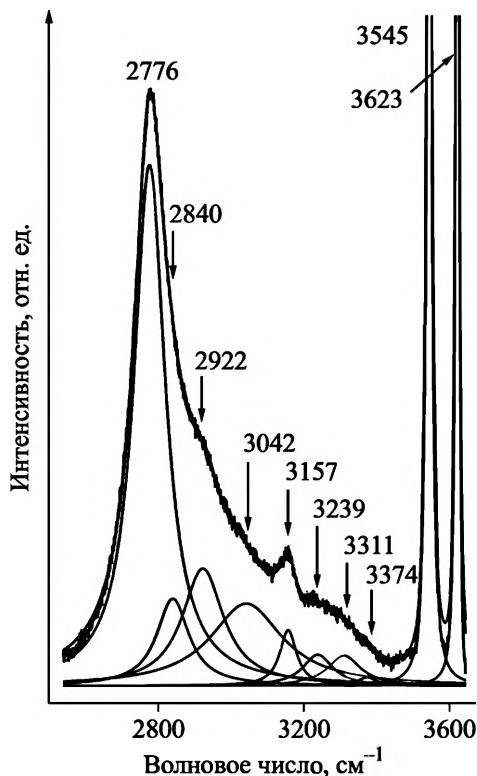


Рис. 12.20. КР-спектр лавсонита в области O-H валентных колебаний при 4 К. Слабые полосы на высокочастотном крыле линии 2776 см^{-1} относятся к составным колебаниям водородно связанных O-H и трансляционных мод [6]

Видно, что все линии, относящиеся к колебаниям O-H , имеют приблизительно одинаковую интенсивность, т.е. нет заметного изменения интенсивности полос в интервале частот колебаний, характерном для слабых H -связей (см. рис. 11.2). Однако, как было показано в гл. 11, интенсивность полос колебаний O-H в сильных водородных связях может быть близкой к нулю.

В лавсоните (рис. 12.19) имеются связи O-H , принадлежащие как молекуле воды, так и гидроксильным группам, а разброс в частотах колебаний (силе H -связи) очень велик – от 2780 до 3620 см^{-1} при 4 К (рис. 12.20). Но и здесь монотонной зависимости интенсивности полос от частоты не наблюдается, что следует из поляризованных спектров лавсонита (здесь не приводятся).

Таким образом, интенсивность O-H -колебаний водородной связи $\text{O-H} \cdots \text{O}$ в раман-спектрах практически не зависит от силы связи в области слабой и средней водородной связи.

Глава 13

СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

13.1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Слабое химическое взаимодействие между молекулами приводит к образованию молекулярных кристаллов. И хотя к молекулярным кристаллам относят и кристаллы некоторых простых веществ (водород, галогены, азот, кислород), металлоорганических соединений, кристаллы полимеров и белков, мы будем здесь обсуждать наиболее распространенный тип молекулярных кристаллов, образованных небольшими органическими молекулами.

Межмолекулярное взаимодействие в молекулярных кристаллах формируется из слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия и примерно на порядок более сильного водородного связывания (но все еще слабого по отношению к другим, традиционным типам химических связей). Соотношение между тем и другим может быть самое разное. Например, аминокислоты обладают развитыми водородными связями и способны образовывать объемные сетки водородных связей, и ван-дер-ваальсовым взаимодействием можно пренебречь. Соединения с ацетамидной группой, например, парацетамол, образуют водородные связи только в одной плоскости, а межплоскостные взаимодействия – ван-дер-ваальсовы. В кристаллах бензойной кислоты две соседние молекулы связаны между собой прочной (относительно) водородной связью, образуя димеры, а взаимодействие между димерами – ван-дер-ваальсово.

Наиболее интересной особенностью молекулярных кристаллов является сильная зависимость их структуры от температуры и давления. Органические молекулы, составляющие кристалл, как правило, низкосимметричны, сетка их связей с соседними молекулами отражает структуру молекулы, а сами связи слабы и легко подвергаются растяжению или сжатию при внешнем воздействии. Это приводит к тому, что при изменении температуры или внешнего давления различные межмолекулярные связи в кристалле изменяются в разной степени, в результате чего молекулы в элементарной ячейке вынуждены корректировать относительную

ориентацию, отслеживая изменение всех взаимодействий с окружением. Другими словами, молекулы в ячейке ориентационно подвижны. Эта подвижность включает в себя и небольшие повороты молекул в ячейке как целого, и повороты отдельных фрагментов молекулы относительно друг друга, изменение конформации молекул, изменение направления водородных связей (переключения связи с одного акцептора на другой), возникновение многоцентровых водородных связей и др. Следовательно, меняя параметры решетки кристалла, можно проследить за тем, как организованы межмолекулярные взаимодействия в нем. Именно подвижность молекул – ориентационная, конформационная, переключение водородных связей и образование новых, наконец, структурные фазовые переходы – является предметом исследования молекулярных кристаллов.

Еще одна веская причина необходимости исследования динамики молекулярных кристаллов заключается в следующем. В последнее время настойчиво разрабатываются подходы для исследования биологических объектов. Эти соединения настолько сложны, что применение традиционных физических методов в их привычном варианте часто сталкивается с серьезными трудностями. И если спектроскопия ЯМР, ЭПР и мессбауэровская имеют дело с отдельными ядрами (атомами) в молекулах и их применение может оказаться достаточно эффективным, то в колебательном спектре неизбежно проявятся все $3n - 6$ нормальных колебания (исключая случай резонанса на колебаниях одного выделенного фрагмента в молекуле), что, конечно, приведет к перекрыванию колебательных мод и регистрации в спектре широких бесструктурных полос.

На первом этапе, однако, можно начать с исследований малых составляющих, «кирпичиков», из которых строятся сложные биологические объекты. Одними из таких составляющих являются аминокислоты и соединения с ацетамидной группой, многие из которых относятся к лекарственным препаратам. Исследования молекулярных кристаллов, образованных данными соединениями, оказываются крайне полезными как сами по себе, так и с точки зрения их свойств как компонентов биологических структур.

Эффекты, наблюдаемые в колебательных спектрах молекулярных кристаллов в зависимости от внешнего воздействия, настолько разнообразны, что сделать какое-то их общее описание на данный момент не представляется возможным. Поэтому в настоящей главе речь пойдет, с одной стороны, о методологии и наборе экспериментальных приемов, используемых при исследовании молекулярных кристаллов, а с другой – мы попытаемся на нескольких конкрет-

ных примерах показать, с чем может столкнуться исследователь при работе с молекулярными кристаллами.

Параметры решетки можно варьировать с помощью температуры или давления. Безусловно, приложение внешнего давления является наиболее прямым и непосредственным способом изменения параметров решетки. Однако, поскольку эксперимент проводится при комнатной температуре, многие линии в спектре уже значительно уширены, а в низкочастотной области кристаллических колебаний они уширены настолько, что перекрываются между собой и образуют широкие полосы, не позволяющие провести корректную процедуру разложения на составляющие. Это лишает экспериментатора возможности проследить за частотами наиболее интересных колебаний, а именно за трансляционными межмолекулярными модами, непосредственно отражающими изменения в сетке водородных связей. Изменение температуры в области 4–300 К (при более высоких температурах многие молекулярные кристаллы начинают разрушаться) также позволяет варьировать параметры решетки, но в меньшем диапазоне, чем в эксперименте с давлением (параметры решетки изменяются в интервале температур 4–300 К приблизительно в той же степени, что и при изменении внешнего давления от 0 до 1–2 ГПа). Однако с понижением температуры линии значительно сужаются, что, во-первых, часто вскрывает новые спектральные особенности, недоступные при комнатной температуре, а во-вторых, позволяет описать поведение спектральных параметров колебательных мод (частоты, полуширины и интегральной интенсивности) известными аналитическими выражениями, облегчающими обнаружение и интерпретацию происходящих структурных изменений. В дальнейшем мы будем использовать температуру как инструмент воздействия на параметры решетки кристалла.

13.2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Порошок или кристалл? Ответ на этот вопрос однозначен: только кристалл, и по нескольким причинам. Как уже неоднократно упоминалось и будет показано ниже на конкретном примере, в спектре кристалла сохраняется связь с кристаллографическим направлением, что позволяет подключить мощную методику поляризационных измерений. Вторая и немаловажная причина состоит в том, что обеспечить надежный тепловой контакт порошкообразного соединения с хладопроводом криостата не представляется возможным из-за плохой теплопроводности самого порошка. По-

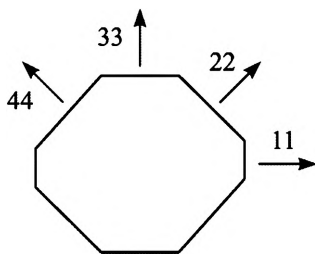
сколько в рамановском эксперименте падающее излучение мощностью ~ 1 мВт фокусируется в пятно диаметром около 1 мкм на поверхности образца, то предотвратить случайный нагрев порошка в точке, куда попадает падающее излучение, оказывается практически невозможным, и, как следствие, мы получаем температурную зависимость спектра с плохо контролируемой температурой.

Приготовление образцов. Получение кристалла является первым, но без преувеличения самым важным этапом исследований, поскольку качество образца определяет успех (или неуспех) всей работы. Обычно кристаллизация образца проводится из раствора (например, спиртового) уже синтезированного порошкообразного соединения. Иногда раман-спектры кристаллов одного и того же соединения (и полиморфной модификации) показывают различие в мелких деталях, особенно при низкой температуре. Причиной этого может быть либо недостаточная химическая чистота образца, либо более сложная проблема с неясным пока решением. Обычно структура кристалла благодаря развитым водородным связям включает в себя как молекулярные цепочки, так и молекулярные циклы. При этом кристалл может оказаться не в полной мере кристаллом, а состоящим из цепочек конечной длины (как в случае полимеров). Длины цепочек могут зависеть от условий кристаллизации. В свою очередь, колебательные спектры кристалла, особенно в низкочастотной области внешних колебаний, также могут оказаться чувствительными к длине молекулярных цепочек и, как следствие, демонстрировать различающиеся от образца к образцу температурные зависимости спектральных параметров.

Ориентация кристаллов. Конечно, надежное определение направления кристаллографических осей осуществляется на монокристалльном рентгеновском диффрактометре. Однако эта процедура требует больших временных затрат и не всегда оправдана. Дело в том, что для регистрации температурных зависимостей поляризованных спектров необходимо иметь несколько образцов (это диктуется условиями измерений, см. ниже). Образцы кристаллов, как правило, имеют небольшие размеры (до десятых долей миллиметра), а их механическая прочность чрезвычайно низка. Другими словами, приготовленный образец может сломаться, потеряться или оказаться непригодным для измерений по каким-либо причинам. Поэтому разумная альтернатива состоит в том, чтобы отобрать для измерений несколько образцов, а их ориентацию осуществить с помощью их раман-спектров.

Моноклинные кристаллы обычно имеют форму либо вытянутых многогранников (иголок), либо пластинок, т.е. обладают

Рис. 13.1. Регистрация поляризованных спектров в плоскости кристалла, перпендикулярной выделенной оси z , для определения ориентации образца



выделенным направлением, совпадающим с одной из кристаллографических осей. Назовем условно это выделенное направление осью z .

Два других направления, x и y , лежат в плоскости, перпендикулярной оси z . На рис. 13.1 показан типичный контур сечения кристалла, перпендикулярного оси z . Из всех выделенных направлений данного сечения (11, 22, 33 и 44) два принадлежат искомым осям x и y , пока неизвестным. Два других направления будут представлять собой поворот кристалла на $+45^\circ$ и -45° вокруг z (угол поворота отсчитывается либо от оси x , либо y , в данном случае это не имеет значения). Поворот раман-тензора на $+45^\circ$ и -45° вокруг одной и той же оси приводит к возникновению двух идентичных раман-тензоров (компоненты повернутых тензоров могут отличаться знаками, но интенсивность линии в поляризованном спектре пропорциональна квадрату компоненты рамановского тензора). Следовательно, из четырех поляризованных спектров, измеренных вдоль направлений 11, 22, 33 и 44, два окажутся идентичными, а два других различными как между собой, так и по отношению к двум первым. Именно эти два последних спектра и относятся к направлениям, параллельным x и y . Для нахождения выделенных кристаллографических направлений не обязательно получать качественные спектры во всем спектральном диапазоне, достаточно иметь, например, спектры низкочастотной области кристаллических колебаний.

Таким образом, мы получаем три выделенных направления, совпадающих с осями кристалла, и можем проводить поляризационные измерения. Привязка выделенных направлений к конкретным кристаллографическим осям известной заранее структуры кристалла может быть сделана уже позже, после получения полных спектров в различных направлениях, сообразуясь с интенсивностями характеристических колебаний в поляризованных спектрах (см. гл. 8). Особенно полезны для этой цели моды валентных колебаний $N-H\cdots O$, $O-H\cdots O$ водородных связей, поскольку они поляризованы и их нахождение в спектре обычно не вызывает затруднений. Предложенный метод определения направления кри-

сталлических осей не является строгим, но оказывается достаточно аккуратным для проведения поляризационных измерений.

Температурные измерения. Современные оптические гелиевые криостаты для рамановских измерений устанавливаются на месте предметного столика входного микроскопа спектрометра. Управление криостатом и контроль температуры полностью компьютеризированы, и реально существует лишь одна проблема – проблема достижения полного теплового контакта образца с хладопроводом криостата. Использование для этой цели различных специальных клеев не является оптимальным решением, поскольку всегда существует вероятность возникновения сильной люминесценции от клея. Кроме того, часто приходится устанавливать образец на хладопроводе таким образом, что площадь контакта хладопровод – кристалл оказывается минимальной, например, при установке на тонкую грань кристалла или торцовую плоскость образца, имеющего игольчатую форму.

Практически идеальным решением является помещение образца в теплопроводящую среду, например, металлический индий, который, с одной стороны, является (при условии его высокой химической чистоты) достаточно мягким и пластичным для того, чтобы хрупкий и небольшой по размеру образец мог быть «запечатан» в нем, а с другой – обеспечивает надежный тепловой контакт образца с хладопроводом. Для этой цели в медной подложке, которая обычно изготавливается экспериментатором и механически скрепляется с хладопроводом криостата, предусматривают полости для заполнения их металлическим индием. Затем уже в индии выдавливаются ямки такой формы, чтобы помещенный в них образец принимал нужную ориентацию по отношению к лабораторным осям. Установленный образец осторожными движениями (кристалл очень хрупкий!) придавливается со всех сторон индием так, чтобы оставалась открытой только верхняя его грань для регистрации спектра.

Поляризационные измерения. При измерении поляризованных спектров молекулярных кристаллов необходимо принимать во внимание следующие аспекты. 1. Кристаллы с низкой симметрией являются двулучепреломляющими, т.е. способными поворачивать плоскость поляризации падающего и рассеянного излучения. По этой причине всегда лучше выбирать направление вектора поляризации параллельно кристаллографической оси. В этом случае поворот плоскости поляризации сводится к минимуму. 2. Многие кристаллы (например, все кристаллы аминокислот, кроме глицина) являются хиральными, т.е. лево- или правовращающими (это не

относится к рацематам, т.е. кристаллам, содержащим те и другие энантиомеры поровну). Оба эффекта – двулучепреломление и хиральность – могут либо усиливать, либо нейтрализовать действие друг друга. 3. В рамановских микроскопах в геометрии обратного рассеяния эффективная глубина образца, с которой собирается рассеянное излучение, невелика и регулируется конфокальным отверстием. Ограничение эффективной рассеивающей глубины резко снижает эффект вращения плоскости поляризации. В противном случае трудно было бы объяснить, почему в спектрах, приводимых ниже, часто линии строго поляризованы, т.е. демонстрируют высокую интенсивность в одном кристаллографическом направлении и нулевую – в двух других.

Регистрация и обработка спектров. При регистрации спектров в течение длительного времени трудно поддерживать постоянными условия, обеспечивающие необходимую спектральную точность измерений. Незначительное изменение, например, температуры в помещении приводит к смещению калибровки спектрометра по частоте на несколько обратных сантиметров. Кроме того, интенсивность регистрируемых спектров зависит от параметров входного и выходного трактов излучения, которые экспериментатору не удастся контролировать в полной мере, в результате чего измеряемые спектры оказываются различными по интенсивности линий по причинам, не связанным с состоянием образца. Поэтому перед началом обработки массивов спектров образца, полученных при температурных и поляризационных измерениях, необходимо корректировать спектры по частоте и интенсивности.

Коррекция по частоте достигается либо многократной калибровкой спектрометра в процессе измерений, что крайне неудобно и не дает стопроцентного результата, либо записью в каждом спектре возбуждающей лазерной линии (или какой-либо другой реперной линии), которая после окончания регистрации всех спектров устанавливается для каждого спектра на нулевое значение волнового числа в графическом редакторе. Регистрация лазерной линии, практически исключавшаяся в спектрометрах старого образца, стала возможной в современных спектрометрах (например, LabRAM HR, Horiba), оснащенных «notch»- или «edge»-фильтрами. Эти фильтры подавляют возбуждающую лазерную линию в такой степени, что ее интенсивность в спектре становится сравнимой с интенсивностью рамановских линий.

Коррекция по интенсивности также относительно проста, но требует большего времени и внимания. Использовать для коррекции интенсивности лазерную линию нельзя, поскольку на самом

деле в спектре регистрируется не падающее излучение, а линия рэлеевского рассеяния, интенсивность которой так же плохо поддается контролю, как и интенсивность рамановского спектра. Поэтому для коррекции интенсивности необходимо выбрать в спектрах колебательную моду (или группу мод) с волновым числом выше $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (с тем чтобы изменением больцмановской заселенности данной моды с температурой кристалла можно было пренебречь), определить ее интегральную интенсивность в каждом спектре и с помощью элементарной арифметической операции сделать эту интенсивность одинаковой для всех спектров. Данная процедура, простая на первый взгляд, содержит, однако, в себе неопределенность, которую трудно исключить полностью, а именно: интенсивность выбранной для калибровки линии не должна изменяться от температуры по химическим причинам (или изменяться слабо). Действительно, некоторые линии в спектре внутримолекулярных колебаний меняются в интенсивности при изменении температуры благодаря различным индуктивным эффектам в молекуле, структурной неустойчивости молекул в решетке (см. выше) и изменению длин водородных связей. Наибольшей стабильностью интенсивности обладают линии колебаний валентных связей, например, C–C, C–N, расположенные внутри молекулы, а не на ее периферии.

Чтобы получить полную информацию о спектральной линии, необходимо определить все ее параметры – положение максимума, полуширину и интегральную интенсивность. Для этого нужно описать экспериментальную линию кривой подходящей формы (лоренцевой, гауссовой и др.). В настоящее время существует большое число программ, предназначенных для разложения спектров на компоненты любой формы. Особенно полезны пакеты программ, которые позволяют обрабатывать массивы спектров (набор спектров, относящихся к различным температурам), в которых каждый следующий спектр отличается от предыдущего в малой степени.

Колебательные спектры молекулярных кристаллов очень сложны и состоят обычно из нескольких десятков линий в диапазоне от ~ 20 до 3600 см^{-1} . При этом только моды валентных колебаний атома водорода в связях C–H, N–H, O–H могут быть отнесены с достаточной определенностью. Все остальные колебания являются смешанными, и определить степень участия в них различных связей или фрагментов молекулы на основании экспериментальных данных крайне затруднительно, можно только дать их предположительное описание.

Квантово-химический расчет колебательных спектров молекул с использованием современных программ дает очень хорошие результаты, но при этом надо иметь в виду, что надежность расчета распространяется главным образом на внутримолекулярные колебания. И если есть необходимость иметь информацию о спектре внутримолекулярных колебаний, то такой расчет является безальтернативным.

Однако низкочастотные кристаллические колебания, так же как и различные деформации молекул и торсионные моды, находящиеся в прямой зависимости от межмолекулярных взаимодействий, уже не так достоверно определяются расчетом. Кроме того, расчет проводится, как правило, для одной определенной структурной формы и молекулы, и кристалла, и не охватывает возможные трансформации при изменении температуры. По этой причине в качестве первого шага можно попытаться отыскать те особенности в поведении спектральных характеристик колебаний, которые, с одной стороны, помогут сделать определенным отнесение моды, а с другой – установить структурные изменения, происходящие в кристалле. Данные особенности проявляются прежде всего в температурной зависимости спектральных параметров моды. Частота каждого колебания должна, как правило, уменьшаться с увеличением температуры кристалла, что является следствием ангармоничности потенциала взаимодействия и связанного с ним увеличения межатомного расстояния (см. гл. 9). Если этого не происходит, то, скорее всего, мы имеем дело с таким изменением ориентации молекулы в ячейке, которое приводит к увеличению межмолекулярной водородной связи и последующих индуктивных эффектов в молекуле. Кроме того, сама скорость изменения положения максимума с температурой имеет прямое отношение к степени ангармоничности соответствующей связи, внутри- или межмолекулярной.

Следовательно, оценивая степень ангармоничности колебательных мод в спектре, можно обнаружить те, которые выпадают из общего тренда, и установить причину отклонения. Полуширина линии при нормальном поведении плавно и экспоненциально увеличивается с температурой кристалла, поскольку уменьшается время жизни возбужденного колебательного состояния. Нарушение этого процесса обусловлено сменой схемы распада возбужденного состояния в результате изменения сетки связей между молекулами. Наконец, интенсивность низкочастотных мод ($< 600 \text{ см}^{-1}$) увеличивается благодаря увеличению с температурой заселенности данного колебательного состояния, а интенсивность высоко-

частотных мод не должна нормально меняться с температурой. Однако именно в поведении интенсивности колебаний чаще всего наблюдаются различные аномалии, причину которых не всегда удается выяснить.

Конечно, обсуждение спектров основано на общих для всех молекулярных кристаллов представлениях, согласно которым область частот $20\text{--}200\text{ см}^{-1}$ включает кристаллические (межмолекулярные), $150\text{--}600\text{ см}^{-1}$ – различные поворотные и деформационные, $600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ – внутримолекулярные (область отпечатков пальцев) и $2500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания C–H, N–H, O–H. Последние группы, как правило, водородносвязанные.

Для того чтобы показать эффективность применения КР-спектроскопии с использованием поляризационных и температурных измерений, приведем несколько примеров исследований свойств молекулярных кристаллов, охватывающих различные классы соединений.

13.3. СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ АМИНОКИСЛОТ

К аминокислотам относятся органические соединения, содержащие одновременно карбоксильные и аминные группы (рис. 13.2). На рис. 13.2, *a* показана молекула аминокислоты такой, какой она существует в газовой фазе. При образовании кристалла протон карбоксильной группы переходит к аминной группе соседней молекулы благодаря большему средству атома азота к водороду. При этом образуется цвиттер-ион (двойной ион), положительно заряженный со стороны образовавшейся NH_3^+ -группы и отрицательно – со стороны COO^- -остатка. (Вопрос о величине заряда может быть решен с помощью квантово-химического расчета.)

Простейшей аминокислотой является глицин ($\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$), где роль радикального фрагмента R (рис. 13.2) играет один атом водорода. Глицин кристаллизуется в трех полиморфных модификациях, α , β и γ . Структура α -глицина представлена на рис. 13.3.

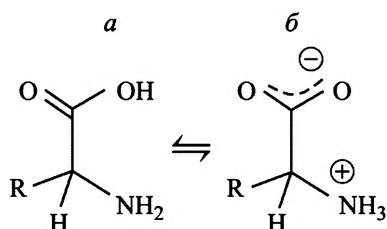


Рис. 13.2. Аминокислота в нормальной форме (*a*) и в форме цвиттериона в кристалле (*б*)

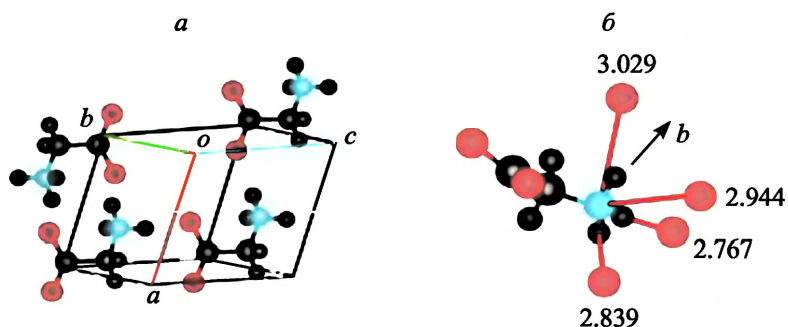
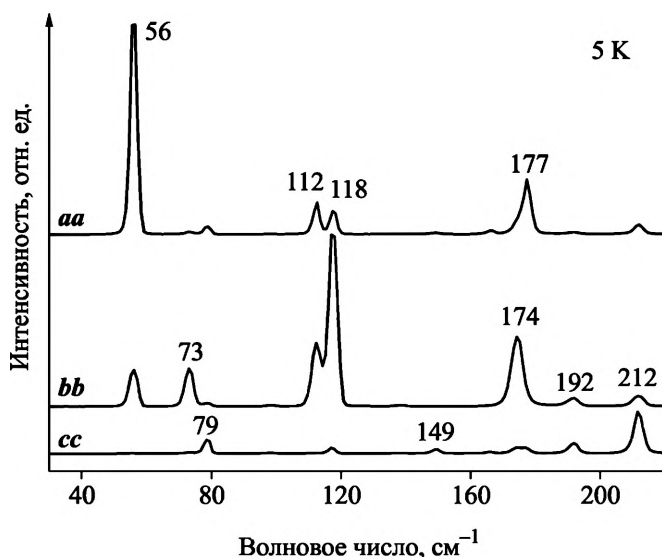


Рис. 13.3. Фрагмент структуры α -глицина (а) и схема трех водородных связей NH_3^+ -группы с акцепторными атомами кислорода соседних молекул (связь в направлении b – бифуркационная). Расстояние $\text{N}\cdots\text{O}$ (Å) проставлено рядом с соответствующим акцептором

Колебательный спектр глицина неоднократно обсуждался в литературе, и здесь мы рассмотрим лишь небольшую его часть, касающуюся особенностей поведения бифуркационной водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в кристалле α -глицина.

Поляризованные спектры низкочастотных (кристаллических) колебаний α -глицина при 5 К показаны на рис. 13.4. На рис. 13.5 показаны зависимости положения максимума, полуширины и интенсивности моды 118 см^{-1} , интенсивной в bb -спектре, как пример нормального (согласующегося с теоретически ожидаемым) пове-



13.4. Поляризованные спектры кристаллических колебаний α -глицина при 5 К

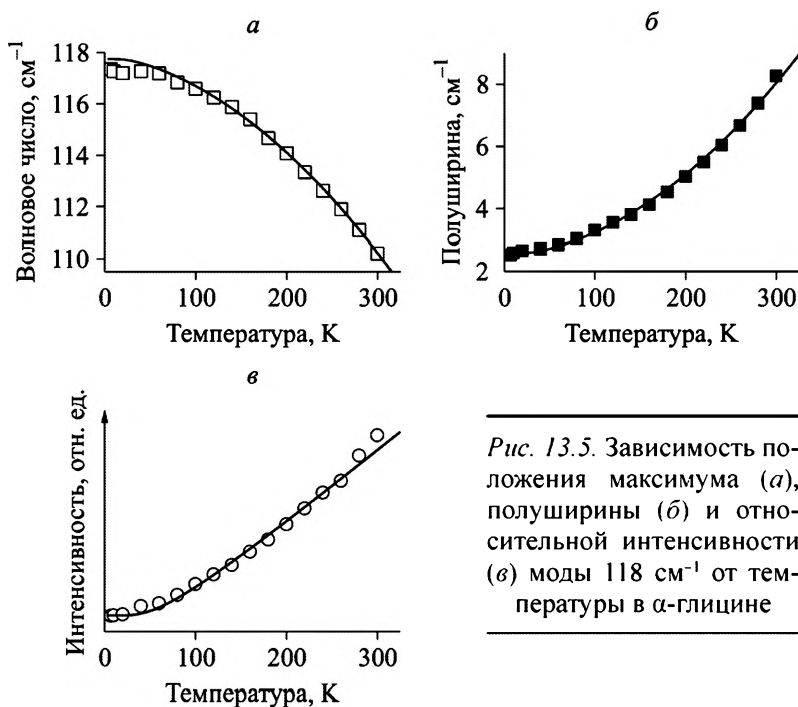


Рис. 13.5. Зависимость положения максимума (*a*), полуширины (*б*) и относительной интенсивности (*в*) моды 118 см⁻¹ от температуры в α-глицине

дения спектральных параметров. Изменение положения максимума и полуширины моды с температурой обусловлено ангармонизмом колебания (см. гл. 9), а интенсивности – его больцмановской заселенностью (см. гл. 1).

На рис. 13.6 показана зависимость положения максимума моды 73 см⁻¹ в α-глицине как пример аномального поведения колебательной моды от температуры.

Необычное возрастание частоты колебания с ростом температуры имеет отношение, скорее всего, к изменению в межмолекулярной водородной связи, поскольку область частот ~100 см⁻¹ относится к кристаллическим (внешним) колебаниям. Водородная связь в α-глицине в направлении вдоль оси *b* кристалла (в направлении поляризации падающего и

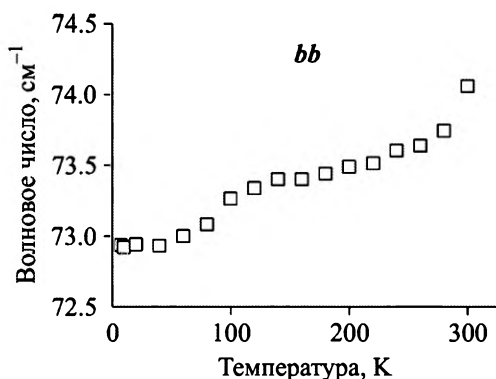


Рис. 13.6. Зависимость положения максимума трансляционной моды 73 см⁻¹ от температуры в α-глицине

рассеянного света) бифуркационная (рис. 13.3, б), и увеличение частоты колебания моды с ростом температуры может быть вызвано либо усилением всей водородной связи (что маловероятно), либо возрастанием в моде той компоненты бифуркационной связи, которая характеризуется большей силовой постоянной. Чтобы выяснить причину аномального поведения моды, необходимо обратиться к тому, что происходит в высокочастотной области валентных колебаний N–H водородной связи N–H \cdots O.

Область частот 2500–3600 см⁻¹, наиболее стабильная и определенная с точки зрения отнесения наблюдаемых линий, включает валентные колебания CH-, CH₂- и CH₃-групп (2900–3100 см⁻¹), водородносвязанных N–H (≤ 3500 см⁻¹) и O–H (≤ 3600 см⁻¹). И если частоты колебаний C–H обычно очень слабо зависят от температуры, то зависимость частот колебаний N–H и O–H намного сильнее благодаря изменению длин водородных связей с изменением температуры кристалла. Поляризация этих мод жестко связана с направлением соответствующих водородных связей в решетке кристалла.

На рис. 13.7 представлены поляризованные спектры α -глицина в области C–H, N–H валентных колебаний. Моды 2975 и 3009 см⁻¹ относятся к симметричным (в фазе) и антисимметричным (в противофазе) валентным колебаниям группы CH₂ соответственно. Полоса 3127 см⁻¹ относится к колебанию одной из водородносвязанных N–H, 2899 см⁻¹ – другой. Третья интенсивная и широкая

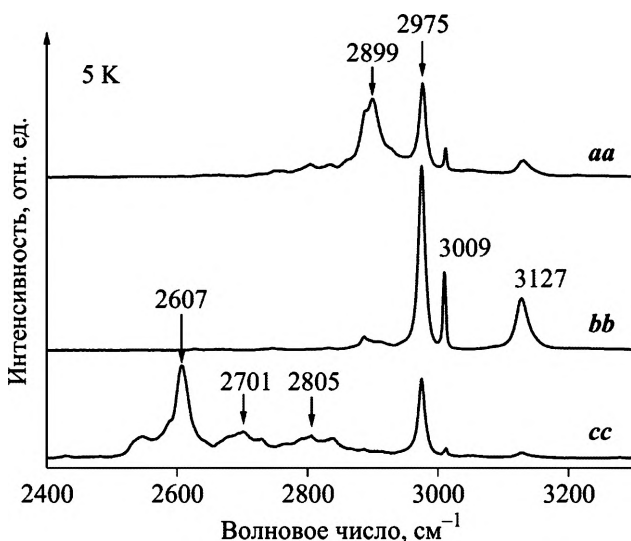


Рис. 13.7. Поляризованные спектры α -глицина в области валентных колебаний C–H, N–H

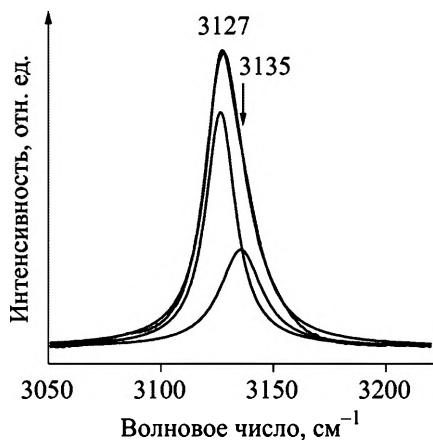


Рис. 13.8. Разложение моды валентного колебания водородной связи N—H в N—H \cdots O вдоль оси *b* кристалла α -глицина при 5 К

полоса, 2607 см^{-1} , также относится к N—H водородносвязанным колебаниям, но ее положение в спектре и некоторые особенности являются настолько нетипичными для колебательной моды данного типа, что в литературе до сих пор отсутствуют какие-либо комментарии на эту тему. Вопрос о природе водородных связей N—H \cdots O в кристаллах аминокислот подробно обсуждается в гл. 11.

Рассмотрим подробнее поведение моды 3127 см^{-1} , так как она имеет отношение к бифуркационной водородной связи вдоль направления *b* кристалла (рис. 13.3, б). Данная сложная мода состоит из двух компонент: 3127 и 3135 см^{-1} (рис. 13.8). Зависимости положения максимума и интегральной интенсивности от температуры каждой компоненты показаны на рис. 13.9.

Частоты колебаний обеих компонент растут с увеличением температуры, т.е. водородная связь ослабевает, что может вызвать только уменьшение частоты трансляционной моды 73 см^{-1} . Обратный эффект, наблюдаемый в эксперименте (см. рис. 13.6), отражает, таким образом, реакцию колебательной координаты моды 73 см^{-1} , формы колебания, на изменение сетки водородных связей в кристалле. Интенсивности же компонент изменяются во взаимно противоположном направлении. Следовательно, колебания относятся к двум различным состояниям водородной связи: при низкой температуре реализуется главным образом состояние с более прочной связью (мода 3127 см^{-1}), а при высокой — с более слабой (мода 3135 см^{-1}).

Эти простые наблюдения позволяют нам сделать заключение о природе бифуркационной водородной связи. Часто полагают, что в бифуркационной связи оба атома акцептора (атомы кислорода соседних молекул в данном случае) одновременно связаны с одним протоном группы N—H с помощью своих неподеленных электронных пар. Представленный здесь эксперимент показывает, что на самом деле протон образует связь либо с одним акцептором, либо с другим, имея возможность перескакивать из одной потенциальной

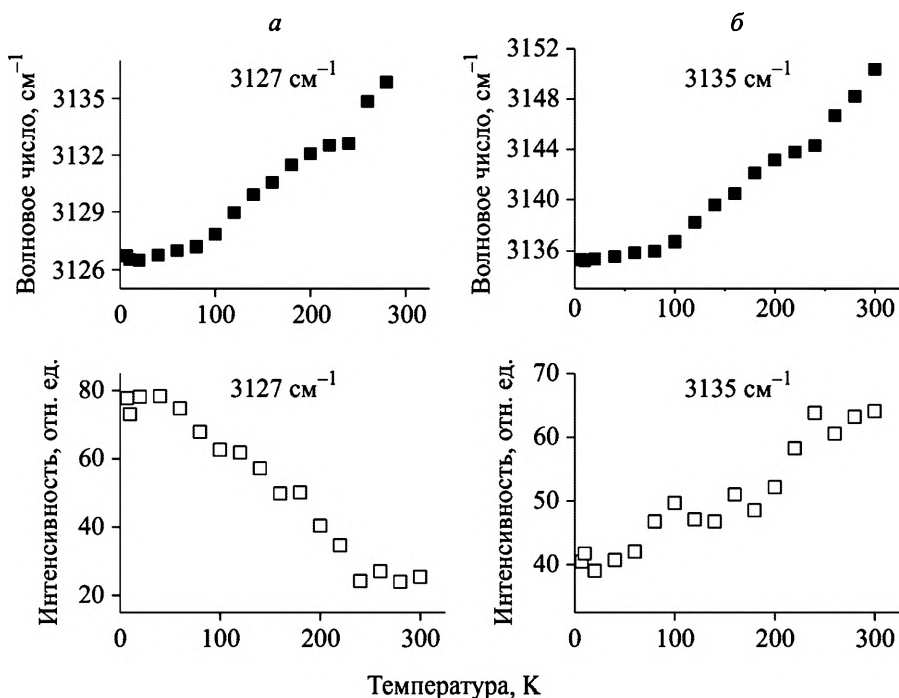


Рис. 13.9. Зависимость положения максимума и интегральной интенсивности компонент 3127 (а) и 3135 см⁻¹ (б) моды валентного колебания N–H в N–H···O водородной связи вдоль оси *b* кристалла α-глицина

ямы, образующейся вдоль связи N–H···O(1), в другую, относящуюся к связи N–H···O(2). Интегральные интенсивности обеих компонент определяются с невысокой точностью благодаря близости их частот колебаний и перекрыванию во всем температурном диапазоне, поэтому на данном этапе определение потенциального барьера между двумя потенциальными ямами не представляется возможным, так же как и механизма изменения локализации протона при низкой температуре – над- или подбарьерного (туннельного). Необходимо только отметить, что двухъямный потенциал бифуркационной связи не следует путать с двухъямным потенциалом каждой отдельной водородной связи, в которой, согласно теоретическим представлениям, одна потенциальная яма, глубокая, локализована вблизи атома донора водородной связи, другая, более мелкая, вблизи атома акцептора (см. рис. 11.9).

Водородная связь вдоль оси *b* кристалла относится к самой слабой в α-глицине, и фиксация моды трансляционных колебаний этой связи при 73 см⁻¹ устанавливает нижний предел частот трансляционных межмолекулярных колебаний водородных связей

в α -глицине. Ниже, в § 13.4, будет показано, что моды с частотами $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным межмолекулярным колебаниям водородных связей, и это фиксирует вторую точку отсчета, означающую, что все моды с частотами ниже 50 см^{-1} относятся к колебаниям ван-дер-ваальсовых связей.

13.4. «АНОМАЛЬНЫЕ» ИЗМЕНЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ НИЗКОЧАСТОТНЫХ МОД В *L*-АЛАНИНЕ

При обсуждении низкочастотного спектра в кристаллах α -глицина было предположено, что колебательные моды с частотами ниже 70 см^{-1} могут относиться либо к деформационным колебаниям водородных связей, либо к колебаниям связей, определяемых ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Здесь мы попытаемся объяснить, что представляют собой и как проявляются в спектре деформационные кристаллические колебания водородных связей. Для этой цели приведем описание температурной зависимости решеточных колебаний кристаллов *L*-аланина чтобы, с одной стороны, продемонстрировать возможности поляризационной раман-спектроскопии, а с другой – попытаться дать объяснение явлению, долгое время не имевшему в литературе определенной интерпретации [1].

В 1988 г. Миглиоли и др. [2] заметили в кристаллах *L*-аланина аномалию в температурной зависимости интенсивности двух низкочастотных рамановских мод, 42 и 49 см^{-1} . Интенсивность моды 49 см^{-1} в *bb*-поляризации возрастала с температурой слишком сильно, а моды 42 см^{-1} – слишком слабо по сравнению с тем, что ожидалось согласно максвелл-больцмановской статистике. Однако изменение с температурой суммарной интенсивности обоих мод было нормальным. Авторы [2] предположили существование динамической локализации колебательной энергии, которая могла создавать излишнюю интенсивность моды 42 см^{-1} ниже 15 К . Аналогичное поведение обе моды обнаруживают и при изменении внешнего давления. Эта проблема длительное время обсуждалась в литературе различными авторами, предлагались различные решения, однако определенная точка зрения так и не была выработана.

На рис. 13.10 приведена молекула *L*-аланина в цвиттерионной форме и фрагмент структуры кристаллической решетки *L*-аланина.

На рис. 13.11 приведены поляризованные спектры *L*-аланина в области решеточных колебаний, а на рис. 13.12 эти спектры показаны при нескольких различных температурах. Интегральные интенсивности мод 42 и 49 см^{-1} (43 и 51 см^{-1} при 5 К , см. рис. 13.11)

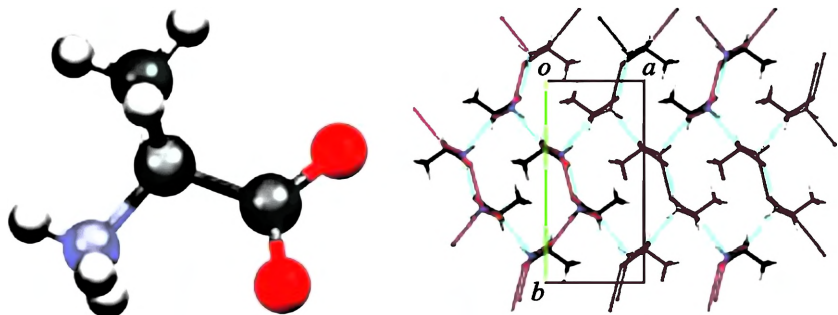


Рис. 13.10. Молекула *L*-аланина в цвиттерионной форме и фрагмент структуры кристаллической решетки *L*-аланина

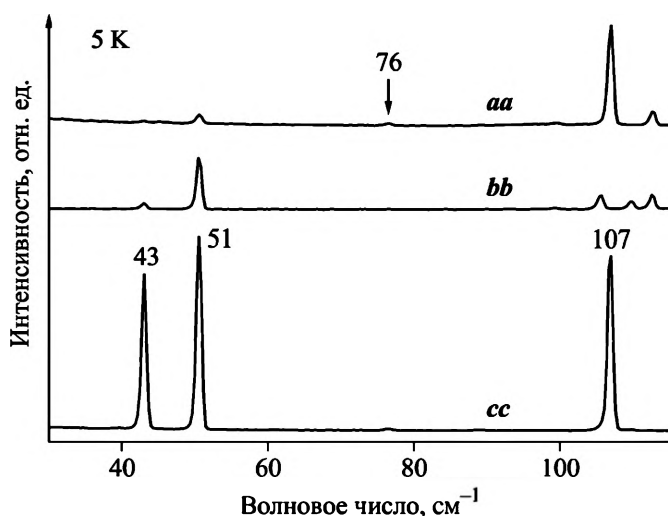


Рис. 13.11. Поляризованные раман-спектры кристаллов *L*-аланина при 5 К в области решеточных колебаний

для различных поляризаций и в зависимости от температуры представлены на рис. 13.13. Для калибровки спектров по интенсивности была использована мода 856 см^{-1} , которая, с одной стороны, не относится к межмолекулярным колебаниям, а с другой – ее энергия достаточно высока, чтобы сделать зависимость интенсивности от температуры пренебрежимо слабой.

Интенсивность обеих низкочастотных мод меняется с температурой различным образом в зависимости от поляризации света. Сумма интенсивностей для каждой моды (сумма интенсивностей в поляризациях *aa*, *bb* и *cc*) приведена на рис. 13.14, а, а суммарная общая интенсивность обеих мод – на рис. 13.14, б. Можно

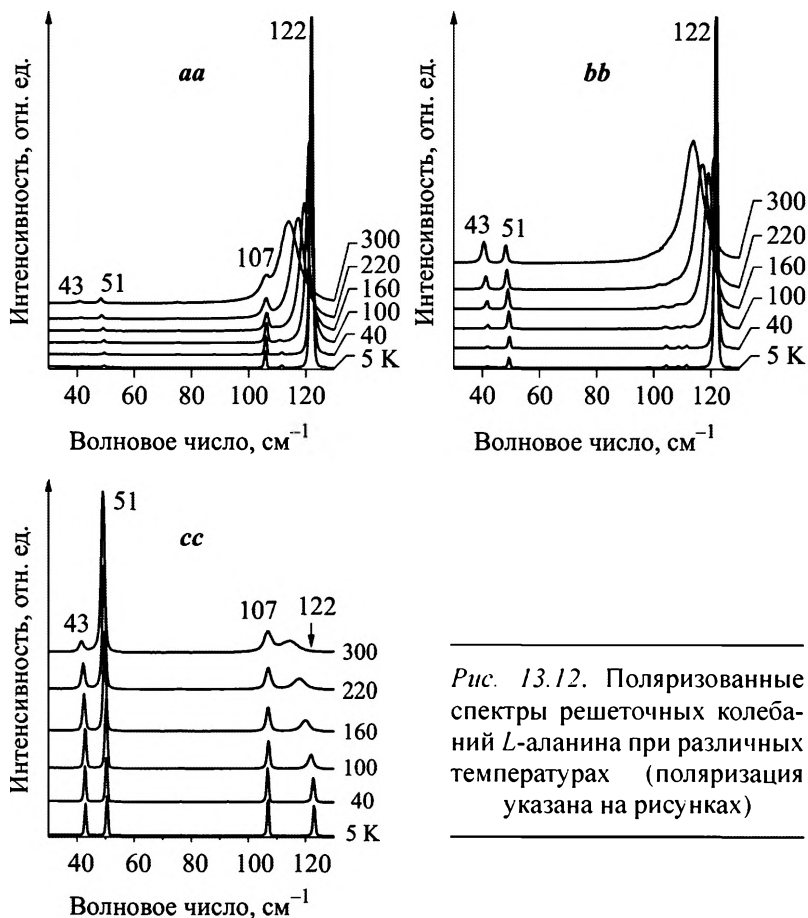


Рис. 13.12. Поляризованные спектры решеточных колебаний *L*-аланина при различных температурах (поляризация указана на рисунках)

видеть, что только последняя подчиняется статистике Максвелла – Больцмана (кривая на рис. 13.14, *б*).

Обе моды показывают аномальную зависимость от температуры не только интенсивности, но и положения максимума (рис. 13.15, *а*). При температуре выше 150 K мода 42 cm^{-1} отклоняется от ожидаемой зависимости к низким частотам, а мода 49 cm^{-1} , наоборот, к высоким.

Чтобы понять аномальное поведение низкочастотных мод, необходимо прежде всего сделать их отнесение. Точное описание решеточных колебаний молекулярных кристаллов, полученное квантово-химическим расчетом, в настоящее время все еще недоступно, но можно попытаться сделать качественную интерпретацию. Самые низкие частоты колебаний в молекулярных кристаллах относят обычно к трансляционным смещениям молекул как целого. Принимая во внимание значение силовой постоянной для

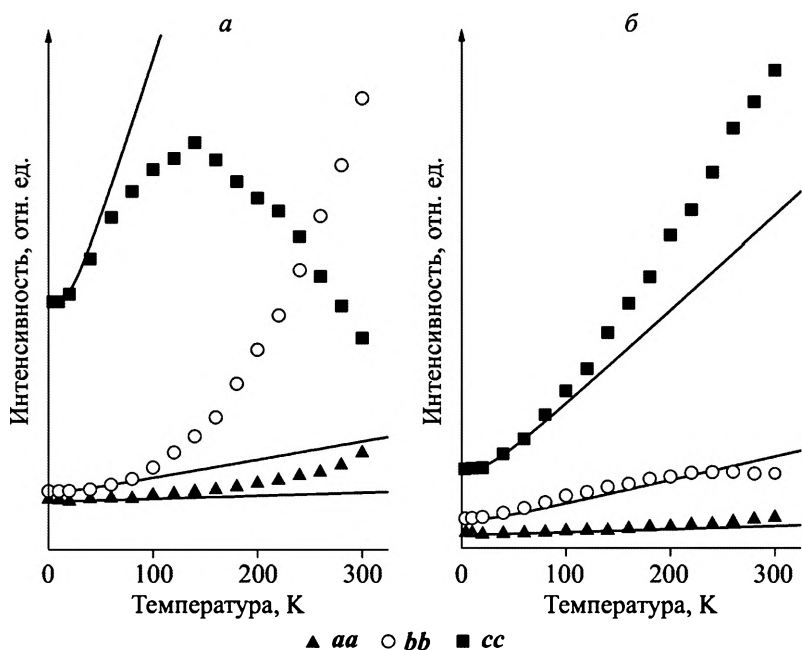


Рис. 13.13. Интегральная интенсивность мод 42 и 49 см^{-1} в поляризованных спектрах в зависимости от температуры: $a - 42\text{ см}^{-1}$; $b - 49\text{ см}^{-1}$. Сплошная кривая у каждой зависимости – статистика Максвелла – Больцмана с различным начальным значением при низкой температуре (поляризации указаны на рисунках)

типичной водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\sim 13\text{ Н/м}$) и молекулярную массу аланина (89 а.е.м.), можно ожидать для частоты оптических колебаний в L -аланине величину $\sim 100\text{ см}^{-1}$. Температурная зависимость положения максимума моды 107 см^{-1} , интенсивной в cc -спектре, приведена на рис. 13.15, b . Представленная зависимость не обнаруживает неуклонного снижения частоты колебания, ожидаемого в силу проявления ангармонических эффектов (см. гл. 9), но при этом согласуется с необычным поведением параметра решетки c , демонстрирующем небольшое уменьшение с ростом температуры, в то время как два других параметра решетки L -аланина, a и b , возрастают с температурой, что является нормой. Таким образом, отнесение моды 107 см^{-1} к трансляционным колебаниям молекул L -аланина в цепочке, ориентированной вдоль оси c кристалла, представляется правильным, что делает нетривиальным отнесение к ним мод 42 и 49 см^{-1} , поскольку частота последних более чем вдвое ниже, а силовая постоянная, следовательно, должна быть вчетверо меньшей, чем силовая постоянная трансляционных мод.

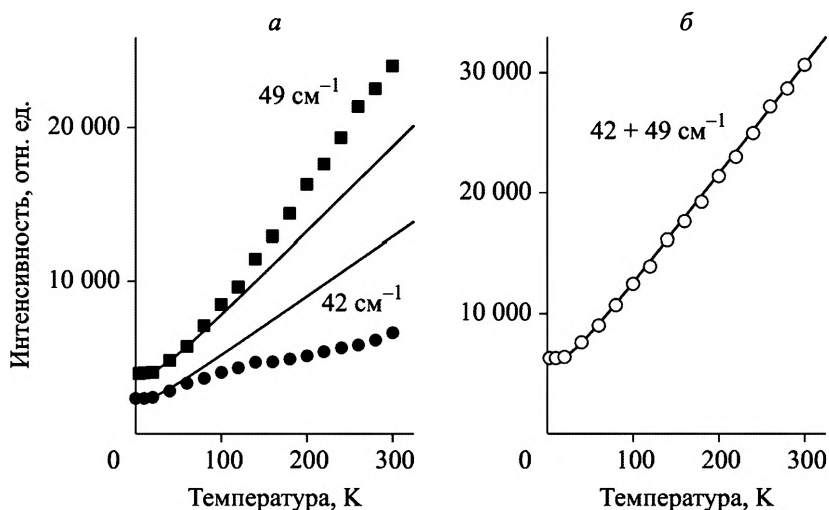


Рис. 13.14. Интенсивность низкочастотных мод как функция температуры кристалла: *a* – суммарная интенсивность ($aa + bb + cc$) моды 42 см⁻¹ (темные кружки) и 49 см⁻¹ (темные квадраты); *б* – сумма интенсивностей мод 42 и 49 см⁻¹. Сплошные кривые – максвелл-больцмановская статистика с различными начальными значениями

Благодаря многочисленным водородным связям с окружением молекулы в кристаллах *L*-аланина образуют как трехмерную сеть водородных связей, так и двумерные циклы, расположенные во взаимно-перпендикулярных кристаллографических плоскостях (*ab*, *bc*, *ac*). Структура кристалла в проекции на плоскость *ab* показана на рис. 13.10. Некоторые колебательные моды в таких циклах могут соответствовать молекулярным смещениям, характеризующимся изменением скорее углов, чем длин водородных связей (своего рода деформационным колебаниям водородных связей). Например, к таким модам принадлежит «дышащее» колебание молекул в цикле. Частота последних должна быть намного ниже той, что соответствует трансляционным смещениям молекул вдоль цепочки, относящимся к чисто валентным межмолекулярным колебаниям водородных связей. Следовательно, моды 42 и 49 см⁻¹ можно отнести к трансляционным смещениям, соответствующим деформационным колебаниям водородных связей в молекулярных циклах в решетке кристалла.

Ключом к пониманию аномального поведения мод 42 и 49 см⁻¹ от температуры и давления служит то обстоятельство, что степень отклонения спектральных характеристик обеих мод от нормы зависит от выбранных кристаллографических направлений при регистрации поляризованных спектров (см. рис. 13.12, 13.13). Это

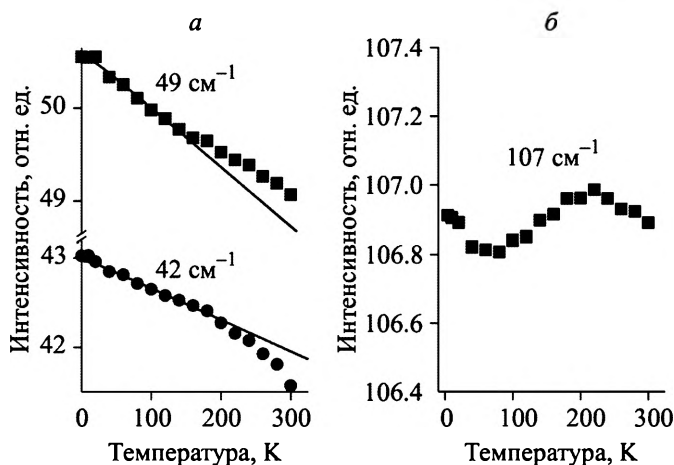


Рис. 13.15. Температурная зависимость положения максимума мод 42 и 49 см⁻¹ (а) и моды 107 см⁻¹ (б)

означает, что ориентация молекул в решетке кристалла относительно друг друга слегка меняется с температурой/давлением. Изменение взаимной ориентации молекул влечет за собой изменение колебательной координаты (формы нормальных колебаний) соответствующих мод. Колебательная координата непосредственно связана с частотой колебания. При температуре выше 150 К частота моды 42 см⁻¹ снижается быстрее, чем это ожидается при обычном ангармоническом поведении (см. гл. 9), в то время как частота моды 49 см⁻¹, напротив – медленнее (см. рис. 13.15, а). Следовательно, при возрастании температуры деформационная компонента сложного колебания увеличивается для первой моды (силовая постоянная и частота уменьшаются), в то время как валентная составляющая увеличивается для второй моды (силовая постоянная и частота возрастают по отношению к теоретически ожидаемым). Поведение интенсивности обеих мод можно понять, если принять во внимание, что интенсивность валентных колебаний (колебаний, при которых модулируется длина водородных связей) значительно выше, чем интенсивность деформационных мод (без изменения длин водородных связей). Когда деформационная компонента моды 42 см⁻¹ увеличивается с температурой, интенсивность этой моды должна уменьшаться, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 13.14, а). Увеличение валентной составляющей моды 49 см⁻¹ должно привести к возрастанию ее интенсивности быстрее, чем это следует из статистики Максвелла – Больцмана, что также обнаруживается в эксперименте (рис. 13.14, а).

Таким образом, «аномальные» эффекты, наблюдаемые при изменении температуры и давления для интенсивности и положения максимума двух низкочастотных мод в поляризованных раман-спектрах кристаллов *L*-аланина, могут быть интерпретированы в рамках простых и ясных процессов и без привлечения каких-либо предположений о «фазовых переходах» или «динамической локализации колебательной энергии». Постоянное напряжение в структуре, сопровождаемое изменением ориентации молекул в трехмерной сети водородных связей, может объяснить наблюдаемые аномалии в раман-спектрах, соответствующих определенным ориентациям кристалла и поляризации света, как изменение относительных вкладов «валентных» и «деформационных» компонент в двух решеточных модах. Примечательно, что полная интенсивность обеих мод, суммированная для всех поляризаций, не обнаруживает каких-либо аномалий в температурной зависимости (рис. 13.14, б). Поскольку трехмерная сеть водородных связей часто формируется в молекулярных кристаллах, то подобные аномалии в области низкочастотных колебаний в поляризованных раман-спектрах могут наблюдаться не только в *L*-аланине, но и в других соединениях. Например, моды с частотами около 50 см⁻¹ в α-глицине показывают аналогичное поведение.

13.5. ДЕЛОКАЛИЗЦИЯ КОЛЕБАНИЙ В КРИСТАЛЛАХ СОЕДИНЕНИЙ С АЦЕТАМИДНОЙ ГРУППОЙ

К амидам относятся соединения с общей формулой R–CO–N<. Различают незамещенные (или первичные) R–CO–NH₂, монозамещенные (или вторичные) R–CO–NH–R' и дизамещенные (или третичные) R–CO–NR'R'' амиды. В данной работе мы будем обсуждать главным образом такие вторичные амиды, в которых в качестве R выбирается заместитель –CH₃, образуя ацетамидную группу CH₃–CO–NH–R'. Многие соединения из данной группы относятся к лекарственным препаратам. Кристаллы соединений с ацетамидной группой интересны наличием в структуре цепочек N–H⋯O водородных связей (рис. 13.16). К ним относятся ацетаниlid (C₈H₉NO), метацетин (C₉H₁₁NO₂), фенацетин (C₁₀H₁₃NO₂), парацетамол (C₈H₉NO₂) и др.

В спектрах кристаллов молекул с ацетамидной группой наиболее интересным является проявление самих ацетамидных групп по двум причинам. 1. Сами по себе колебания ацетамидной группы служат прекрасным диагностическим инструментом для характеристики структуры синтезированного соединения. 2. Частоты

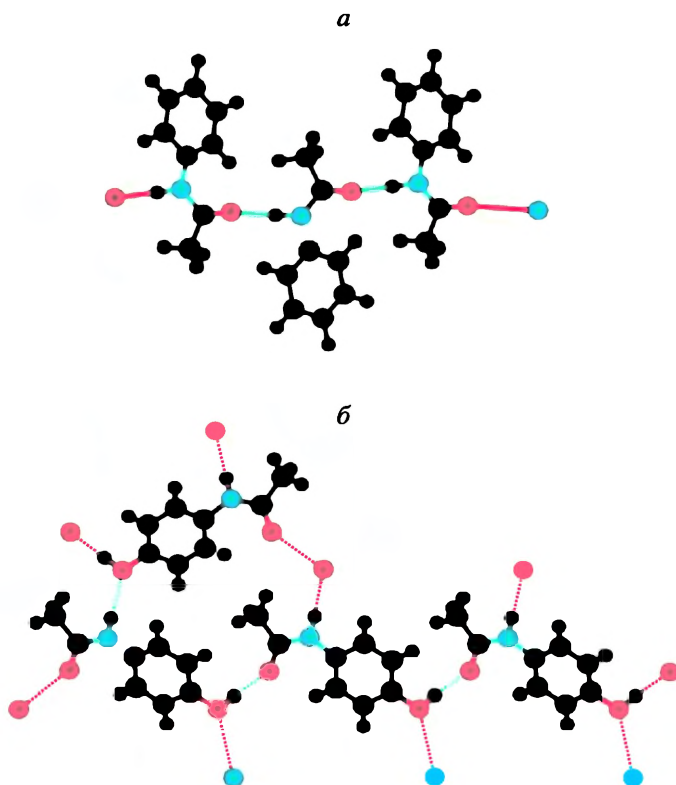


Рис. 13.16. Цепочки N–H···O водородных связей в структуре ацетанилида (*a*) и ромбического парацетамола (*б*)

колебаний ацетамидной группы непосредственно характеризуют межмолекулярную водородную связь, поскольку эта связь в кристаллах осуществляется как раз через ацетамидные группы (рис. 13.16). По этой причине спектр колебаний ацетамидной группы был детально изучен в литературе и состоит из следующих мод, получивших специальное обозначение.

1. Колебание Amide I. Это валентное колебание C=O. Его частота, находящаяся обычно в области 1700–1750 см⁻¹, при образовании цепочек N–H···O=C водородных связей в кристаллах снижается до 1640–1660 см⁻¹. Чем сильнее водородная связь, тем ниже частота валентного C=O-колебания. Уверенно проявляется в спектрах КР.

2. Amide II–III. Это смешанное колебание состоит из валентного связи C–N и деформационного (в плоскости) связи N–H. Представлено двумя компонентами. Высоочастотная мода ~1550 см⁻¹ содержит преимущественно деформационное N–H и обозначается как Amide II. Низкочастотная компонента лежит в области 1220–

1350 см^{-1} , в ней в большей степени представлены валентные колебания C–N, обозначается как Amide III.

3. Еще одно характеристическое колебание ацетамидной группы лежит в области 740–800 см^{-1} , относится к деформационному колебанию $\delta_{\text{N-H}}$ (из плоскости). Одни авторы называют эту моду как Amide IV, другие – как Amide V.

Существует еще несколько мод с частотой ниже 700 см^{-1} , относящихся к ацетамидной группе, однако они менее характеристичны, а их отнесение – более спорно.

Как уже упоминалось, соединения с ацетамидной группой являются очень важными, поскольку часть из них входит в состав белков (например, ацетанилид), другая часть относится к лекарственным препаратам (например, метацетин, фенацетин, парацетамол). По этой причине рассмотрим кратко проблему, связанную с колебательными спектрами данных соединений и бывшую очень популярной в научной литературе на протяжении полутора десятков лет.

В 1976 г. Давыдов и Кислуха [3] предположили, что в цепочках водородных связей подобно тем, что имеют место в кристаллах с ацетамидной группой, могут возникать необычные колебательные состояния, называемые солитонами. О них уже упоминалось в гл. 12 (см. § 12.5). Спустя несколько лет авторы [4, 5] обнаружили, что в спектре кристаллов ацетанилида наблюдается зависящая от температуры мода, несколько смещенная относительно колебания Amide I. Эта мода была отнесена к образованию давыдовского солитона (self-trapped state), что послужило толчком к появлению нескольких десятков работ, главным образом теоретических, посвященных явлению self-trapping в кристаллах ацетанилида. Однако для того, чтобы убедиться в правильности (или ошибочности) сделанного отнесения, необходимо более подробно рассмотреть как весь спектр ацетанилида, так и спектры других соединений с ацетамидной группой. Ниже приводятся результаты изучения спектров кристаллов соединений с ацетамидной группой, представленные в работе [6].

На рис. 13.17, а показаны температурные зависимости спектров ацетанилида в области валентных колебаний водородносвязанной C=O-группы. При 5 К спектр состоит из трех хорошо различимых полос: 1652, 1663 и 1668 см^{-1} . (В литературе при низкой температуре наблюдаются только две линии; как будет показано ниже, причина сохранения при низкой температуре слабой линии 1663 см^{-1} , изначально относящейся к моде Amide I, связана с несовершенством кристалла, используемого в настоящей работе.)

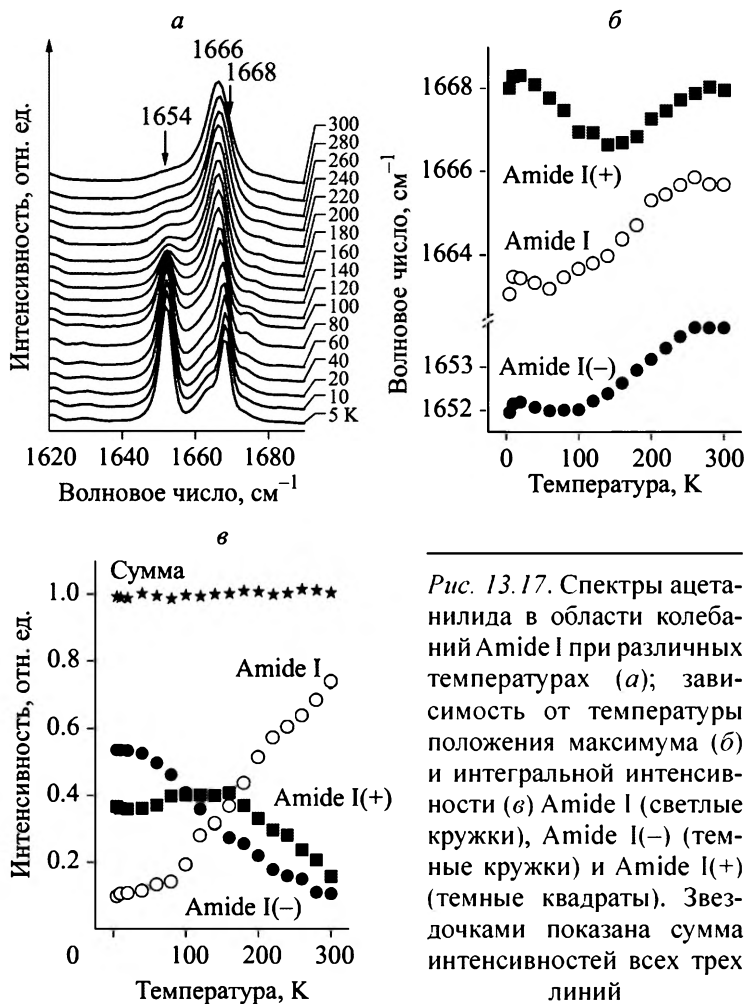


Рис. 13.17. Спектры ацетанилида в области колебаний Amide I при различных температурах (а); зависимость от температуры положения максимума (б) и интегральной интенсивности (в) Amide I (светлые кружки), Amide I(-) (темные кружки) и Amide I(+) (темные квадраты). Звездочками показана сумма интенсивностей всех трех линий

При комнатной температуре доминирует одна широкая мода Amide I при 1666 см⁻¹ и две очень слабые при 1654 и 1668 см⁻¹. Обозначим последние как Amide I(-) и Amide I(+). При понижении температуры интенсивность Amide I понижается почти до нуля, в то время как интенсивности Amide I(-) и Amide I(+), напротив, возрастают (рис. 13.17, в). При этом суммарная интенсивность всех трех мод остается неизменной.

В области колебаний Amide II (~1550 см⁻¹) и Amide III (~1250 см⁻¹) либо наблюдаются слабые изменения с температурой, либо не наблюдаются совсем.

На рис. 13.18 представлено изменение с температурой моды Amide V (740–800 см⁻¹) в ацетанилиде. Оно является типичным для всех остальных соединений с ацетамидной группой. Мода

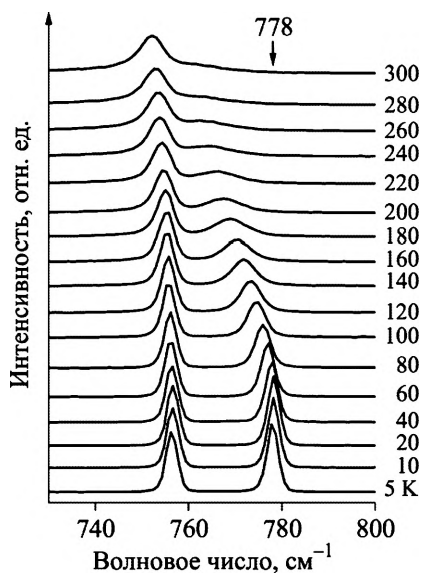


Рис. 13.18. Спектры ацетанилида в области колебаний Amide V ($\delta_{\text{N-H}}$)

778 см^{-1} , слабая при комнатной температуре, возрастает по частоте и интенсивности с понижением температуры кристалла, и это изменение синхронизовано по температуре с тем, что наблюдается для колебаний в области Amide I (см. рис. 13.17).

Наиболее сложные трансформации спектра с температурой происходят в области валентных колебаний N–H водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$, реализующихся в

кристаллах ацетанилида, метацетина и фенацетина (рис. 13.19, а). При комнатной температуре спектр колебаний N–H представлен двумя широкими полосами при 3264, 3296 см^{-1} . С понижением температуры постепенно появляются еще две моды, в результате чего при $T = 5 \text{ K}$ регистрируются четыре основные полосы с частотами, отмеченными на рис. 13.19, а. В ромбическом парацетамоле валентное колебание O–H в водородной связи $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ также состоит из нескольких широких полос, частоты и интенсивности которых меняются с температурой, однако эти полосы сильно перекрываются, что делает затруднительными какие-либо определенные выводы. В моноклинном парацетамоле валентная мода $\text{O-H}\cdots\text{O}$ практически не регистрируется.

В спектре N–H-колебаний связи $\text{N-H}\cdots\text{O}$ парацетамола, ромбического и моноклинного, регистрируется только одна мода 3330 см^{-1} , слабо меняющаяся с температурой (рис. 13.19, б).

Представленные спектральные характеристики различных кристаллов с ацетамидной группой делают версию образования давидовских солитонов маловероятной. В самом деле, образование двух сателлитов, Amide I(-) и Amide I(+), во всех соединениях с ацетамидной группой практически исключает возникновение состояний self-trapped. Идентичную температурную зависимость обнаруживают моды, относящиеся не только к колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$, но и к колебаниям других фрагментов молекул, т.е. валентным N–H в цепочках $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ и деформационным (из плоскости) N–H. Кроме того, в парацетамоле мода Amide I изменяется

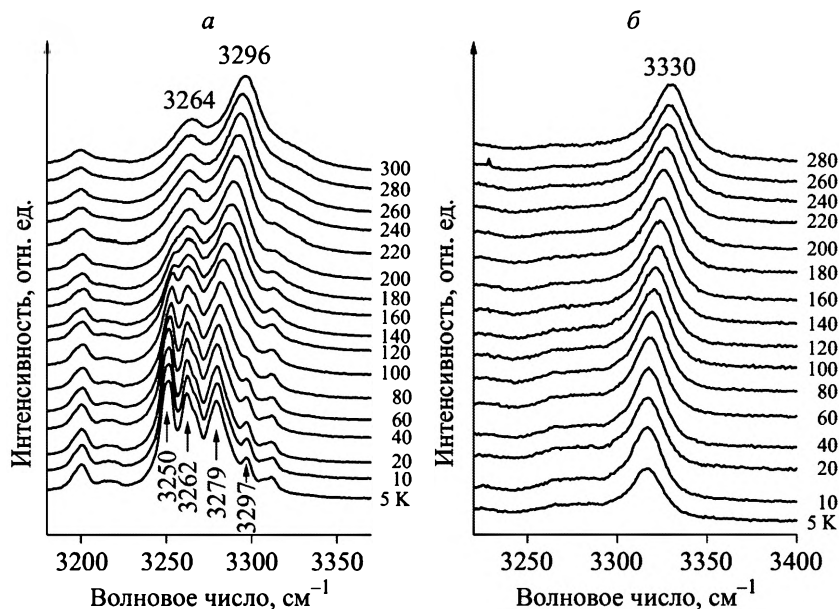


Рис. 13.19. Раман-спектры ацетанилида (а) и ромбического парацетамола (б) в области водородосвязанных валентных колебаний N–H

с температурой точно так же, как и в других кристаллах с ацетамидной группой, но в парацетамоле нет связей $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$, а есть связи $\text{N-H}\cdots\text{O}-\text{C}$ и $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$.

С другой стороны, при низкотемпературных исследованиях структуры соединений, известных из литературы, никаких структурных (конформационных) фазовых переходов замечено не было, кроме обычных пренебрежимо малых изменений внутримолекулярных параметров, т.е. длин связей и углов. Спектральные данные также показывают (см. рис. 13.17–13.19), что наблюдаемые изменения в раман-спектрах не обусловлены структурными фазовыми переходами, могущими быть фиксированными в рентгеноструктурных исследованиях. Последнее замечание не относится к позициям атомов водорода, которые не фиксируются уверенно в рентгеновской дифракции.

Наличие в низкотемпературном спектре в области колебаний Amide I двух основных линий можно интерпретировать как существование двух различных по энергии состояний связи $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ($\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$). Гипотетически возникновение двух различных состояний может быть вызвано несколькими причинами. Например, при повороте метильной группы $-\text{CH}_3$ вокруг связи $\text{C}-\text{CH}_3$ на 60° , т.е. от шахматной конформации CH_3 по отношению к связи $\text{O}=\text{C}$

(как это изображено на рис. 13.16) к заслоненной. Можно допустить образование при низкой температуре водородной связи от С–Н ароматического цикла к кислороду карбонильной группы $O=C$, дополнительной к уже существующей $N-H\cdots O=C$. Наконец, можно предположить наличие на водородной связи двух различных позиций протона с различной энергией. Однако любые такие предположения встречают очень серьезные возражения. Одно из них заключается в том, что из двух различных по энергии состояний при низких температурах должно остаться только то, что характеризуется низшей энергией. Это условие не согласуется с экспериментом. И второе: почему переход от состояния, наблюдаемого при комнатной температуре, к низкотемпературному происходит плавно, а не ступенчато, как для большинства фазовых переходов?

Приступая к интерпретации температурных зависимостей спектров кристаллов с ацетамидной группой, необходимо исключить из обсуждения различные варианты изменения молекулярных орбиталей соединений от температуры, т.е. при уменьшении параметров решетки, могущие повлиять на состояние водородной связи, поскольку разные по составу молекулярных орбиталей связи $N-H\cdots O=C$ и $O-H\cdots O=C$ ведут себя одинаковым образом.

Указанные замечания, а также структура рассматриваемых водородных связей и поведение частот Amide I, Amide I(–), Amide I(+) (рис. 13.17, б) и Amide V (см. рис. 13.18) от температуры позволяют предположить возникновение при низкой температуре специфического динамического (давыдовского) взаимодействия колебаний (давыдовское расщепление и давыдовский солитон по сути совершенно различные явления). Специфика динамического взаимодействия в рассматриваемых кристаллах заключается в следующем.

Молекулы в кристалле объединены в цепочки через водородные связи (см. рис. 13.16). Формально это означает, что $O=C$ -колебания соседних молекул могут быть в фазе или противофазе по отношению друг к другу (будем использовать термин симметричные или антисимметричные колебания, хотя симметрия колебаний должна быть увязана с конкретной группой симметрии каждого кристалла). По этой причине симметричные колебания одного и того же фрагмента всегда выше по частоте антисимметричных (см. рис. 3.3 и пояснение к нему). Данный эффект тем заметнее, чем сильнее связь между фрагментами (здесь – группами $O=C$). Водородная связь, однако, является слабой, и при повышенных температурах в условиях высокой тепловой заселенности различ-

ных колебаний информация о колебании одного фрагмента $O=C$ не достигает соседнего фрагмента. Это приводит к тому, что различие между симметричными и антисимметричными колебаниями стирается, фаза колебаний каждой группы $O=C$ становится случайной, а сами колебания можно характеризовать как «локализованные», т.е. относящиеся только к одной группе $O=C$ любой из молекул. Как следствие, в спектре наблюдается только одна локализованная мода Amide I.

При понижении температуры цепочка геометрически упорядочивается, а расстояние между молекулами уменьшается благодаря вымораживанию колебаний, в особенности трансляционных колебаний донор – акцептор (подробнее об этом в конце параграфа). В этих условиях фаза колебания какой-либо группы $O=C$ постепенно начинает формироваться с учетом фазы соседней группы. Иначе говоря, колебания делокализуются и приобретают черты фононов, симметричных и антисимметричных, что и составляет суть динамического расщепления. Делокализация тем выше, чем ниже температура кристалла, но основным ее свойством является то, что при любых температурах делокализованные колебания будут характеризоваться двумя различными по частоте модами. В совершенном кристалле при низкой температуре реализуются только две моды, симметричная и антисимметричная. В кристалле, допускающем некоторую степень беспорядка в цепочках, локализованные состояния (третья мода) могут сохраниться при любых температурах, что и наблюдается, вероятно, в образцах, используемых в настоящей работе.

Отличие расщепления колебаний в кристаллах с цепочками водородных связей от общеизвестного давидовского расщепления состоит в том, что, несмотря на большое число связей $O=C$ в элементарной ячейке (например, в ячейке ацетанилида их шесть), динамическое взаимодействие испытывают только те $O=C$, которые расположены вдоль одной цепи. В элементарных ячейках каждого из кристаллов с ацетамидной группой вдоль одной цепочки находятся только две связи $O=C$. Кроме того, зависящая от температуры делокализация колебаний также является отличительной чертой кристаллов с цепочками водородных связей. Классическое давидовское расщепление не зависит от температуры.

Если в кристаллах ацетанилида, метацетина, фенацетина соседние группы $N-H\cdots O=C$ контактируют между собой через промежуточное звено $C-N$, то в кристаллах парацетамола соседние $O-H\cdots O=C$ водородные связи разделены фрагментом $C-N-H\cdots O$ (см. рис. 13.16). Несмотря на это, расщепление колебания $O=C$ на

две компоненты наблюдается и в парацетамоле, но величина расщепления меньше, чем в других кристаллах. Это говорит о том, что длина участка цепи, разделяющего два фрагмента $O=C$, не играет большой роли, если этот участок образован нормальными химическими связями. Слабым звеном участка является водородная связь. Характеристики связей и величины расщеплений колебания $O=C$ приведены в табл. 13.1. Можно видеть, что все характеристики качественно хорошо согласуются между собой.

Наконец, необходимо упомянуть еще об одном эффекте, присутствующем для цепочек водородных связей. Колебание Amide V (δ_{N-H}) не обнаруживает расщепления при всех температурах (см. рис. 13.18). Валентное колебание $O=C$ модулирует длину водородной связи, тем самым передавая сигнал по всей цепочке, что и приводит к взаимодействию колебаний. В моде Amide V выход протона из плоскости практически не изменяет длину водородной связи, и это делает взаимодействие колебаний Amide V соседних молекул пренебрежимо слабым, не наблюдаемым экспериментально. Различие во взаимодействии валентных и деформационных колебаний в цепочках водородных связей было экспериментально показано на примере цепочек молекул H_2O в полостях кристаллов минерала бикитаита, образующих «одномерный лед» (см. рис. 8.14, 8.15 и соответствующий им текст).

Если ситуация с колебанием $O=C$ достаточно сложная, то спектроскопическое проявление колебаний в области валентных $N-H$ (см. рис. 13.19, а) еще сложнее и требует дополнительного комментария.

Прежде всего, неожиданным является количество наблюдаемых полос, две основные полосы при комнатной и четыре – при низкой температуре. Если каждую полосу считать за отдельное состояние водородной связи, то в структуре соединений должен регистрироваться соответствующий набор длин связей, чего не наблюдается. По этой причине необходимо привести другую интерпретацию, не связанную с наличием различных водородных связей.

В кристаллах существует только одно состояние водородной связи $N-H \cdots O=C$ с частотой локализованного колебания $N-H$ в области $3200-3300\text{ см}^{-1}$, но обертона моды Amide I ($\sim 1660\text{ см}^{-1}$) также попадает в данную область частот. Поскольку и $N-H$, и $O=C$ являются составляющими одной связи $N-H \cdots O=C$, колебания ν_{NH} и $2\nu_{O=C}$ сильно взаимодействуют между собой, образуя Ферми-резонансную пару, наблюдаемую в спектрах при комнатной температуре как две широкие полосы при 3264 и 3296 см^{-1} (рис. 13.19, а). В данном случае под взаимодействием колебаний подразумевается

то, что удвоенное по частоте колебание $O=C$ вызывает модуляцию длины $N-H$ благодаря водородному связыванию и близости частот. Эта ситуация полностью аналогична той, что имеет место в раман-спектрах молекулы CO_2 в области полносимметричных валентных колебаний – ситуации, приведшей к открытию резонанса Ферми. С понижением температуры валентное колебание $N-H$ начинает делокализовываться (демонстрировать динамическое расщепление) точно по тому же механизму, что и мода Amide I (см. выше). При этом каждая из двух возникающих компонент динамического расщепления колебания $N-H$ также испытывает резонанс Ферми либо с модой Amide I(-), либо Amide I(+), в результате чего образуется две пары ферми-резонансных колебаний (рис. 13.19, а). Небольшие изменения силы (и, соответственно, частоты) водородной связи $N-H\cdots O=C$ в ряду соединений с ацетамидной группой вызывает параллельное (сходное по направлению и величине) изменение частоты колебания как колебания $N-H$, так и карбонильной группы, в результате чего описанные резонансы Ферми наблюдаются во всех соединениях, кроме парацетамола.

В ромбическом парацетамоле валентное колебание $O-H$ в $O-H\cdots O=C$ водородной связи также состоит из нескольких широких полос, частоты и интенсивности которых меняются с температурой, однако эти полосы сильно перекрываются, что делает затруднительными какие-либо определенные выводы. В моноклинном парацетамоле валентная мода $O-H\cdots O$ практически не регистрируется.

Все соединения с цепочками $N-H\cdots O=C$ водородных связей характеризуются близкими значениями расстояний $N\cdots O$, а следовательно, и жесткости связи. Что произойдет, если H -связь окажется значительно сильнее или слабее по сравнению с той, что имеет место в ацетанилиде, метацетине или фенацетине? И хотя ответ достаточно ясен, были, тем не менее, получены спектры кристаллов форманилида (C_7H_7NO) и бензонилида ($C_{13}H_{11}NO$), также имеющие в своем составе цепочки водородных связей $N-H\cdots O=C$. Фрагменты их структур приведены на рис. 13.20. Строго говоря, оба соединения не относятся к кристаллам с ацетамидной группой, поскольку в форманилиде метильная группа заменена на водород, а в бензонилиде – на ароматический цикл. Водородная связь $N-H\cdots O=C$ сильная в форманилиде и очень слабая – в бензонилиде (табл. 13.1). Выяснилось, что в спектре форманилида присутствуют обе моды, Amide I(-) и Amide I(+), при всех температурах, а в спектре бензонилида – только одна, Amide I, и также при всех температурах.

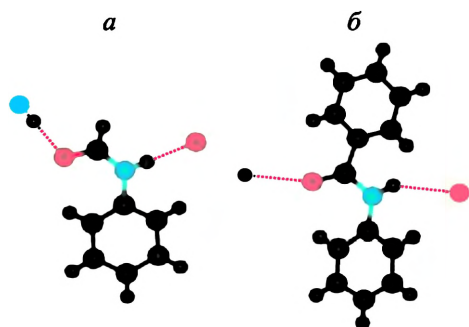


Рис. 13.20. Цепочки $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ водородных связей в структуре форманилида (а) и бензонилида (б)

Наличие динамического расщепления в форманилиде во всем температурном интервале и его отсутствие в бензонилиде говорит о том, что

жесткость водородной связи действительно является определяющим условием образования делокализованных мод в кристаллах с цепочками водородных связей. Данные, приведенные в табл. 13.1, позволяют понять, почему в кристаллах соединений с ацетамидной группой мода Amide I локализована при комнатной температуре и делокализована при низких температурах.

На рис. 13.21, а представлена зависимость величины расщепления Amide I (разница между Amide I(+) и Amide I(-) при 5 К) от расстояния донор – акцептор $d_{\text{N}\cdots\text{O}}$ в связи $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Можно видеть, что величина расщепления становится меньше 3 см^{-1} , значения, при котором обе моды становятся спектрально неразрешимыми, при расстоянии $d_{\text{N}\cdots\text{O}}(\text{max}) \sim 2.98\text{ \AA}$. В ацетанилиде и фенацетине расстояние $d_{\text{N}\cdots\text{O}}$ всего лишь на $0.03\text{--}0.04\text{ \AA}$ меньше предельного $d_{\text{N}\cdots\text{O}}(\text{max})$. Это означает, что возрастание амплитуды трансляционных решеточных колебаний (например, пары $\text{N}\cdots\text{O}$) при их возбуждении в интервале температур $5\text{--}300\text{ К}$ (см. табл. 9.1) вполне

Таблица 13.1

Длины водородных связей, частоты деформационных Amide V и валентных Amide I(-), Amide I(+), колебаний при 5 К, а также разница Δ между двумя последними

| Соединение | Тип Н-связи | $\text{D}\cdots\text{A}$, \AA | Amide V, см^{-1} | Amide I(-), см^{-1} | Amide I(+), см^{-1} | Δ , см^{-1} |
|-------------------------|-------------------------------------|---|---------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Форманилид | $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ | 2.84 | 802 | 1647 | 1699 | 52 |
| Метацетин | $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ | 2.91 | 802 | 1647 | 1674 | 27 |
| Ацетанилид | $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ | 2.94 | 778 | 1652 | 1668 | 16 |
| Фенацетин | $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ | 2.95 | 768 | 1648 | 1664 | 16 |
| Бензонилид | $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ | 3.15 | 701 | -1652- | | 0 |
| Парацетамол моноклинный | $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ | 2.65 | 751 | 1637 | 1648 | 11 |
| Парацетамол ромбический | $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ | 2.72 | 738 | 1638 | 1650 | 12 |

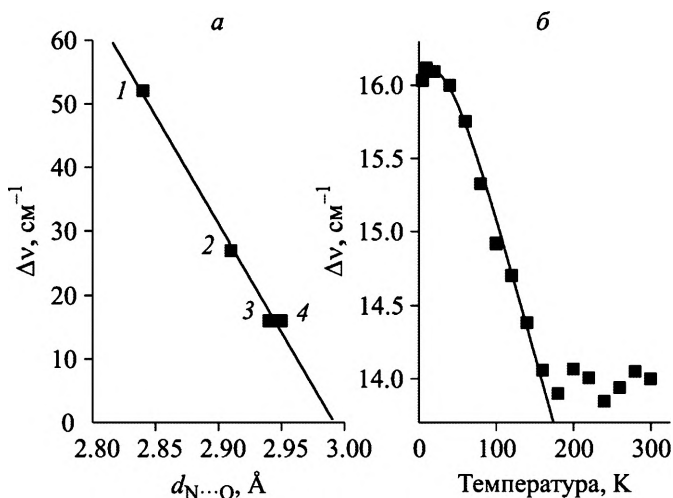


Рис. 13.21. Зависимость величины расщепления моды Amide I при 5 К от расстояния $d_{\text{N}\cdots\text{O}}$ (а): 1 – форманилид, 2 – метациетин, 3 – ацетанилид, 4 – фенацетин; то же как функция температуры в ацетанилиде (б)

способно удлинить связь $\text{N}\cdots\text{O}$ настолько, что расщепление моды Amide I становится ненаблюдаемым. Таким образом, само явление делокализации, т.е. наличие локализованной моды при высоких температурах и делокализованной – при низких, имеет место только для достаточно узкого интервала значений расстояний донор – акцептор водородных связей, интервала, в который как раз и попадают кристаллы соединений с ацетамидной группой.

На рис. 13.21, б показано, как разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{Amide I}(+)} - \nu_{\text{Amide I}(-)}$ в ацетанилиде меняется с температурой. Представленная зависимость хорошо описывается возбуждением фонона $\sim 85 \text{ cm}^{-1}$ при возрастании температуры, а частота фонона типична для трансляционных межмолекулярных колебаний водородной связи, т.е. колебаний, наибольшим образом влияющих на температурное изменение расстояния донор – акцептор.

Если осцилляторы ($\text{C}=\text{O}$ в данном случае), характеризующиеся силовой постоянной K и частотой ω , связаны между собой слабыми пружинками жесткости k , то $\Delta\omega/\omega \sim k/K$, где $\Delta\omega$ – разность частот симметричных и антисимметричных колебаний осцилляторов. При $\omega = 1660 \text{ cm}^{-1}$ и $\Delta\omega = 16 \text{ cm}^{-1}$ (ацетанилид, см. табл. 13.1), $k/K \sim 0.01$. Последнее отношение является очень реалистичным для силовых постоянных связей $\text{O}=\text{C}$ и $\text{N}\cdots\text{O}$.

Наконец, хорошо известно, что частота колебания Amide I (а следовательно, и водородная связь $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$) довольно сильно

зависит от химической природы заместителя R во вторичных амидах. Поскольку в настоящей работе рассматриваются кристаллы соединений с ацетамидной группой, где $R = \text{CH}_3$ по определению, то именно в этом, т.е. установлении характеристик водородной связи $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$) в очень узком интервале, и состоит роль метильной группы. Что же касается ее возможного участия в наблюдаемых спектральных особенностях с точки зрения изменения конформации молекулы (поворота метильной группы от шахматной конформации к заслоненной) при понижении температуры кристалла, то спектры форманилида представляют доказательства о непричастности метильных групп к расщеплению моды Amide I.

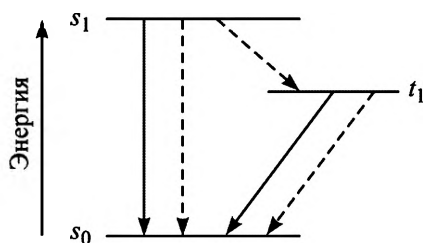
13.6. ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В РАМАН-СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В этом параграфе дано краткое описание относительно редкого явления для рамановских спектров молекулярных кристаллов, а именно регистрации в них полос, относящихся к молекулярным экситонам.

Если кристалл состоит из молекул, содержащих в своем составе ароматический цикл, то в оптическом спектре (поглощения, люминесценции) такого кристалла часто наблюдаются переходы между молекулярными орбиталями (МО), наивысшей занятой (НОМО) и низшей свободной (LUMO), сформированными главным образом атомами ароматического цикла. При поглощении кванта света и переходе электрона на свободную МО электрон не покидает молекулу, а остается локализованным вблизи возникшей на НОМО дырки, образуя с ней устойчивое возбужденное состояние, или молекулярный экситон. Это происходит потому, что диэлектрическая постоянная молекулярных кристаллов, как правило, мала, значительно меньше ее величины в неорганических кристаллах, в силу чего и кулоновское, и обменное взаимодействие между спинами велико и заставляет пару электрон – дырка держаться в пределах одной молекулы.

В основном состоянии спины обоих электронов на МО всегда антипараллельны. Поскольку в данном случае полный спин $S = 0$, проекция момента M_z тоже равна нулю, и энергия пары электронов имеет только одно значение. Такое состояние называется синглетным. При возникновении экситона спины обоих электронов остаются антипараллельными, сохраняя синглетность состояния, а сам переход обозначается как $s_0 \rightarrow s_1$. Однако благодаря кристаллическим дефектам и взаимодействию синглет-экситона с колебаниями

Рис. 13.22. Диаграмма состояний синглет- и триплет-экситонов (показано только одно триплетное состояние). Сплошными и пунктирными стрелками показаны излучательные и безызлучательные переходы соответственно [7]



существует вероятность переворота направления спина возбужденного электрона на противоположное, и тогда экситон трансформируется в состояние с двумя параллельными спинами. Такое состояние называется триплетным, поскольку его полный спин $S = 1$, а проекция момента M имеет три различных значения: $+1$, 0 и -1 , различающихся по энергии из-за спин-орбитального взаимодействия. Триплет-экситон характеризуется меньшим перекрытием электрон-дырочных волновых функций, меньшим кулоновским и обменным взаимодействием и меньшей энергией по сравнению с энергией синглет-экситона, в результате все состояния располагаются на шкале энергий так, как показано на рис. 13.22. Переход $s_1 \rightarrow s_0$ разрешен, поэтому время жизни возбужденного синглетного состояния мало, порядка наносекунд, и переход наблюдается в спектрах люминесценции. Время жизни запрещенного триплет-экситона может достигать миллисекунд, а переход $t \rightarrow s_0$ наблюдается в спектрах фосфоресценции. Обычно триплетные и синглетные переходы устанавливают по времени послесвечения.

В раман-спектрах кристаллов терефталевой кислоты (рис. 13.23; о структуре и спектрах терефталевой кислоты см. гл. 11) в области частот выше 2000 см^{-1} , кроме двух линий при 3079 и 3091 см^{-1} , относящихся к C–H-колебаниям ароматического цикла, наблюдаются широкие полосы (отмечены стрелками), положение которых зависит от длины волны возбуждающего света на шкале относительных частот в обратных сантиметрах и не зависит – на шкале абсолютных длин волн в нанометрах. Эти полосы относятся к оптическим переходам с уровней молекулярных экситонов в основное состояние.

Поглощение синглет-синглет ($s_0 \rightarrow s_1$) в кристаллах терефталевой кислоты лежит в области 320 нм [8], т.е. существенно выше по энергии используемых лазерных линий в раман-эксперименте. По этой причине возбуждение триплетных состояний происходит благодаря запрещенным переходам $s_0 \rightarrow t$, а наблюдаемые в спектре полосы следует отнести к также запрещенным переходам $t \rightarrow s_0$.

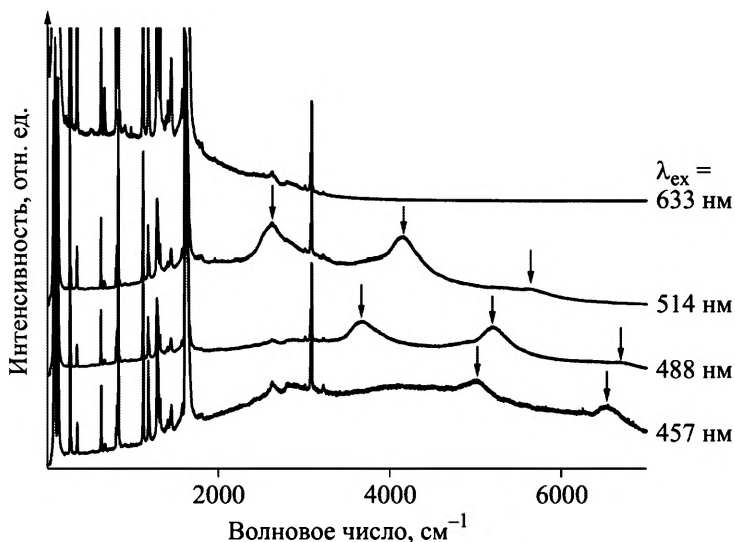


Рис. 13.23. Спектры кристаллов терефталевой кислоты при комнатной температуре и с различными лазерными линиями возбуждения. Стрелками указаны триплет-синглетные переходы молекулярных экситонов

Линии переходов $t \rightarrow s_0$ в раман-спектрах регистрируются при 595, 654 и 725 нм. Две первые сопоставимы по интенсивности, в то время как третья – очень слабая. Все три линии разделены интервалом в 1510–1520 см^{-1} . По этой причине линия 590 нм относится к основному переходу $t \rightarrow s_0$, а линии 650 и 725 нм – к комбинации этого перехода с одним (650 нм) и двумя (725 нм) колебаниями частотой $\sim 1515 \text{ см}^{-1}$. Мода $\sim 1515 \text{ см}^{-1}$ не наблюдается в спектре, но попадает в интервал колебаний карбоксильной группы и ароматического цикла. Запрещенные переходы $t \rightarrow s_0$ хорошо известны в литературе [7].

Единственной особенностью спектра экситонных состояний, наблюдаемых в раман-спектрах кристаллов терефталевой кислоты, является то, что интенсивность основного перехода $t \rightarrow s_0$ близка интенсивности (или даже может быть слабее) того же перехода, но с участием одного молекулярного колебания. Можно предположить, что причиной этого является постоянная смена локализации протона на таутомерной водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (см. § 11.6) и сопутствующее ей смешивание состояний $\text{O}-\text{C}$ и $\text{O}=\text{C}$ карбоксильной группы. В самом деле, среди молекулярных орбиталей имеются такие, в которых связь $\text{C}-\text{O}$ формируется на основе σ -взаимодействия, а примыкающая связь $\text{C}=\text{O}$ – π -взаимодействия. При координированном переходе протонов на таутомерной свя-

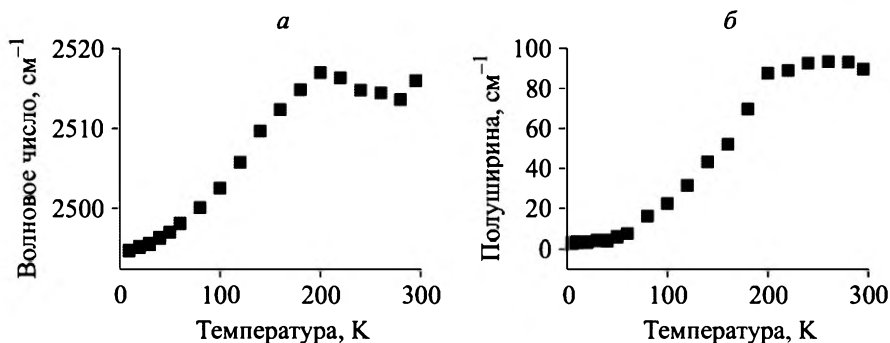


Рис. 13.24. Температурная зависимость положения максимума (а) и полуширины (б) полосы перехода $t \rightarrow s_0$ в кристаллах терефталевой кислоты ($\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ нм}$)

зи, а также при колебаниях карбоксильной группы, σ - и π -термы смешиваются. Поскольку благодаря спин-орбитальному взаимодействию правила отбора при дипольном переходе требует сохранения суммы углового и орбитального моментов [7], смешивание σ - и π -термов может создать условие, при котором переход $t \rightarrow s_0$ окажется разрешенным в комбинации с колебанием карбоксильной группы.

На рис. 13.24 показаны температурные зависимости положения максимума и полуширины полосы перехода $t \rightarrow s_0$. Оба параметра начинают изменяться при температуре $\sim 200 \text{ К}$. В терефталевой кислоте при температуре $\sim 200 \text{ К}$ становится заметным процесс туннелирования протонов на таутомерной связи (см. гл. 11). Туннелирование, в свою очередь, запускает целую серию различных квантовых эффектов в цепочках терефталевой кислоты в кристалле. Прежде всего, это приводит к делокализации протонной плотности на отрезке между атомами донора и акцептора водородной связи и, таким образом, к увеличению взаимодействия между соседними молекулами. В отсутствие туннелирования объединяющим элементом для соседних молекул служила лишь неподеленная пара кислорода-акцептора, частично распространяющаяся на разрыхляющую орбиталь О–Н-связи донора. При межмолекулярном взаимодействии область пространства, занимаемая экситоном, увеличивается, а дискретные экситонные состояния превращаются в зону состояний. Следствием последних эффектов является уменьшение перекрытия электрон-дырочных волновых функций экситона, уменьшение кулоновского и обменного взаимодействия и уменьшение энергии перехода $t \rightarrow s_0$ [7]. Делокализация волновых функций экситонных состояний служит также причиной

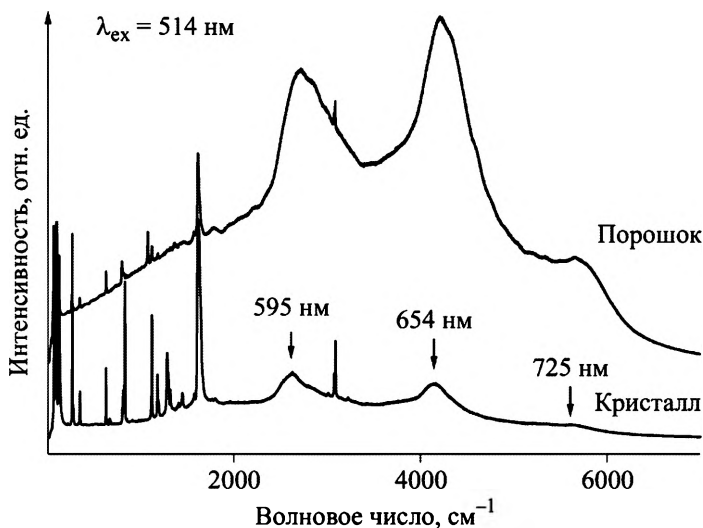


Рис. 13.25. Спектры объемных монокристаллов и дейтерированного мелкодисперсного порошка терефталевой кислоты при комнатной температуре

увеличения времени жизни экситонов и уменьшения полуширины оптического перехода.

Еще одной особенностью молекулярных экситонов является их чрезвычайно высокая подвижность в кристаллах. Доказательством тому служат спектры мелкодисперсных порошков терефталевой кислоты, полученные при замещении атомов водорода, образующих таутомерную водородную связь, на атомы дейтерия. На рис. 13.25 приведены спектры объемных кристаллов терефталевой кислоты и спектр дейтерированного мелкодисперсного порошка при комнатной температуре.

Частоты экситонных переходов $t \rightarrow s_0$ не смещаются при дейтерировании, что подтверждает их неколебательную природу, но интегральная интенсивность полос возрастает в десятки раз по отношению к интенсивности триплет-экситонов в объемных кристаллах. Эта особенность связана не с изменением эффективности экситонного излучения при замещении водорода на дейтерий, а с размером микрокристаллов дейтерированного порошка, сопоставимых с размером области возбуждения спектра. Экситон, возбуждаемый в таком микрокристалле, не может покинуть его пределы, а следовательно, и пределы пятна сфокусированного возбуждающего излучения. Поэтому высвечивание всех возбужденных триплет-экситонов регистрируется в спектре. В объемном же кристалле большое число возникающих триплет-экситонов в со-

стоянии покинуть область регистрации спектра благодаря высокой их подвижности.

Таким образом, молекулярные кристаллы, основным межмолекулярным взаимодействием в которых выступает водородная связь, проявляют многообразные и очень интересные эффекты при изменении температуры кристалла. В основе всех явлений, часто необычных, лежит направленность водородной связи и ее лабильность, т.е. способность менять силу взаимодействия и направление. Рамановская спектроскопия оказалась на редкость удачным методом исследования молекулярных кристаллов. Но эффективность метода во многом определяется применением целого комплекса экспериментальных приемов, включающих температурные и поляризационные измерения ориентированных кристаллов, глубокую обработку результатов. Именно обработка результатов эксперимента, т.е. нахождение спектральных параметров всех мод колебательного спектра и при всех температурах, позволяет получить экспериментальную информацию, которую невозможно предугадать заранее и, следовательно, надеяться обнаружить в квантово-химическом расчете колебательного спектра. Примером тому могут служить исследования аномального поведения кристаллических колебаний в аланине (см. § 13.4), температурной зависимости моды Amide I в кристаллах соединений с ацетамидной группой (см. § 13.5) или спектральных особенностей кристаллов терефталевой и бензойной кислот (см. гл. 11). Все эти явления служили предметом многочисленных исследований в прошлом, но так и не получили определенной интерпретации.

Глава 14

РАССЕЯНИЕ СВЕТА СТЕКЛАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ

14.1. ФОНОННЫЙ СПЕКТР В ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ. «СКЛАДЫВАНИЕ» ЗОН

Зависимость частоты колебания фонона от величины и направления его волнового вектора в кристалле описывается дисперсионной кривой (см. рис. 3.4). При этом кристалл считается идеальным, и волновой вектор принимает значения от 0 (фонон с бесконечной длиной волны) до $\pm\pi/a$ (фонон с наименьшей возможной длиной волны в кристалле, равной $2a$, a – период решетки).

Мы можем представить, однако, ситуацию, когда в результате структурных нарушений период кристаллической решетки удваивается. Это означает, что размер первой зоны Бриллюэна сократится вдвое. Что при этом произойдет с дисперсионными кривыми? Фонон с $k = \pi/a$ в неискаженной решетке представляет собой одинаковое по амплитуде, но противоположное по знаку (фазе) колебание в двух соседних элементарных ячейках (рис. 14.1).

В удвоенной ячейке это колебание становится одинаковым по амплитуде и фазе с таким же суммарным колебанием в соседней модифицированной ячейке. Иначе говоря, фонон с $k = \pi/a$ в неискаженной решетке становится фононом с $k = 0$ в удвоенной решетке (оно становится по фазовым соотношениям между соседними ячейками таким же, как колебание на рис. 3.3, б, но при этом каждая ячейка вдвое больше, чем на рис. 3.3, б). В результате все дисперсионные кривые перенесутся в «укороченную» зону

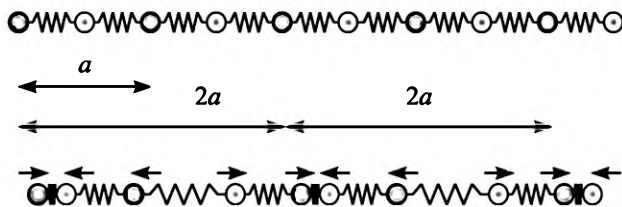


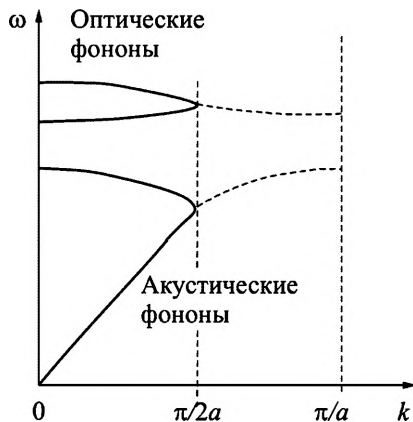
Рис. 14.1. Продольный оптический фонон с $k = \pi/a$ для одномерной цепочки с периодом a становится фононом с $k = 0$ в цепочке с периодом $2a$

Рис. 14.2. «Складывание» дисперсионных ветвей в результате удвоения элементарной ячейки кристалла

Бриллюэна так, как это показано на рис. 14.2, т.е. зеркально отражаются в плоскости $k = \pi/2a$. Можно сказать, что в этом случае зона «складывается» и вместо одного оптического фонона в ее центре мы получаем три оптических колебания, одно из которых принадлежит бывшему акустическому, но с энергией, отличной от нуля.

Увеличение числа колебаний есть прямое следствие увеличения размера элементарной ячейки и числа атомов в ней. В кубических кристаллах, например, кремния, колебания вырождены в центре зоны Бриллюэна и не вырождены на ее краях. В этом случае сложение зоны приведет к появлению в ее центре еще большего числа фононов. При дальнейшем искажении кристаллической решетки и «складывании» зон размер первой зоны Бриллюэна становится очень малым, а число колебаний в центре такой модифицированной зоны – очень большим. При этом разрешенными по волновому вектору в рамановском рассеянии становятся практически все колебания первоначальных дисперсионных кривых идеального кристалла.

Иными словами, в нарушенных кристаллах в КР становятся активными все состояния дисперсионных кривых – оптических и акустических. Говорят, что при этом в КР «высвечивается вся зона Бриллюэна», имея в виду состояния дисперсионных кривых идеального кристалла. Это явление – доминирующее при рассмотрении механизма рассеяния света первого порядка во всех нарушенных (некристаллических) объектах, т.е. стеклах, твердых растворах, наночастицах.



14.2. БОЗОННЫЙ ПИК

В стеклах наряду с общим уширением линий КР наблюдается еще одно очень интересное и важное явление, а именно появление широкого бесструктурного максимума в рассеянии света в области низких частот $5\text{--}100\text{ см}^{-1}$. Поначалу считалось, что появление этого максимума связано просто со статистикой Бозе – Эйнштейна фононов в средах, поскольку интенсивность рассеяния

пропорциональна $(n + 1)$, где n – число существующих (возбужденных) фононов в среде, и, естественно, при обычных температурах возбуждены только самые низкочастотные фононы. По этой причине наблюдаемый максимум в низкочастотном рассеянии стекол был назван бозонным пиком. Однако учет статистики фононов и измерение рассеяния стекол при низких температурах не привели к исчезновению бозонного пика.

В настоящее время существует несколько теоретических моделей для объяснения природы бозонного пика в стеклах. Большая часть из них еще находится в стадии разработки, и нет окончательного и твердо установленного механизма появления бозонного максимума, объясняющего все его частотные и температурные особенности. Однако большинство исследователей склоняется к версии, что причиной низкочастотного рассеяния в стеклах является наличие в них микроскопических неоднородностей, таких, где нарушение правил отбора по волновому вектору приводит к «высвечиванию» всей зоны, в результате чего в КР первого порядка становятся активными не только все состояния дисперсионных кривых оптических колебаний, но и акустические моды. Именно многочисленные «складывания» акустической дисперсионной ветви вызывают появление бозонного пика в стеклах. Таким образом, наличие в низкочастотных раман-спектрах соединений бозонного максимума и его интенсивность служат характеристикой состояния исследуемого соединения и показателем его «некристалличности».

14.3. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ФОНОНОВ В НАНОЧАСТИЦАХ

В последнее время большое внимание уделяется исследованию свойств наночастиц различных соединений. Если рассматривать образование кристалла как сборку из отдельных атомов, начиная с первого, то интуитивно ясно, что образование, ограниченное, например, всего двумя-тремя периодами решетки будущего кристалла, нужно считать скорее молекулой, а не кристаллом. В самом деле, кристалл по определению характеризуется наличием зонной структуры, которая формируется при взаимодействии большого числа атомных орбиталей. Разница в энергии соседних уровней в зоне должна быть много меньше величины расщепления атомных состояний при взаимодействии атомов – условие, невыполнимое для малого числа взаимодействующих атомов. С другой стороны, как только наночастица достигает размеров, достаточных для формирования полноценной зонной структуры с соответству-

ющими физическими свойствами (электрическими, оптическими и т.д.), она переходит в разряд кристаллов. Поэтому наночастицами принято считать объекты с размерами, превышающими несколько периодов решетки, т.е. 4–6, но меньше тех, при которых формируются свойства объемных кристаллов. Верхний предел для, например, кремния, оценивается в 15–20 периодов кристаллической решетки.

Можно также предположить, что с точки зрения колебательного спектра наночастица будет демонстрировать свойства сильно нарушенного кристалла из-за искажений решетки вблизи поверхности, имеющей, в случае наночастиц, большой удельный вклад. Кроме того, фононное колебание, возбуждаемое в наночастице, ограничено размерами частицы, и поэтому затухание на границе, которым обычно пренебрегается в протяженных кристаллах, здесь должно играть важную роль. Наконец, последним и главным обстоятельством, отличающим наночастицу от кристалла, является то, что размер наночастицы много меньше, чем длина волны фонона, требующаяся для выполнения правила отбора по волновому вектору (см. § 3.5) в процессе рассеяния. Другими словами, в рассеянии света наночастицами должны участвовать фононы не из центра зоны Бриллюэна с $k = 0$, как в протяженном кристалле, а состояния с большими значениями волнового вектора, принадлежащими интервалу $0 - \pi/a$.

Учитывая эти обстоятельства, т.е. нарушение правил отбора по волновому вектору, приводящее к «высвечиванию» всей зоны, и затухание на границе, для описания процессов рассеяния первого порядка в наночастицах была предложена модель сильной пространственной локализации (конфайнмента) фононов, согласно которой для сферических кристаллитов диаметра D и затуханием фонона по закону $\exp(-\alpha r^2/D^2)$ форма линии рассеяния определяется интегралом [1]:

$$I(\omega) \propto \int \exp\left(-\frac{q^2 D^2}{4}\right) \frac{dq}{[\omega(q) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (14.1)$$

где Γ_0 – естественная ширина линии объемного кристалла, а $\omega(q)$ – дисперсия фонона. Интегрирование по всей дисперсионной кривой (член $(\omega(q) - \omega)^2$) приводит к увеличению естественной (кристаллической) ширины линии Γ_0 на энергетическую ширину дисперсионной зависимости и низкочастотному смещению пикового значения частоты рассеяния, а экспонента дает затухание, тем более важное, чем меньше размер кристаллита.

14.4. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА РАССЕЯНИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ КРЕМНИЯ

Получение структурной информации о состоянии пленок аморфно-кристаллического кремния представляет большой интерес, поскольку этот материал широко используется в качестве активных элементов в солнечных батареях.

На рис. 14.3, *а* приведены спектры рассеяния аморфно-нанокристаллических пленок кремния, в которых фазовый состав, т.е. соотношение аморфной и кристаллической фаз, изменялся по длине пленки.

На рис. 14.3, *б* приведены спектры для трех предельных составов пленок, т.е. чисто аморфной фазы (I), аморфно-нанокристаллической (II) и преимущественно нанокристаллической (III). Аморфное состояние характеризуется широкой полосой с максимумом при $\sim 475 \text{ см}^{-1}$, а положение максимума полосы рассеяния наночастиц варьируется от 514 до 518 см^{-1} , т.е. всегда меньше частоты фонона в объемном кристалле (520 см^{-1}). В спектрах наблюдается и еще одна особенность при 495 см^{-1} , происхождение которой не очевидно. Каждый из спектров, приведенных на обоих рисунках,

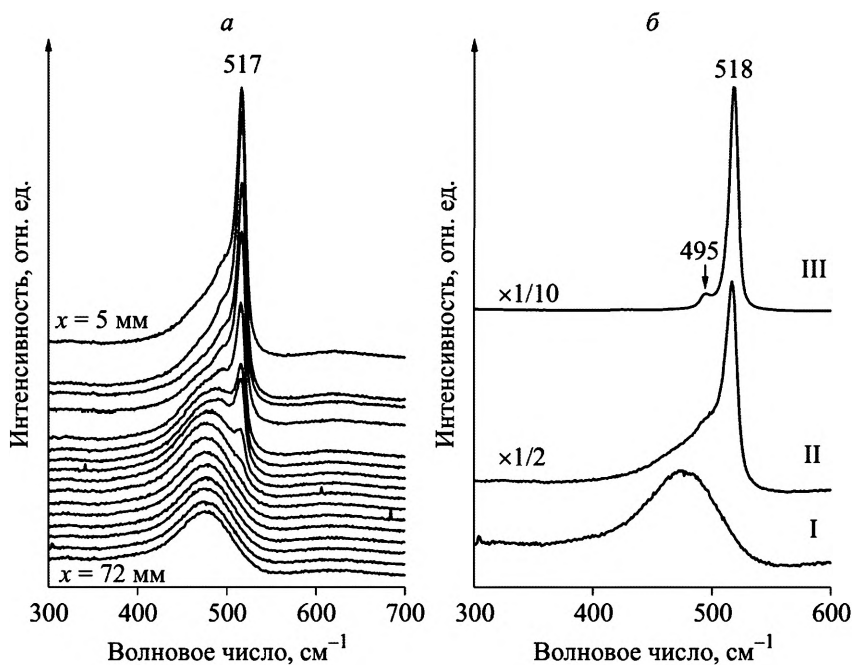


Рис. 14.3. Рамановские спектры аморфно-кристаллических пленок кремния: *а* – спектры, полученные в различных точках одной пленки в зависимости от расстояния x от ее края; *б* – характерные спектры пленок

содержит всю информацию о фазовом составе образца, и проблема состоит в том, чтобы извлечь эту информацию как можно полнее. При оценке состава пленки обычно применяются различные приемы. Можно задать заранее состав образца каким-либо простым способом, например, сформированный из кристаллитов одного размера и аморфной фазы, кристаллитов двух различных размеров, гауссова распределения кристаллитов по размеру и т.д., и пытаться подогнать этот состав под экспериментальный спектр.

Еще один простой и элегантный способ оценки состава пленки заключается в следующем [2]. Частота колебания кристаллической фазы кремния составляет 520 см^{-1} , а максимум полосы рассеяния аморфной фазы приходится на $\sim 475\text{ см}^{-1}$. Следовательно, для грубой оценки степени кристалличности образца можно использовать отношение интенсивностей рассеяния экспериментального спектра в точках на частоте 520 см^{-1} (I_c) и 475 см^{-1} (I_a). Параметр I_c/I_a оказался очень удобным благодаря предельной простоте его получения, хотя связь этого параметра с реальной структурой пленки остается довольно неопределенной. Наибольшая привлекательность параметра I_c/I_a состоит в том, что с помощью данной процедуры можно обрабатывать большие массивы спектральных данных с минимальными временными затратами, что позволяет накапливать полученные результаты и по ним делать выводы о среднестатистических свойствах изучаемых образцов.

Так, например, измерения электрофизических и спектральных характеристик пленок аморфно-кристаллического кремния, синтезируемых при отработке технологии получения фотовольтаических элементов (солнечных батарей), показали, что электропроводность пленок резко изменяется при строго определенном составе, т.е. отношении I_c/I_a . Аморфно-кристаллические пленки можно охарактеризовать как состоящие из аморфной фазы со слабой проводимостью и вкрапленных в нее нанокристаллических областей с более высокой проводимостью. При этом общая проводимость пленки определяется главным образом проводимостью аморфной фазы. С ростом степени кристалличности (отношения I_c/I_a) и, соответственно, числа наночастиц среднее расстояние между наночастицами уменьшается и происходит образование контактов между ними. Когда количество контактирующих частиц достигает определенного уровня, в пленке возникает непрерывная цепочка с высокой проводимостью. Это явление основано на теории перколяции.

Суть теории перколяции можно понять из следующего простого примера. Пусть имеется квадратная (или объемная) решетка,

связанная из металлической проволоки. Проводимость такой решетки, измеряемая, например, между контактами, расположенными по углам (на концах ее диагонали), определяется, конечно, проводимостью проволоки. Теперь будем случайным образом удалять (разрезать) отдельные связи между узлами решетки. Когда число удаленных связей достигнет некоторого предела, при котором существующий непрерывный путь от одной стороны решетки к другой прерывается, проводимость решетки падает скачком до нуля. Этот предел называется *порогом перколяции*. Оказалось, что порог перколяции в объемных решетках (кристаллах) приблизительно равен 0.3 (около трети всех связей между атомами в кристалле должны быть неповрежденными, для того чтобы существовал непрерывный путь между противоположными сторонами кристалла), а порог перколяции плоских решеток (пленок) составляет величину около 0.7. Именно последняя величина является критической для наблюдаемого поведения проводимости в аморфно-кристаллических пленках кремния.

Еще один подход для оценки структуры пленки, т.е. степени ее кристалличности и распределения нанокристаллов по размерам, был предложен в [3]. Для количественной характеристики спектра введем так называемую пробную функцию. Для этой цели рассчитаем из (14.1) контуры линий для нанокристаллов диаметром $6a_0$ (3.3 нм), $7a_0$, ..., $15a_0$ и придадим каждой из них одинаковую интегральную интенсивность, равную 1.

Нижний предел по размеру соответствует частице диаметром ~ 3 нм, а верхний – ~ 80 нм. Как уже было сказано выше, отнесение частиц с размером менее 3 нм к кристаллическим образованиям является спорным, а для нанокристаллов с диаметром более $15 a_0$ расчетные контуры по частоте в максимуме и полуширине близки между собой и к спектру объемного кристалла и могут быть заменены последним. Спектр кристаллического кремния, полученный при тех же условиях, что и для остальных образцов, имеет лоренцов контур с частотой в максимуме при 520 см^{-1} и полушириной 6 см^{-1} .

Расчетные контуры изображены на рис. 14.4, здесь же показана полоса, соответствующая рассеянию аморфной фазой. Эта полоса представлена не расчетным гауссовым или лоренцовым контуром, а огибающей экспериментального спектра чистой аморфной фазы (см. рис. 14.3, а, нижний спектр) с тем, чтобы учесть присутствующее в спектре рассеяние на акустических фононах и рассеяние второго порядка на комбинационных тонах. Основанием для равнозначного нормирования как аморфной, так и нанокристаллической составляющей служит то обстоятельство, что интеграль-

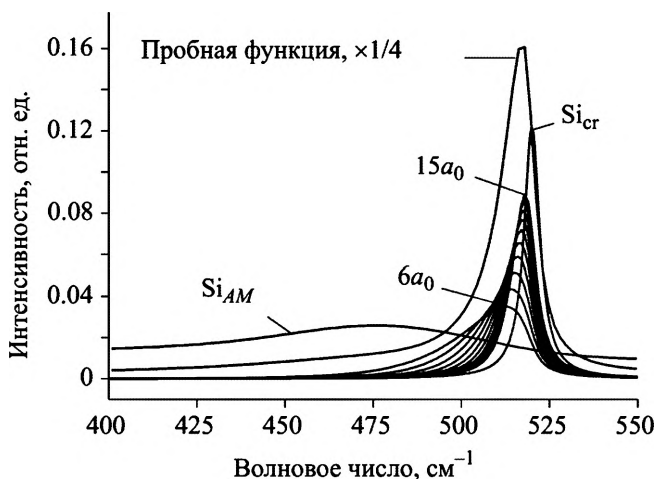


Рис. 14.4. Расчетные контуры рассеяния на частицах различного диаметра и спектр аморфной фазы. Все спектры нормированы к единичной интегральной интенсивности

ные интенсивности (сечения рассеяния) обеих компонент близки между собой: $I_c/I_a = 0.95$ по данным [4]. (Интегральная интенсивность линии рассеяния кристалла, тем не менее, примерно в 7 раз выше, чем аморфной фазы, но это связано с различием не в сечении рассеяния, а в коэффициенте поглощения и, соответственно, глубине проникновения возбуждающего света в образец.) Сложив все контуры, мы получим пробную функцию (см. рис. 14.4). Теперь степень участия каждой составляющей в экспериментальном спектре можно оценить с помощью процедуры приведения, т.е. деления (математического) экспериментального спектра на пробную функцию.

Приведение по предложенной схеме спектров пленок, содержащих и аморфную, и нанокристаллическую составляющие (спектр II на рис. 14.3, б), показало, что доля аморфной фазы в них значительна, около 90 %, а распределение наночастиц по размеру носит однородный характер, т.е. частицы разного диаметра представлены примерно одним и тем же количеством. Однако при сравнении расчетного и экспериментального спектров выяснилось, что в экспериментальном спектре в области $490\text{--}500\text{ см}^{-1}$ содержится особенность, не относящаяся к рассеянию на аморфной или кристаллической фазе (рис. 14.5, а).

Разность двух спектров, экспериментального и восстановленного, имеет вид полосы гауссовой формы с частотой в максимуме

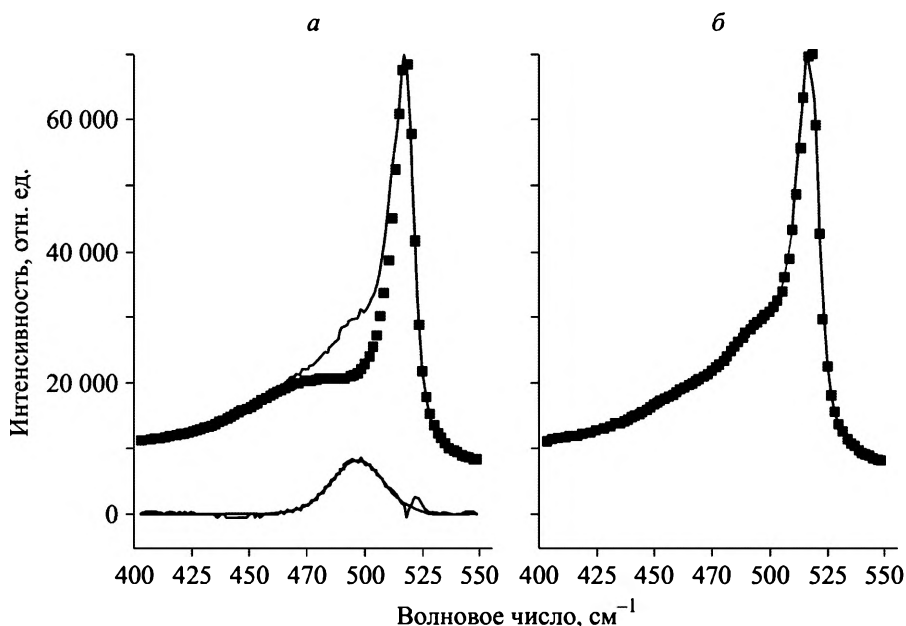


Рис. 14.5. Сравнение восстановленного спектра (точечная кривая) с экспериментальным (сплошная кривая) без учета рассеяния в точке L (a) и с добавлением рассеяния в точке L (b). Нижняя кривая (a) представляет разность между экспериментальным и расчетным спектрами

при 496 см^{-1} и полушириной 23 см^{-1} (рис. 14.5, a , нижняя кривая). Аналогичная особенность, но уже в виде хорошо разрешенной спектральной полосы, проявляется в образце с большим ($\sim 60\%$) содержанием нанокристаллической фазы (см. рис. 14.3, b , спектр III). Кристалл кремния относится к кубической сингонии, и в центре зоны Бриллюэна кремния возможно одно трижды вырожденное колебание F_{2g} , включающее оба поперечных и продольный оптические фононы (см. § 5.2). При возрастании волнового вектора фонона, т.е. при смещении вдоль дисперсионной кривой к одной из симметричных точек зоны Бриллюэна, это колебание расщепляется на моды TO и LO , которые в точке L (см. рис. 3.5) имеют значения 493 и $\sim 400\text{ см}^{-1}$ соответственно. Таким образом, частота поперечного фонона $TO(L)$ практически совпадает с положением наблюдаемой в спектрах пленок особенности (495 см^{-1} для линии в спектре III на рис. 14.3, b). Рассеяние первого порядка в критических точках на границе зоны Бриллюэна запрещено, однако в нанокристаллах из-за уменьшения корреляционной длины фонона правила отбора по волновому вектору нарушаются и такое рассеяние становится возможным. Этот же эффект ответственен за реги-

страцию в нанокристаллах локализованных фононов, смещенных по частоте относительно значения, принадлежащего центру зоны.

На рис 14.5, б представлен экспериментальный и восстановленный спектры с учетом рассеяния в точке L . В этом случае совпадение обоих спектров вполне удовлетворительно. Однако присутствие в спектрах аморфно-кристаллических пленок полосы рассеяния в точке L затрудняет использование предложенного метода оценки состава пленок, поскольку интенсивность и ширина этой полосы не известны заранее и практически не поддаются оценке.

14.5. ДРУГИЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРА РАССЕЯНИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ КРЕМНИЯ

В последнее время были проведены интенсивные изыскания с целью разработки метода оценки распределения наночастиц по размерам в пленках кремния по их спектру рамановского рассеяния. Кратко остановимся на одном из них, предложенном в работах [5, 6].

Предположим, что форма спектральной кривой рассеяния от одной частицы размера D известна. Назовем эту функцию $I(\omega, D)$. Тогда спектр пленки, состоящей из частиц различных размеров, определится интегралом

$$I(\omega) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} \Phi(D) \cdot I(\omega, D) dD, \quad (14.2)$$

где $\Phi(D)$ – неизвестная функция распределения частиц по размерам. Форма линии рассеяния одной частицей должна учитывать конечный размер частицы, образование волнового пакета из синусоидальных волн для описания фононного состояния, затухание фонона на границе, смещение частоты колебания из-за рассеяния на фононах с волновым вектором $k > 0$. Эти требования делают функцию, описывающую контур линии, слишком сложной для характеристики спектра рассеяния. Для упрощения математической процедуры форму линии выбирают в виде лоренцового контура с параметрами, определяемыми из эксперимента:

$$I_{Si} = \frac{A(D)}{\pi} \frac{\Gamma_{Nc}(D) / 2}{[\omega - \omega_{Nc}(D)]^2 + [\Gamma_{Nc}(D) / 2]^2}, \quad (14.3)$$

где $A(D)$, Γ_{Nc} , ω_{Nc} – эмпирические выражения, описывающие в явном виде зависимости интенсивности, полуширины и положение

максимума полосы рассеяния от размера D нанокристалла. Для кремния эти выражения были определены следующим образом:

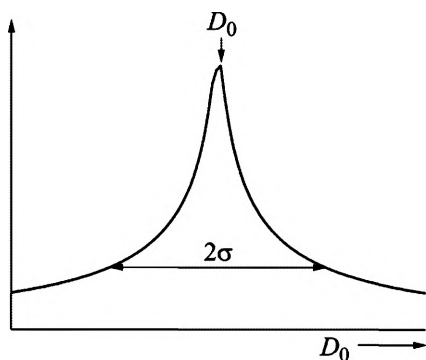
$$\begin{aligned} A(D) &= 1.4 \times 10^{-2} D^{-3}, \\ \Gamma_{N\cdot}(D) &= \Gamma_{S_1} + 60.0 D^{-4}, \\ \omega_{N\cdot} &= \omega_{S_1} - 34.8 D^{-2}. \end{aligned} \quad (14.4)$$

Для больших кристаллов, выходящих за рамки представлений о пространственной локализации фонона, $\Gamma_{N\cdot}(D) \sim \Gamma_{S_1}$, $\omega_{N\cdot} \sim \omega_{S_1}$. Зависимость D^{-3} для интенсивности рассеяния на одной частице не должна вводить в заблуждение, поскольку по мере уменьшения размера частицы в обратной степени (т.е. $\propto D^3$) растет число частиц в единице объема, в результате чего суммарная интенсивность рассеяния на частицах разных размеров остается постоянной.

Для того чтобы приступить к обработке экспериментального спектра, необходимо выбрать способ описания распределения частиц. Иначе говоря, в данном методе распределение наночастиц по размеру не определяется экспериментально, как в предыдущем параграфе, а задается некоторой «удобной» функцией, содержащей подгоночные параметры, которые могли бы достаточно полно характеризовать состояние пленки. В качестве такой функции $\Phi(D)$ была выбрана логнормальная функция, представленная выражением (14.5) и изображенная на рис. 14.6. В качестве подгоночных параметров в ней используются среднее значение размера частиц D_0 и параметр σ , характеризующий асимметрию контура распределения.

$$\Phi(D) = \frac{1}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{\log[D/D_0]^2}{2\sigma^2} \right\}. \quad (14.5)$$

Подставляя выражения (14.3) (с учетом (14.4)) и (14.5) в интеграл (14.2), получаем свертку двух контуров, лоренцова и логнормального, которая при удачном выборе параметров D_0 и σ



хорошо описывает экспериментальный спектр. Результат применения данного способа описания распределения наночастиц по размерам на основании экспериментального спектра КР можно найти в работе [6].

Рис. 14.6. Графическое изображение логнормальной функции

Следует отметить, что, во-первых, предложенная функция распределения не обязательно должна соответствовать реальному распределению и, во-вторых, для подгонки экспериментального спектра функцией (14.5) необходимо предварительно очистить его от рассеяния на аморфной фазе и рассеяния в точке L зоны Бриллюэна кристалла кремния (см. § 14.3). Однако эта проблема авторами [5, 6] не обсуждается.

14.6. ЭЛЕКТРОННЫЙ КОНФАЙНМЕНТ В НАНОКРИСТАЛЛАХ

Помимо локализации фононов в нанокристаллах существует еще один тип конфайнмента – электронный, который также может быть использован для оценки распределения частиц по размеру. Суть явления электронного конфайнмента даже проще, чем фононного. При уменьшении размера частиц до нанокристаллической шкалы ширина запрещенной зоны возрастает. Это становится понятным, если вспомнить, как образуется зонная структура кристалла. Следовательно, в этом случае энергия межзонного перехода наночастиц, контролируемая спектром люминесценции, также должна возрастать, что действительно наблюдается [7].

Определив экспериментально зависимость положения люминесцентного максимума от размера частиц, можно затем с ее помощью перейти к анализу распределения частиц по размеру, привлекая математический аппарат, разработанный для фононного конфайнмента (см. выше). Однако применение люминесценции как метода всегда связано с определенными трудностями. Дело в том, что в спектре люминесценции помимо межзонных переходов могут присутствовать и переходы с участием различных примесных или дефектных состояний. В этом случае интенсивность тех и других меняется часто непредсказуемым образом, что и осложняет использование фотолюминесценции для анализа нанокристаллических пленок.

Глава 15

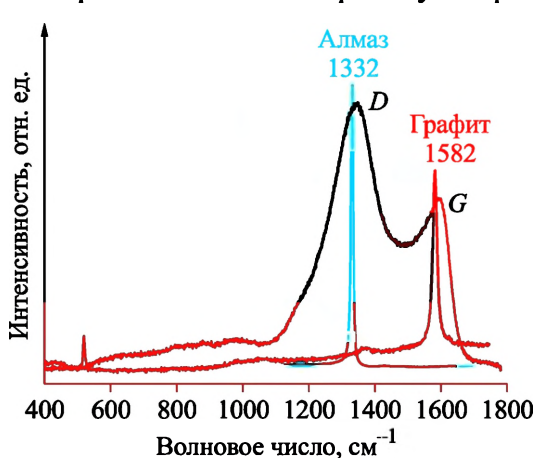
ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КР РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Углерод занимает в неорганической химии особое место благодаря существованию многих его аллотропных форм, в том числе и таких важных, как алмаз и графит, а также очень популярных в последнее время образований, таких как фуллерены, нанотрубки, графен.

В литературе существует большое число глубоких и детальных обзоров, посвященных колебательным спектрам различных форм углерода, и читатель всегда может обратиться к ним. В данной главе будут лишь кратко рассмотрены наиболее важные спектральные особенности углеродных материалов. Это необходимо как для понимания колебательных спектров, так и для использования спектральных характеристик при диагностике материалов.

15.1. СПЕКТРЫ ГРАФИТА

На рис. 15.1 представлен типичный раман-спектр углеродной пленки. Спектр состоит из двух широких полос *D* и *G* с частотой в максимуме ~ 1340 и ~ 1600 см^{-1} соответственно. Узкими линиями представлены спектры двух хорошо известных форм углерода – алмаза (1332 см^{-1}) и графита (1582 см^{-1}).



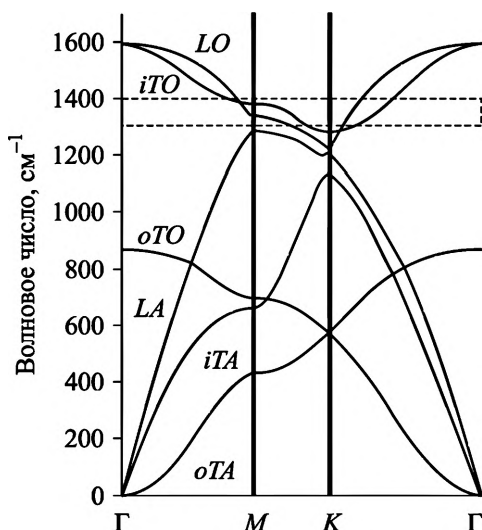
В алмазе углерод находится в тетраэдрическом окружении, а его связи с соседними атомами организованы sp^3 -гибридизованными орбиталями углерода. В гра-

Рис. 15.1. Типичный спектр пленки углерода (черная кривая) и спектры кристаллического графита и алмаза

фите углерод встроен в гексагональную структуру, организуемую sp^2 -орбиталями. В обоих случаях наблюдаемые линии относятся к полносимметричным валентным колебаниям связи С–С. Можно было бы сказать, что спектр углерода в пленке очень хорошо описывается двумя этими формами. Однако неожиданно полоса D обнаружила довольно сложное спектральное поведение. Выяснилось, что как интенсивность моды, так и ее положение максимума зависят от частоты линии возбуждающего излучения, т.е. носят резонансный характер [1–3]. По мнению авторов, полосу следует отнести к рассеянию в одной из высокосимметричных точек на границе зоны Бриллюэна, носящему двойной резонансный характер: резонанс по энергии, связанный с расстоянием между различными дисперсионными ветвями на границе зоны Бриллюэна, и резонанс по волновому вектору, поскольку наблюдаемый переход относится к непрямым и требует изменения волнового вектора.

На рис. 15.2 приведены дисперсионные кривые фононов в графите, полученные в работе [4]. Серой горизонтальной полосой в штриховой рамке обозначено положение фонона D на шкале волновых чисел. Хорошо видно, что наиболее вероятными претендентами на формирование полосы D в спектре являются продольный LO и поперечный (в плоскости) iTO оптические фононы в точке M на краю зоны Бриллюэна. Возможно, оба колебания принимают участие в моде D , но для нас важным является не точное описание фонона, а то, что его волновой вектор в спектре отличен от нуля. Это обстоятельство определяет условия появления полосы в спектре. Оно означает, что, в отличие от обычного комбинационного рассеяния с участием фононов из центра зоны Бриллюэна

Рис. 15.2. Дисперсионные кривые фононов в графите, полученные в работе [4]. Обозначения ветвей: LO – продольный оптический, iTO – поперечный (в плоскости) оптический, oTO – поперечный (из плоскости) оптический, LA – продольный акустический, iTA – поперечный (в плоскости) акустический, oTA – поперечный (из плоскости) акустический фононы. Горизонтальная серая полоса в штриховой рамке указывает положение фонона D на оси ординат



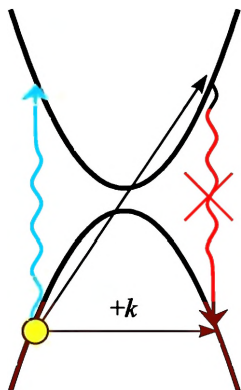


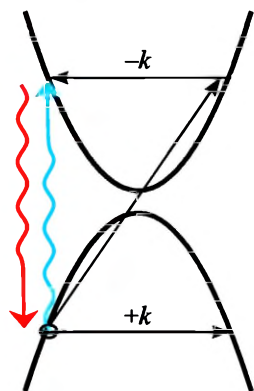
Рис. 15.3. Иллюстративная схема возбуждения электрона валентной зоны графита при участии фонона с $k \neq 0$. Обратный переход из зоны проводимости в валентную зону запрещен ввиду того, что конечное состояние занято

(полоса G), для интерпретации полосы D в графите необходимо рассматривать рассеяние на колебаниях с $k \neq 0$.

Электронные зоны графита, валентная и проводимости, перекрываются практически во всем диапазоне волновых векторов носителей,

за исключением точки K , где щель между ним составляет величину 0.1–0.2 эВ. Не прибегая к конкретной структуре зон, рассмотрим общий случай рассеяния в кристалле с запрещенной зоной, много меньшей энергии кванта возбуждающего излучения (рис. 15.3).

Если электрон в процессе рассеяния возбуждается под действием кванта света в зону проводимости без изменения волнового вектора (синяя стрелка вверх на рис. 15.3), то волновой вектор электрона в зоне проводимости и возникшей дырки в валентной зоне имеет одно и то же значение, и при возвращении в начальное состояние волновой вектор электрона также не может измениться (все состояния с другими волновыми векторами в валентной зоне заняты). Следовательно, данный процесс относится либо к упругому рассеянию, либо к комбинационному с генерацией (аннигиляцией) фонона с $k = 0$. Если при возбуждении электрона происходит изменение его волнового вектора благодаря участию в рассеянии фонона с $k \neq 0$, то положение возбужденного электрона должно оказаться таким, как показано черной стрелкой вверх на рис. 15.3. Поскольку в валентной зоне нет свободных состояний, кроме дырки, оставшейся после возбуждения электрона, то весь процесс не может завершиться обратным вертикальным переходом по красной стрелке, так как состояние, отвечающее новому волновому вектору электрона, уже занято.



Чтобы акт рассеяния завершился, необходимо придать возбужденному электрону обратный импульс $-k$, переводящий его в исходное состояние по волновому вектору (рис. 15.4). Возбужденный электрон в зоне проводимости

Рис. 15.4. Возможная схема возникновения полосы D в спектре

может изменить направление волнового вектора на обратное при упругом рассеянии на дефекте решетки (собственном, примесном, структурном). При этом энергия возбужденного электрона в зоне проводимости не меняется, а энергия рассеянного кванта света окажется меньшей энергии падающего излучения только на величину фонона, рожденного на начальном этапе возбуждения носителя. Таким образом, рассеяние первого порядка, характеризующееся в спектре полосой D , может возникнуть только в нарушенном графите, обладающем необходимым инструментом для изменения волнового вектора возбужденного носителя, а ширина и относительная интенсивность полосы D служат мерой дефектности решетки.

Существует, однако, другой способ изменения волнового вектора возбужденного электрона до значения, отвечающего его начальному состоянию. Для этого необходима генерация еще одного фонона, равного по энергии первому, но с волновым вектором $-k$. Иначе говоря, в акте рассеяния должны участвовать два фонона, $+k$ и $-k$. Но этот процесс является рассеянием второго порядка и приведет к возникновению не полосы D , а ее обертона $2D$. Схема рассеяния в этом случае окажется той же, что изображена на рис. 15.4, изменится лишь механизм придания возбужденному электрону нужного волнового вектора.

Оба механизма, представленные выше, реализуются во всех углеродных материалах (нарушенном графите, углеродных нанотрубках, графене), объясняя особенности их колебательных спектров: появление полосы D и необычно высокую интенсивность обертона $2D$. Поскольку путь, по которому проходит электрон для завершения акта рассеяния, один и тот же в обоих случаях (рис. 15.4), то можно ожидать конкуренции данных процессов: чем сильнее нарушен графит, тем выше интенсивность моды D и ниже – моды $2D$, и наоборот. Наилучшим подтверждением может служить спектр относительно чистого графита, приведенный на рис. 15.5. Полоса D в спектре не регистрируется совсем, но ее обертон $2D$ очень интенсивен.

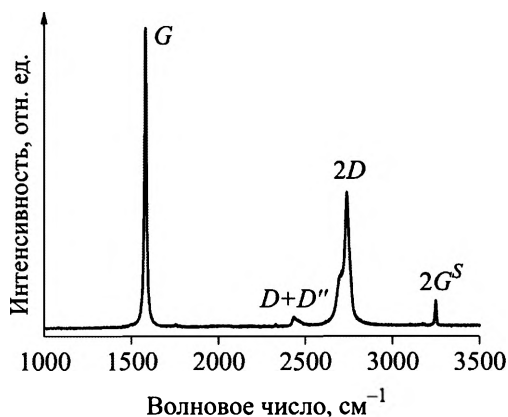


Рис. 15.5. Раман-спектр чистого графита. Обозначения спектральных линий следуют работе [5]

15.2. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Рамановская спектроскопия оказалась удивительно полезным и информативным методом для диагностики состояния углеродных нанотрубок, включая такие параметры, как однослойность или многослойность трубок, их диаметр, хиральность, чистота и многое другое.

Типичный спектр углеродных волокон, состоящих из нанотрубок, представлен на рис. 15.6. В нем *D*-мода практически отсутствует, фиксируя высокое совершенство нанотрубок. Вместе с тем в спектре отчетливо наблюдается полоса 2631 см^{-1} обертона *D*-моды (удвоенного по частоте колебания), подтверждая справедливость предположения, сделанного выше, и, кроме того, регистрируются низкочастотные линии в области $100\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Низкочастотные линии относятся к так называемым дыхательным модам (RBM, radial breathing mode), в которых все атомы углерода смещаются одновременно в радиальном направлении к оси трубки или от нее, заставляя трубку «дышать». Поскольку связь между слоями слабая, само радиальное смещение атомов углерода практически не приводит к какому-либо заметному изменению межатомного взаимодействия и данное колебание должно иметь близкую к нулю частоту. Однако при радиальном смещении атомов незначительно изменяется длина связи C–C в плоскости. Последняя характеризуется большой силовой постоянной. Рассматривая простую геометрическую задачу о смещении атомов углерода к

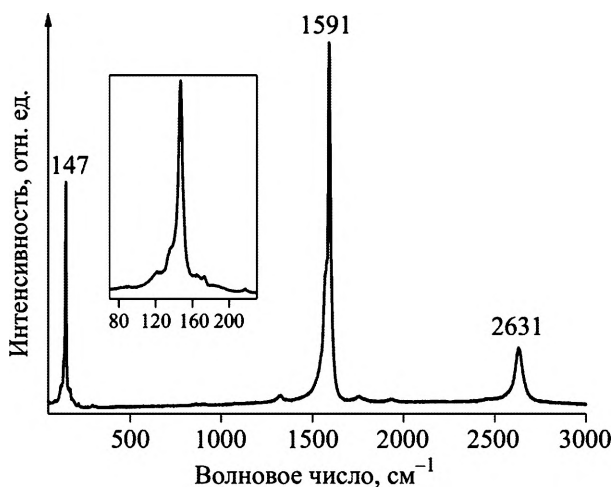
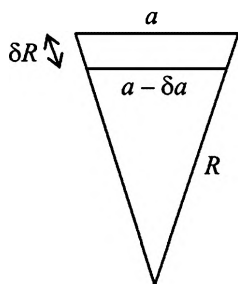


Рис. 15.6. Раман-спектр волокон, состоящих из углеродных нанотрубок

Рис. 15.7. Схема изменения расстояния a (углерод-углерод) при дыхательном колебании нанотрубки радиуса R



оси трубки (рис. 15.7), можно легко найти, что в таком колебании изменение расстояния δa между атомами углерода пропорционально:

$$\delta a = \frac{a}{R}(\delta R), \quad (15.1)$$

где R – радиус трубки, δR – амплитуда колебаний атомов в дыхательной моде. Соотношение (15.1) показывает, что изменение длины связи С–С в колебании в a/R раз меньше, чем амплитуда радиальных колебаний, и тем меньше, чем больше радиус (или диаметр) трубки. Это обстоятельство и определяет низкую частоту радиальных колебаний и ее зависимость от геометрических параметров трубки. На рис. 15.8 представлена эмпирическая зависимость частоты дыхательной моды от диаметра трубки для изолированных одностенных трубок (сплошная кривая) и трубок в связке (пунктирная кривая). Эта зависимость является крайне полезной и позволяет с легкостью определить состав волокна по диаметрам

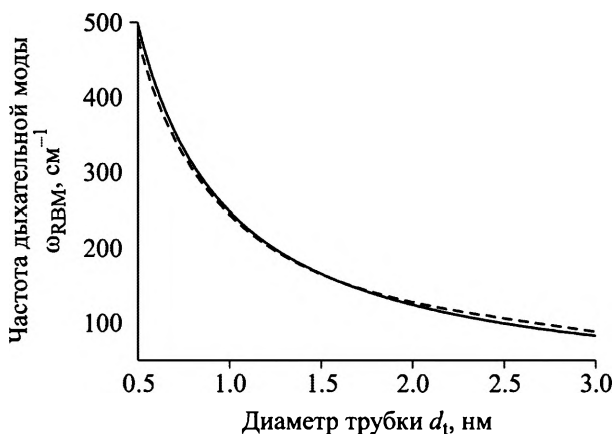


Рис. 15.8. Зависимость частоты дыхательной моды от диаметра трубки для изолированных одностенных трубок (сплошная кривая) и трубок в связке (пунктирная кривая) [6]

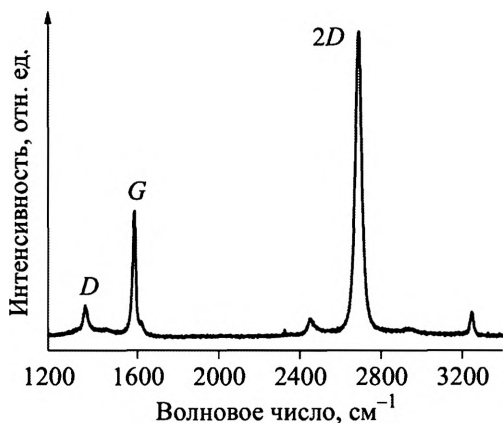
трубок, его образующих. Например, в спектре, представленном на рис. 15.6, основной вклад вносят трубки диаметром 1.6–1.7 нм.

Что касается определения относительного количества трубок каждого диаметра в данном волокне, то в этом случае ситуация несколько сложнее. Дело в том, что трубки разного диаметра по-разному реагируют на длину волны возбуждающего лазерного излучения, поэтому часть трубок в волокне будет демонстрировать повышенную интенсивность рассеяния на дыхательной моде благодаря резонансу. Таким образом, между интенсивностью дыхательной моды в спектре, характеризующей трубки определенного диаметра, и их числом в волокне нет линейной зависимости. Эта нелинейность, однако, окажется экспериментально значимой лишь тогда, когда разница в диаметрах трубок, составляющих волокно, будет ощутимой. В случае же, представленном на рис. 15.6, разброс в диаметрах нанотрубок невелик, что и позволило сделать заключение об их преимущественном размере.

15.3. ГРАФЕН

Среди различных форм углерода графен в настоящее время привлекает наибольшее внимание благодаря многим его необычным физическим свойствам. Типичный спектр графена* представлен на рис. 15.9.

Теоретически графен должен состоять из одного плоского слоя атомов углерода на подходящей подложке, но иногда по различным причинам при проведении исследования используется пленка, состоящая из нескольких слоев углерода. На рис. 15.10 представлена диагностическая зависимость, устанавливающая



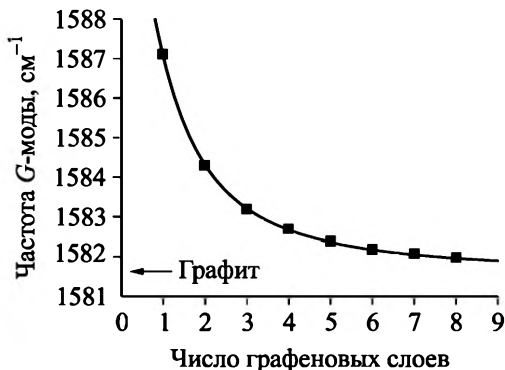
связь между частотой колебания G-моды в спектре пленки с числом углеродных слоев в ней.

Эта зависимость позволяет оценить состояние исследуемой пленки. Причиной появления данной зависимости служит слабое ван-дер-ваальсово взаимо-

Рис. 15.9. Спектр графена

* Образец получен от А.В. Окотруба, ИНХ СО РАН.

Рис. 15.10. Соотношение между частотой колебания G -моды и числом графеновых слоев в пленке [7]



действие между соседними слоями. Следует, однако, иметь в виду, что при наличии деформаций в пленке полоса G расщепляется на G^+ и G^- , отношение интенсивностей которых может быть различным, поэтому корректное определение значения частоты моды G в некоторых случаях затруднено.

Одной из наиболее интересных особенностей спектра графена является то, что интенсивность полосы обертона $2D$ может быть очень высокой (см. рис. 15.9). Иногда это самая интенсивная полоса в спектре. Необычная интенсивность обертона $2D$ долгое время оставалась загадкой, и только в недавней работе Heller et al. [5] была представлена модель слайдинга (sliding, скольжение), позволяющая понять эту странную особенность.

Общая схема рассеяния в графене практически совпадает с той, что была представлена выше для графита. Энергетические зоны графена схематически представлены на рис. 15.11. Зависимость энергии электрона от волнового вектора линейна (при малых значениях последнего), что приводит к образованию так называемого угла Дирака. При этом валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста (в отсутствие внешнего напряжения). Если волновой вектор электрона при возбуждении квантом света в зону проводимости не изменяется (стрелка вверх на рис. 15.12), то весь процесс завершится либо упругим, либо комбинационным рассеянием на фононе с $k = 0$ (см. выше текст к рис. 15.3).

Если при возбуждении электрона происходит изменение его волнового вектора благодаря участию в рассеянии фонона с $k \neq 0$, то положение возбужденного электрона на дисперсионной прямой должно оказаться та-

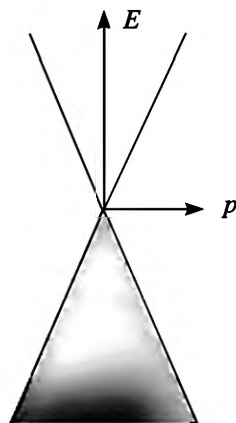


Рис. 15.11. Схема энергетических зон в графене

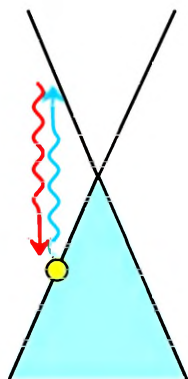


Рис. 15.12. Прямой и обратный переходы электрона без изменения волнового вектора

ким, как показано сплошной стрелкой вверх на рис. 15.13, *а*. Поскольку в валентной зоне нет свободных состояний, кроме дырки, оставшейся после возбуждения электрона, то обратный переход должен сопровождаться изменением его волнового вектора в обратную сторону, что требует участия (рождения) еще одного фонона с волновым вектором $-k$, равного по частоте первому и противоположного по направлению (рис. 15.13, *б*). Этот процесс делает

приоритетным рассеяние на удвоенной частоте фонона и аналогичен тому, что представлен на рис. 15.4. Однако различие в строении зон графита и графена представляет для последнего дополнительные возможности. В самом деле, если в качестве начального состояния в валентной зоне выбрать другое, отличающееся от ранее рассмотренного, то весь цикл рамановского рассеяния пройдет по той же схеме, что и на рис. 15.13 (на рис. 15.14, *а* он представлен пунктиром), но в рамке, сдвинутой на некоторую величину (рис. 15.14, *б*).

Иначе говоря, сдвиг (sliding) рамки вдоль прямой, описывающей зависимость энергии от волнового вектора в графене, обеспечивает полную идентичность обоих изображенных термов. Количество таких идентичных термов, т.е. сдвигов рамки вдоль дисперсионной прямой, не ограничено. Важно отметить, что все

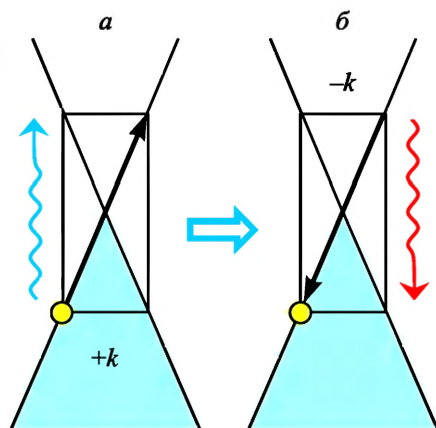


Рис. 15.13. Процесс неупругого рассеяния в графене с рождением двух фононов, $+k$ и $-k$

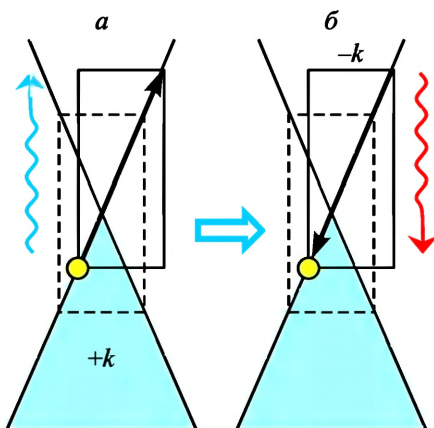


Рис. 15.14. Схематическое изображение модели слайдинга в графене [5]

эти процессы интерферируют между собой, т.е. складываются, поэтому для получения интенсивности рассеяния необходимо сначала сложить изменения поляризуемостей во всех термах, попадающих в непрерывную область слайдинга и вырабатывающих пару рассеянных фононов, а потом возвести в квадрат всю сумму. В обычной процедуре подсчета интенсивности рассеяния на независимых осцилляторах определяется сумма квадратов интенсивностей каждого осциллятора. Именно эффект слайдинга лежит в основе наблюдаемого усиления интенсивности $2D$ -моды в графене.

Глава 16

РАССЕЯНИЕ НА СПИНОВЫХ ВОЛНАХ В КРИСТАЛЛАХ

Магнетизм кристаллов – большая и сложная область физики твердого тела, которой обычно посвящают отдельные монографии. Очевидно, что обсуждение вопросов магнетизма в пределах краткой главы является нереальной задачей и, кроме того, выходит далеко за рамки настоящей книги. По этой причине данная глава представляет лишь попытку показать в доступной форме, что такое спиновые волны и как они проявляются в спектрах КР. Но прежде напомним основные положения, приводящие к возникновению магнетизма в кристаллах и определяющие его характер.

Носителем магнетизма является электрон, обладающий как собственным магнитным моментом (спином), так и орбитальным моментом количества движения (угловым моментом), возникающим при движении электрона вокруг ядра.

Магнитный момент атома (иона) складывается из спинов всех электронов с учетом их направлений и угловых моментов и определяется выражением

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J}, \quad (16.1)$$

где полный момент количества движения $\hbar \mathbf{J}$ определяется суммой орбитального $\hbar \mathbf{L}$ и спинового $\hbar \mathbf{S}$ моментов. Постоянная γ называется магнетохимическим (или гиромагнитным) отношением, а величину g называют g -фактором.

Магнитный момент заполненной оболочки атома полностью скомпенсирован и равен нулю. Поэтому магнитный момент атома определяется, как правило, незаполненными d - и f -оболочками.

Порядок заполнения оболочки (и, следовательно, ее магнитный момент) определяется правилами Хунда, принципом запрета Паули и кулоновским отталкиванием электронов. Согласно принципу Паули, в одном и том же месте могут находиться два электрона только с противоположными направлениями спинов. Однако локализация электронов в одном месте одновременно повышает

как их потенциальную энергию из-за кулоновского отталкивания, так и кинетическую благодаря соотношению неопределенности $\Delta x \Delta p \sim \hbar$. Компромисс между магнитным взаимодействием спинов, кулоновским отталкиванием, потенциальной и кинетической энергией определяет порядок заполнения оболочки. Например, в $3d$ -оболочке иона Mn^{2+} пять d -электронов могут иметь одинаково направленные спины и оккупировать пять различных состояний орбитального момента ($m_l = 2, 1, 0, -1, -2$), при этом их суммарный орбитальный момент окажется равным нулю, а полный спин $S = 5/2$.

В твердом теле порядок заполнения оболочки иона может измениться благодаря кристаллическому полю (полю ближайшего окружения данного иона). Например, высокоспиновое состояние иона Mn^{2+} ($S = 5/2$) в решетке одного кристалла может стать низкоспиновым ($S = 1/2$) – в другом. Вопрос о характере заполнения оболочки иона решается экспериментальным путем для каждого соединения.

При высоких температурах магнитные моменты ионов в кристалле направлены случайным образом. Однако при понижении температуры ниже критических точек (см. далее) спины могут упорядочиваться. В основе магнитного упорядочения в кристалле лежит обменное взаимодействие между магнитными ионами. Под обменным взаимодействием понимается не столько взаимодействие спинов как двух магнитов (такие силы слишком слабы, чтобы играть существенную роль), сколько взаимодействие, возникающее благодаря перекрытию атомных орбиталей (и распределений заряда) соседних ионов. При этом все квантово-механические явления (запрет Паули, принцип неопределенности, электростатическое отталкивание, соотношение между кинетической и потенциальной энергией) также являются определяющими. Именно последние устанавливают порядок расположения спинов ионов, находящихся в решетке кристалла.

Обменное взаимодействие между магнитными ионами может быть прямым (как в железе) или косвенным через промежуточный немагнитный ион (как, например, в MnS , где ионы Mn^{2+} взаимодействуют между собой благодаря перекрытию изначально атомных орбиталей Mn на атомах серы при образовании связей Mn–S (рис. 16.1). При прямом контакте (железо) орбитали изолированных атомов превращаются в узкие зоны в кристалле, где устанавливается сложный характер поведения электронов, частично свободных и частично изолированных на атоме.

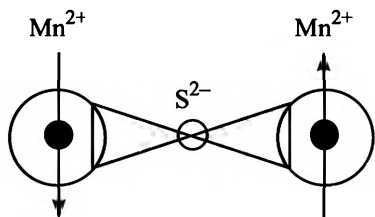


Рис. 16.1. Схематическое представление косвенного обменного взаимодействия через промежуточный атом в кристалле MnS. Направления спинов здесь устанавливает принцип Паули

Энергия обменного взаимодействия U обычно записывается в виде

$$U = -2JS_i \cdot S_j, \quad (16.2)$$

где S_i , S_j – спины ионов i и j , J – обменный интеграл, величина которого определяется перекрытием орбиталей. Знак обменного интеграла может быть положительным или отрицательным, что вместе с его величиной определяет разнообразие магнитных явлений в кристаллах.

В кристаллах наблюдаются все виды магнетизма: пара-, диа-, ферро-, антиферромагнетизм (и некоторые другие). В ферромагнетике при температуре ниже критической температуры Кюри все спины параллельны и направлены одинаково, в то время как в антиферромагнетике при температуре ниже температуры Нееля все спины также параллельны, но разнонаправленны (рис. 16.2).

В магнитном поле, образованном магнитными моментами соседних ионов, каждый спин начинает прецессировать (рис. 16.3, а). Именно эти прецессии, согласованные по фазе вдоль упорядоченной цепочки спинов, образуют спиновую волну, или магнон (рис. 16.3, б). Как видно из рисунка, спиновая волна очень похожа на механическое колебание решетки, т.е. фонон. Что является «силовой постоянной» в спиновой волне? Как следует из соотношения 16.2, изменение относительной ориентации спинов приводит к изменению в энергии взаимодействия, что и служит причиной возникновения спиновых колебаний. Поскольку взаимодействие

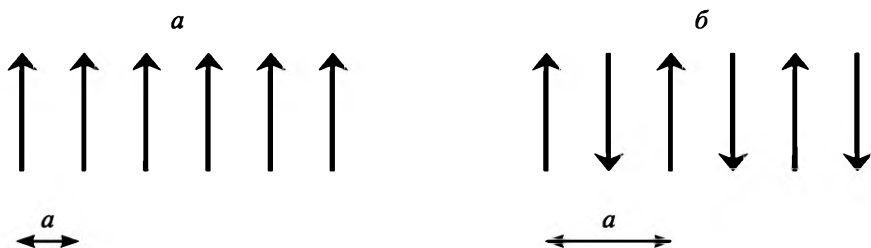


Рис. 16.2. Расположение спинов в цепочках ферромагнетика (а) и антиферромагнетика (б) ниже критических точек

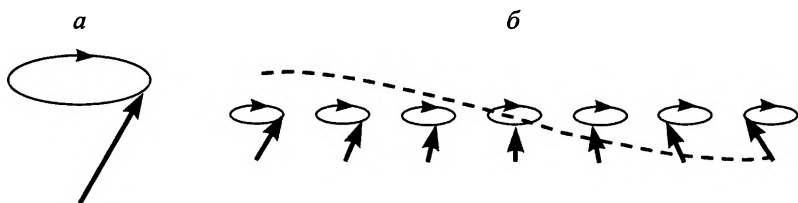


Рис. 16.3. Прецессия спина в магнитном поле кристалла (а) и образование магнона в цепочке спинов (б) [1]

спинов является слабым, энергия спиновых колебаний также мала: обычно частоты магнонов составляют величины в несколько обратных сантиметров.

Как и фононы в кристалле, спиновые волны обладают дисперсией, т.е. зависимостью их энергии от волнового вектора. В простых ферро- и антиферромагнитных цепочках (см. рис. 16.2) дисперсионные кривые различны и определяются выражениями [1]:

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos ka) \text{ (ферромагнетик)} \quad (16.3)$$

и

$$\hbar\omega = 4|J|S \sin ka \text{ (антиферромагнетик)}. \quad (16.4)$$

Обе кривые изображены на рис. 16.4. Можно заметить, что обе зависимости напоминают дисперсионные кривые для акустических фононов, однако различаются между собой, особенно в области малых значений волнового вектора. (В низкосимметричных кристаллах, где направление спинов не совпадает с направлением кристаллографической оси, энергия магнона в центре зоны Бриллюэна может отличаться от нуля.)

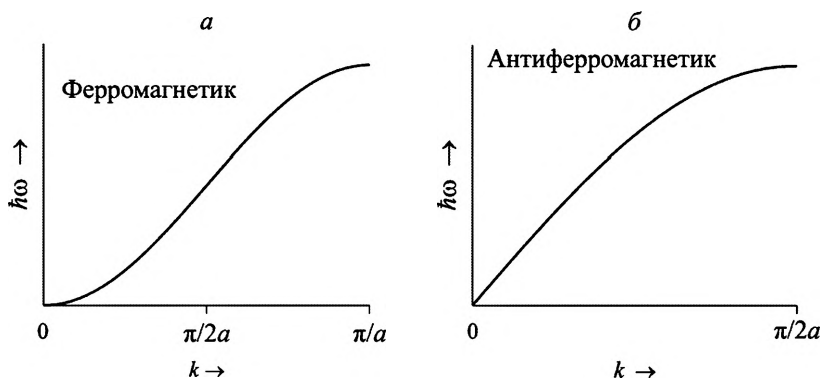


Рис. 16.4. Дисперсионные кривые магнонов в ферро- (а) и антиферромагнетике (б). По оси абсцисс откладывается волновой вектор магнона в единицах π/a , где a – постоянная магнитной решетки (см. рис. 16.2)

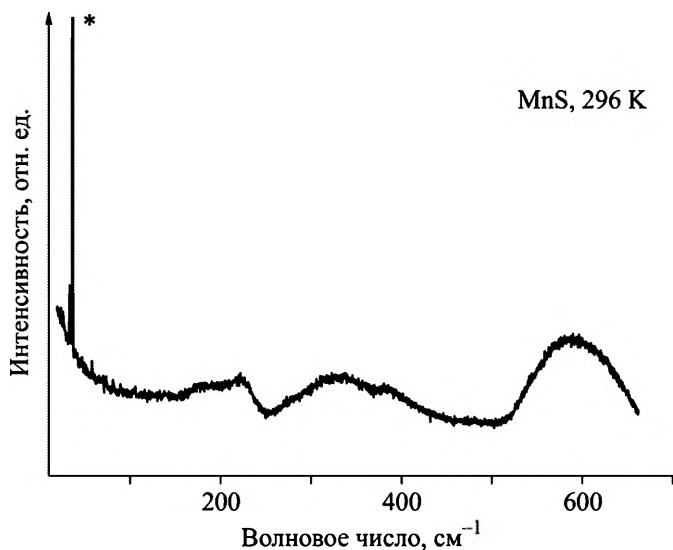


Рис. 16.5. Спектр КР-кристалла MnS при комнатной температуре. Узкая линия, отмеченная знаком (*) относится к эмиссионной линии Ag^+ -лазера

Рассмотрим пример регистрации спиновых колебаний в раман-спектрах антиферромагнетика MnS^* .

Кристаллы MnS имеют кубическую структуру типа NaCl. В такой структуре КР-активные моды отсутствуют, поэтому спектр при комнатной температуре состоит из нескольких широких бесструктурных полос в области $200\text{--}600\text{ см}^{-1}$ чрезвычайно низкой интенсивности (рис. 16.5). Эти полосы относятся, вероятно, как к запрещенному рассеянию первого порядка, возникающему благодаря структурному несовершенству кристалла, так и к рассеянию второго порядка. Однако при понижении температуры кристалла ниже 200 К в спектре возникает сначала слабое крыло в низкочастотной области, которое затем при $T < 120\text{ К}$ развивается в интенсивную полосу, состоящую при $T = 5\text{ К}$ из двух линий при 19 и 22 см^{-1} (рис. 16.6, 16.7).

На рис. 16.8 представлена зависимость положения максимума наиболее интенсивной моды 22 см^{-1} ($T = 5\text{ К}$) от температуры в интервале $5\text{--}90\text{ К}$ (при более высоких температурах определение частоты моды становится практически невозможным). Данная температурная зависимость хорошо описывается тепловой засе-

* Кристалл MnS был получен от Г.М. Абрамовой (Институт физики им. Л.В. Киренского. г. Красноярск).

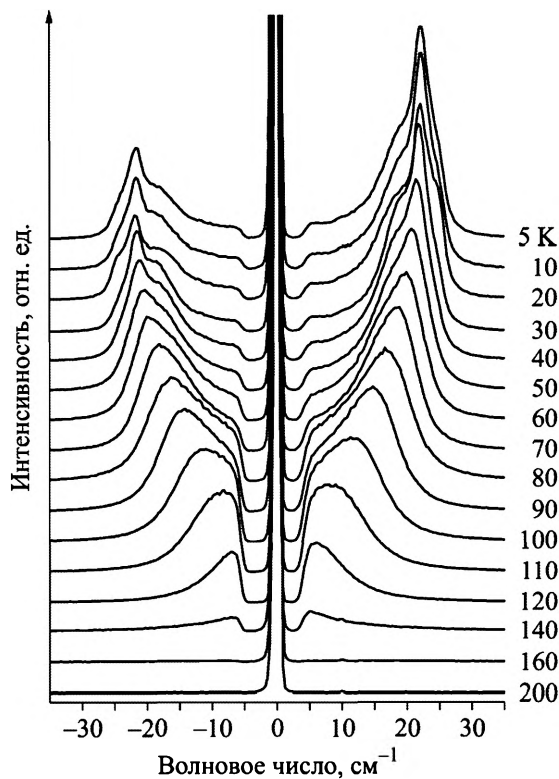


Рис. 16.6. Зависимость низкочастотной стоксовой и антистоксовой частей спектра MnS от температуры

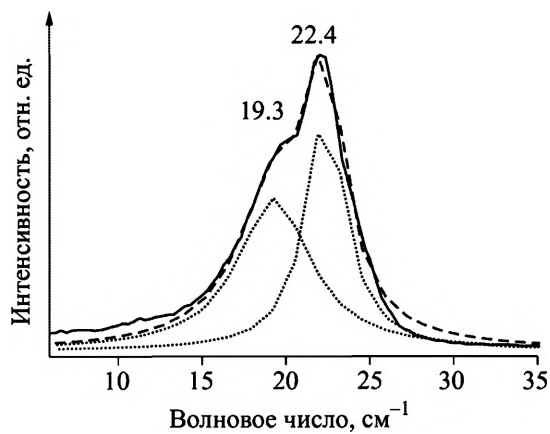


Рис. 16.7. Разложение спектра спиновых колебаний в MnS при 5 K на компоненты

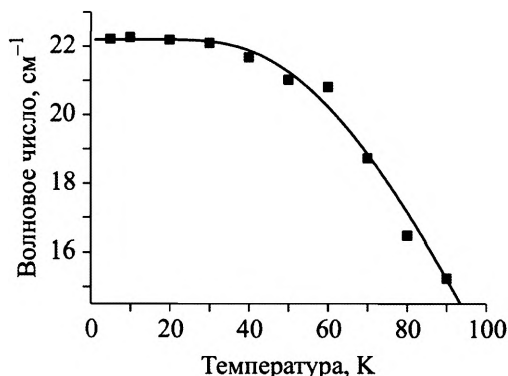


Рис. 16.8. Зависимость положения максимума моды 22 см^{-1} от температуры. Сплошная кривая описывает тепловую заселенность решеточного фонона $\Omega = 150 \text{ см}^{-1}$ (см. текст)

ленностью фонона $\Omega = 150 \text{ см}^{-1}$ (сплошная кривая на рис. 16.8), т.е. выражением

$$\omega(T) = \omega(0) - C(e^x - 1)^{-1}, \quad (16.5)$$

где $x = \hbar\Omega/kT$, C – константа. Отметим, что подгоночная частота фонона $\Omega = 150 \text{ см}^{-1}$ значительно отличается от частоты самой моды $\omega = 22 \text{ см}^{-1}$. Иначе говоря, температурная зависимость низкочастотных мод определяется не тепловой заселенностью их самих, а заселенностью решеточных колебаний тяжелых атомов, т.е. Mn.

Регистрация как стоксовой, так и антистоксовой частей спектра (см. рис. 16.6) позволяет оценить истинную температуру кристалла в точке падения возбуждающего излучения. На рис. 16.9 показано, в какой мере реальная температура кристалла в точке регистрации спектра, рассчитанная из соотношения стокс/антистокс, отличается от температуры хладопровода криостата $T_{\text{хлад}}$. Последняя измеряется встроенным датчиком. Поскольку реальная температура кристалла при появлении первых признаков формирования низкочастотного спектра выше примерно на 20 градусов температуры хладопровода криостата (рис. 16.9), начало формирования

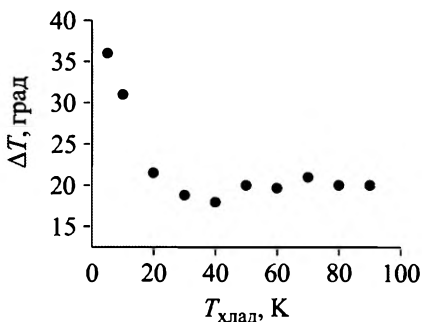


Рис. 16.9. Разница ΔT между реальной температурой кристалла и температурой хладопровода $T_{\text{хлад}}$ (см. текст)

низкочастотного спектра следует отнести к 140–150 К. Эти данные в полной мере согласуются с измерениями намагниченности MnS , согласно которым кристалл является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \cong 150 \text{ К}$ [2].

Формирование низкочастотной полосы рассеяния (см. рис. 16.6) при температуре, при которой регистрируется магнитное упорядочение, должно быть отнесено к возникновению спиновых волн (магнонов) в кристалле. Экспериментальным доказательством тому служит как совпадение температуры первых признаков появления низкочастотного спектра с температурой Нееля T_N , так и зависимость частоты низкочастотных мод от тепловой заселенности фононов решетки MnS , приводящих к увеличению параметра подрешетки Mn , т.е. уменьшению величины обменного интеграла.

Если все спины в цепочке (см. рис. 16.2) прецессируют с одинаковой фазой ($\lambda = \infty$, $k = 0$), то тогда взаимодействие между любой парой спинов, описываемое выражением (16.2), не изменяется во времени, и частота такого колебания равна нулю. Другими словами, все спины оказываются параллельными в любой момент времени, и возвращающая сила между спинами, которая определяет силовую постоянную колебания, отсутствует. По этой причине дисперсионные кривые как для ферро-, так и для антиферромагнетиков начинаются с нуля в центре магнитной зоны Бриллюэна (см. рис. 16.4). Однако в решетке кристалла магнитный ион может оказаться в таком кристаллическом поле, которое заставляет спин иона отклониться на некоторый угол по отношению к кристаллографическим направлениям и плоскостям. В этом случае спин во время прецессии взаимодействует не только с другими спинами в решетке, но и с той силой, которую формирует кристаллическое поле. Следовательно, в спиновой волне с $\lambda = \infty$ и $k = 0$, несмотря на то, что взаимодействие между разными спинами по-прежнему не изменяется со временем, дополнительное взаимодействие каждого отдельного спина с кристаллическим полем создает возвращающую силу (пружинку), которая обеспечивает ненулевую частоту этого колебания, а дисперсионные ветви оказываются смещенными вверх по частоте вблизи центра зоны Бриллюэна.

Ионы Mn^{2+} образуют в кристалле MnS подрешетку, симметрия которой в данном случае тоже кубическая, как и всего кристалла (группа симметрии подрешетки всегда является подгруппой кристалла). При высоких температурах ($T > T_N$) магнитные моменты ионов Mn^{2+} полностью разупорядочены и симметрия подрешетки

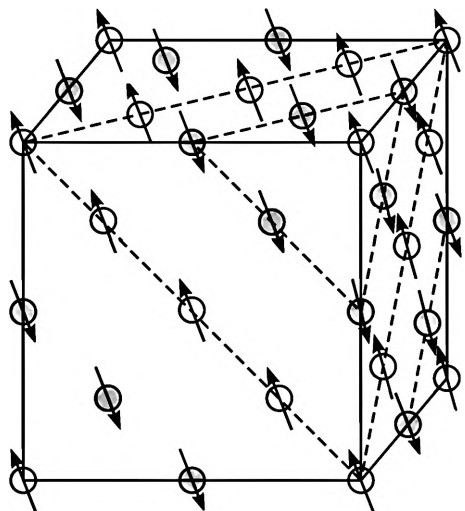


Рис. 16.10. Фрагмент гранецентрированной кубической решетки MnS. В антиферромагнитной фазе спины ионов Mn^{2+} лежат в плоскостях $[111]$ кристалла. Направление спина каждого иона указано стрелкой. Атомы серы не показаны

спинов также кубическая O_h . В такой структуре может возникнуть только одно трижды вырожденное колебание F_{1u} , запрещенное в КР. При $T < T_N$ в кристаллах происходит антиферромагнитное упорядочение,

сопровождающееся небольшим сжатием решетки вдоль направления $[111]$ (главной диагонали куба). В результате направление магнитных моментов Mn^{2+} , одинаковое в одной плоскости типа $[111]$, сменяется на противоположное в соседней плоскости $[3]$. При этом само направление спинов также оказывается не параллельным ребрам кубической ячейки кристалла, а вытянутым вдоль $[112]$ (рис. 16.10). Иначе говоря, в решетке MnS возникает описанная выше ситуация, в которой кристаллическое поле вокруг магнитного иона делает отличной от нуля частоту магнона с $k = 0$. При упорядочении направлений спинов симметрия спиновой подрешетки понижается до $C2/c$ (и соответствующей ей точечной группе C_{2h}), поскольку при выборе возможных операций симметрии точечной группы необходимо учитывать еще и направление спина на каждом ионе. В низкосимметричной спиновой решетке возможны четыре различных типа спиновых колебаний, A_g , B_g , A_u и B_u , из которых только четные A_g и B_g активны в КР. В спектре рассеяния при низкой температуре (см. рис. 16.7) наблюдаются две интенсивные моды, 22.4 и 19.3 см^{-1} , которые следует отнести к разрешенным модам A_g и B_g соответственно. Расчет спектра магнитных колебаний в кристаллах MnS, представленный в [4], дает значение частоты $\omega = 19.8 \text{ см}^{-1}$ при $k = 0$, что практически идеально соответствует наблюдаемым в эксперименте частотам.

Обычно при расчете магнонного спектра обменный интеграл J в выражении (16.2) записывают в виде суммы $J = J_1 + J_2$, где J_1 и J_2 характеризуют обменные взаимодействия между данным спином и спинами, составляющими первую и вторую координа-

ционные сферы соответственно. В этом случае частоту спиновых колебаний в решетке MnS при $k = 0$ можно приближенно описать выражением [5]:

$$\hbar\omega_{1(2)} = S\sqrt{24D_{2(1)}(J_1 + J_2)}, \quad (16.6)$$

где D_1 , D_2 – параметры, характеризующие анизотропию спина «в плоскости» и «из плоскости» (рис. 16.10). При расчете частоты в [4] использовались величины $J_1 = 2.433 \text{ см}^{-1}$ и $J_2 = 4.343 \text{ см}^{-1}$. Подставив эти значения в (16.6), найдем $D_1 = 0.484 \text{ см}^{-1}$ и $D_2 = 0.361 \text{ см}^{-1}$. Величина анизотропии (только одно значение) в MnS, рассчитанная в [4], оказалась равной 0.236 см^{-1} , что очень близко к найденным здесь величинам D_1 и D_2 .

В заключение отметим одно очень любопытное свойство спиновых колебаний, вытекающее из температурной зависимости их частоты. Как следует из рис. 16.8, частота магнонов в области низких температур ($T < 40 \text{ К}$, $kT \sim \omega$), при которых происходит их температурная генерация (или вымораживание) в кристалле, не меняется в пределах точности эксперимента. Это позволяет отнести спиновое колебание к почти идеальному гармоническому осциллятору.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ И ПРИМИТИВНЫЕ ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛОВ

1. Прямое пространство. Наименьший объем, трансляцией которого вдоль базисных векторов a , b и c можно воссоздать пространственную решетку кристалла, называется элементарной ячейкой. Существует несколько способов конструирования элементарных ячеек. Наиболее простой состоит в построении параллелепипеда на основе базисных векторов (рис. А1). Недостаток его в том, что полученная таким образом элементарная ячейка часто не показывает элементы симметрии, присущие кристаллу.

Теоретически было найдено, что существует всего 14 различных типов элементарных ячеек, могущих описать все многообразие кристаллических структур (решетки Браве, рис. А2).

Кристаллографы обычно в качестве элементарной выбирают ячейку, в той или иной степени отражающую симметрию кристалла. На рис. 5.3 приведена элементарная ячейка кристалла кремния (алмаза, германия) в общепринятом ее представлении. Она, однако, не является минимальной по объему, и для построения кристалла можно выбрать другую, действительно наименьшую, которая называется *примитивной ячейкой*. На рис. А3 изображена примитивная ячейка кремния. Ее объем в 4 раза меньше объема соответствующей элементарной ячейки.

В колебательной спектроскопии очень важно учитывать различие между элементарной и примитивной ячейкой, поскольку структурная информация обычно предоставляется для элементарной ячейки, а расчет числа колебаний всегда делается для примитивной. Информация о том, сколько примитивных ячеек содержится в одной элементарной, заложена в обозначении

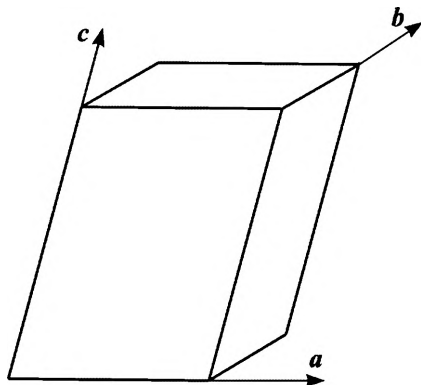


Рис. А1. Простейший способ построения элементарной ячейки

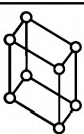
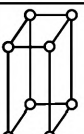
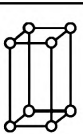
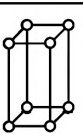
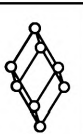
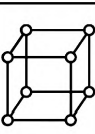
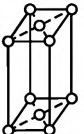
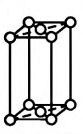
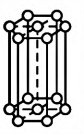
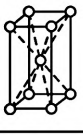
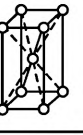
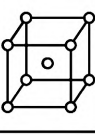
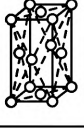
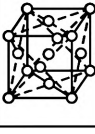
| Сингония Тип решетки | Три- клинная | Моно- клинная | Ромби- ческая | Тетра- гональная | Триго- нальная (ромбоэ- дрическая) | Гексаго- нальная | Куби- ческая |
|----------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
| Примитивный |  |  |  |  |  | |  |
| Базоцентри- рованный | |  |  | | |  | |
| Объемноцен- трированный | | |  |  | | |  |
| Гранецентри- рованный | | |  | | | |  |

Рис. .12. Решетки Браве

пространственной группы. Так, для всех групп, обозначение кото-
рых начинается с символа P (примитивный), элементарная ячейка
совпадает с примитивной. В группах A , B или C (базоцентрирован-
ные) в одной элементарной содержится 2 примитивные ячейки, в
группах F (гранецентрированные) – 4, в группах I (объемноцен-
трированные) – 2, в группах R (ромбоэдрические) – 3 или 1 (зави-
сит от кристаллографической установки).

Существует, однако, еще один способ построения элементар-
ной ячейки. Для этого необходимо зафиксировать начало коор-
динат в одном из узлов (атомов) решетки, после чего поочередно
соединить отрезком данный узел с каждым ближайшим соседним
узлом, всякий раз деля отрезок

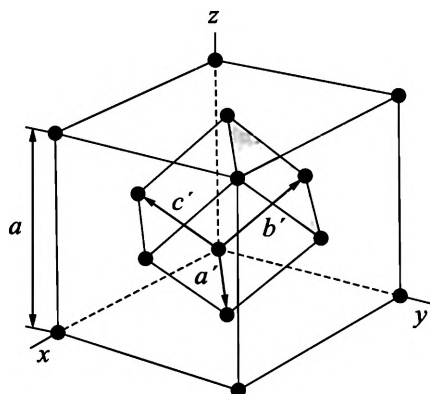
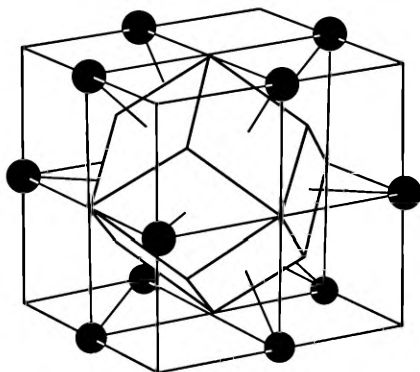


Рис. А3. Примитивная ромбоэдри-
ческая ячейка, построенная на базе гране-
центрированной кубической решетки
кремния (Киттель Ч. Введение в физи-
ку твердого тела. М.: Наука, 1978)

Рис. А4. Ячейка Вигнера – Зейтца для гранецентрированной кубической структуры (кремний)



пополам и проводя через среднюю точку плоскость, перпендикулярную отрезку. Полученный набор плоскостей образует полиэдр, включающий только один узел решетки. Данный полиэдр является элементарной ячейкой

и называется *ячейкой Вигнера – Зейтца*. Несмотря на то, что ячейка Вигнера – Зейтца очень полно отражает симметрию кристалла, она не получила широкого распространения в кристаллографии, возможно, из-за относительно сложной схемы ее построения. На рис. А4 изображена ячейка Вигнера – Зейтца кристалла кремния.

2. Обратное пространство. Векторам a , b , c , составляющим базис решетки кристалла, можно поставить в соответствие векторы $k_a = 2\pi/a$, $k_b = 2\pi/b$, $k_c = 2\pi/c$, имеющие размерность обратной длины и составляющие базис *обратной решетки* кристалла в *пространстве волновых векторов*. На основе базисных векторов k_a , k_b и k_c можно построить простую элементарную ячейку в обратном пространстве по схеме, представленной на рис. А1. Однако такая ячейка, как уже говорилось, не отражает свойства симметрии кристалла, поэтому обычно элементарную ячейку в обратном пространстве строят по тому же принципу, что и ячейку Вигнера – Зейтца в прямом пространстве. Область в k -пространстве, построенная как объем, ограниченный плоскостями, отстоящими на равных расстояниях от рассматриваемого узла обратной решетки до соседних узлов этой решетки, называется *первой зоной Бриллюэна*. Первая зона Бриллюэна (часто называемая просто зоной Бриллюэна) является элементарной ячейкой в пространстве

волновых векторов и ограничена областью $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ (в одномерном случае, для трехмерного пространства неравенство распространяется на все три направления).

Как мы видели выше, в прямом пространстве область, построенная по тем же правилам, является ячейкой Вигнера – Зейтца. Поскольку при $k = 0$ атомы не смещаются из положений равновесия в акустических фоновых, а их смещения в оптических фоновых не изменяют симметрии кристаллической решетки (см. гл. 3), точка $k = 0$ является единственной в зоне Бриллюэна, через

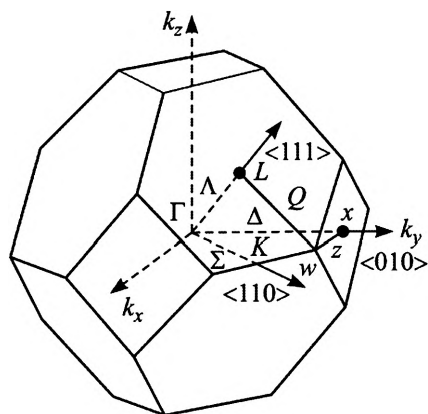


Рис. А5. Зона Бриллюэна для границентрированной кубической решетки (например, кремния, цинковой обманки ZnS)

которую проходят все элементы симметрии кристалла. Следовательно, ее группа симметрии совпадает с группой симметрии кристалла. Данная точка называется *центром зоны Бриллюэна* и обычно обозначается символом Γ .

На границе же зоны Бриллюэна (поверхности ячейки) существует несколько точек, через которые проходит часть элементов симметрии кристалла. Это так называемые *высокосимметричные точки* зоны Бриллюэна, несмотря на то, что их симметрия ниже симметрии центра зоны (рис. А5). Например, точечная группа кристалла ZnS – T_d , следовательно, симметрия точки Γ зоны Бриллюэна (рис. А5) также T_d . Однако через точку L проходят лишь поворотная ось третьего порядка и плоскость отражения (вертикальная). Две последние операции вместе с операцией «тождественность» образуют точечную группу C_{3v} . Поэтому если в центре зоны Бриллюэна оптический фонon кристалла ZnS трижды вырожден (частоты продольного и обоих поперечных фононов равны между собой в силу физической эквивалентности всех трех направлений в кристалле), то в точке L вырождение снимается и дисперсионная ветвь расщепляется на две – продольных (A_1) и поперечных (E) фононов. Дисперсионные кривые для данного кристалла обычно строятся в направлении его высокосимметричных точек.

Как уже отмечалось, ячейки Вигнера – Зейтца в прямом и зоны Бриллюэна в обратном пространстве строятся по одинаковой схеме. Однако при переходе от прямого пространства к обратному ячейка как бы «выворачивается»: ячейка Вигнера – Зейтца для границентрированной кубической решетки похожа на зону Бриллюэна для объемноцентрированной кубической структуры, а ячейка для объемноцентрированной решетки – на зону для границентрированной структуры.

Приложение Б

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

1. Под симметрией молекул (и кристаллов) обычно понимается способность молекулы как геометрического тела переходить саму в себя под действием операций симметрии. Ценность этого свойства и практическая полезность состоит в том, что оно обязывает формулировать все физические законы по отношению к симметричным объектам таким образом, чтобы они оказывались инвариантными к применению элементов симметрии.

Различают пять основных операций симметрии:

- тождественность (единичная операция);
- собственный поворот порядка n (вращение на угол $2\pi/n$ вокруг оси вращения);
- отражение в плоскости;
- инверсия в центре симметрии (отражение в точке);
- несобственный поворот (вращение на угол $2\pi/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной к оси вращения).

Первые две операции относятся к операциям первого рода, а последующие три – к операциям второго рода. Операции первого рода поворачивают симметричный объект как целое и физически осуществимы. Операции второго рода включают отражение в плоскости; изображение объекта при отражении является мнимым, а сами операции физически неосуществимыми.

Оси вращения обозначаются символом C_n . Порядок оси вращения определяется числом n – чем выше n , тем выше порядок. При наличии у молекулы нескольких осей вращения главной осью считается ось высшего порядка. В линейных молекулах ось вращения, проходящая через все атомы, является осью бесконечного порядка C_∞ . В нелинейных молекулах наиболее часто встречаются оси 2, 3, 4 и 6-го порядков, очень редко – оси 5-го порядка. В кристаллах оси 5-го порядка отсутствуют.

Если имеется ось вращения второго порядка C_2 , то применение этой операции дважды приводит объект в первоначальное состояние, и операция C_2 является единственной. В случае оси C_3

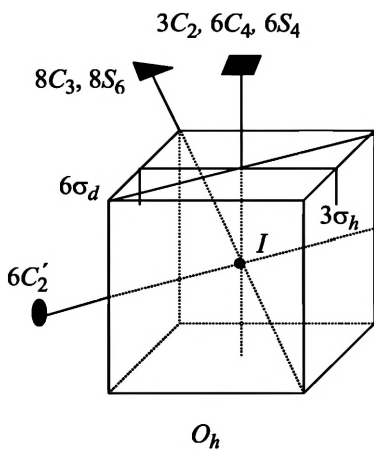
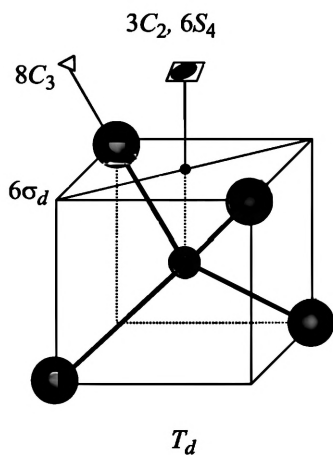
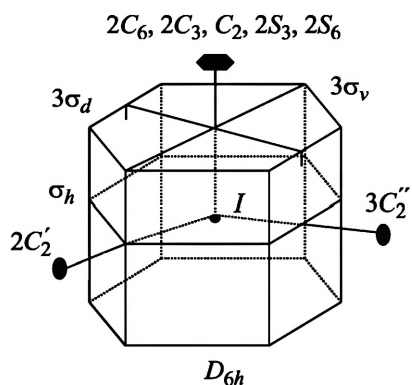
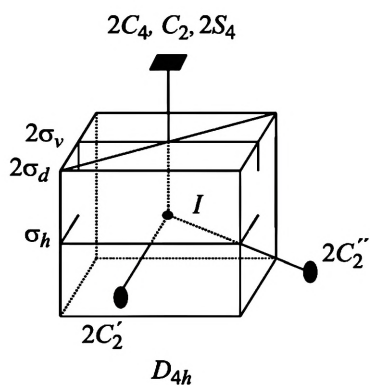
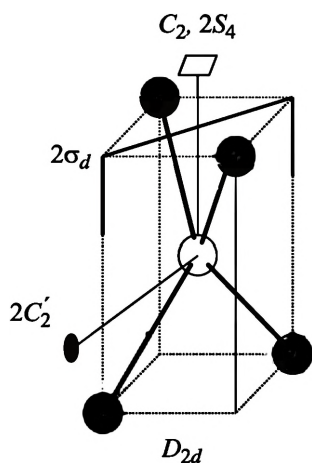
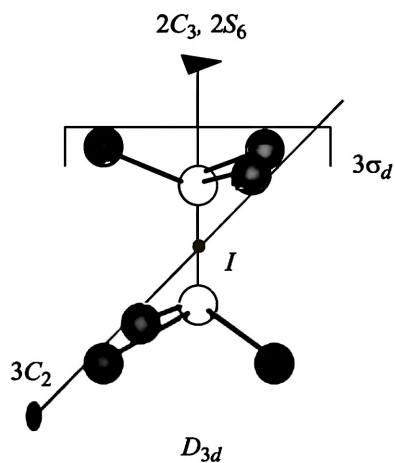


Рис. Б1. Элементы симметрии точечных групп

молекула переходит в исходное состояние только при трехкратном применении. Поэтому различают операции C_3 и C_3^2 . Во многих случаях они идентичны и их объединяют, записывая как $2C_3$. Однако в некоторых группах характеры матриц поворота, соответствующие данной операции, являются комплексными числами и характер C_3 отличается от характера C_3^2 . По этой причине в таблице характеров они записываются как самостоятельные элементы симметрии. То же относится и к осям четвертого и шестого порядков, собственным и несобственным.

Плоскости отражения обозначаются символом σ . Обычно к нему добавляется подстрочный индекс h , v или d , обозначающий горизонтальную, вертикальную и диагональную плоскости соответственно. Главная ось вращения перпендикулярна σ_h и совмещается с σ_v и σ_d .

Операция инверсии обозначается символом I , а зеркально-поворотные оси – S_n .

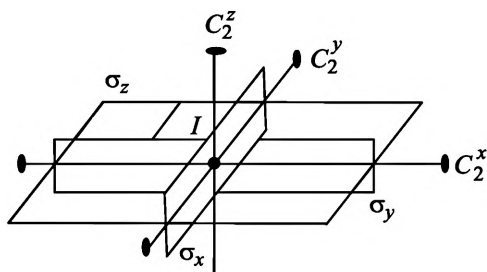
На рис. Б1 приведены элементы симметрии основных точечных групп.

2. Последовательное применение двух операций симметрии, характеризующих определенную группу симметрии, приводит к появлению третьей операции из той же группы. Иными словами, операции симметрии в рамках какой-то группы должны подчиняться правилам умножения. Отсюда следует, что число и взаимное расположение элементов симметрии группы не может быть любым, поскольку каждая операция связана с другими правилами умножения.

В качестве примера рассмотрим операции симметрии группы D_{2h} (рис. Б2).

Поставим в левом верхнем углу параллелограмма, условно изображающем фигуру симметрии D_{2h} , точку (рис. Б3). При операции «тождественность» точка не изменит своего положения. Операция C_2^z перенесет ее в правый нижний угол, а операция C_2^y – в правый верхний угол и т.д.

Рис. Б2. Элементы симметрии группы D_{2h}



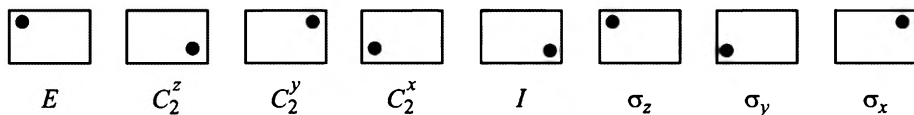


Рис. Б3. Действия операций симметрии группы D_{2h} на положение точки в параллелограмме

Таблица Б1

Таблица умножения элементов симметрии группы D_{2h}

| D_{2h} | E | C_2^z | C_2^y | C_2^x | I | σ_z | σ_y | σ_x |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| E | E | C_2^z | C_2^y | C_2^x | I | σ_z | σ_y | σ_x |
| C_2^z | C_2^z | E | σ_x | σ_y | σ_z | C_2^z | C_2^y | C_2^x |
| C_2^y | C_2^y | σ_y | E | I | C_2^y | C_2^x | C_2^z | σ_z |
| C_2^x | C_2^x | σ_x | I | E | C_2^x | σ_x | σ_z | C_2^z |
| I | I | σ_z | σ_y | σ_x | E | C_2^z | C_2^y | C_2^x |
| σ_z | σ_z | I | σ_x | σ_y | C_2^z | E | C_2^y | C_2^x |
| σ_y | σ_y | σ_x | I | σ_z | C_2^y | C_2^x | E | C_2^z |
| σ_x | σ_x | σ_y | σ_z | I | C_2^x | C_2^z | C_2^y | E |

Теперь, применив к каждой фигуре снова операции симметрии в той же последовательности, мы будем знать, чему эквивалентно применение последовательно двух операций симметрии, и составим таблицу умножения, в первой строке которой приведена первая операция симметрии, а в первом столбце – вторая операция (табл. Б1).

3. Для точечных групп симметрии в спектроскопии обычно используются обозначения Шенфлиса, а в кристаллографии – международные символы (табл. Б2).

Простейшая точечная группа – триклинная – не содержит поворотных осей. В моноклинной и орторомбической системах появляются поворотные оси второго порядка и плоскости отражения. Появление одной оси третьего порядка означает переход к тригональным системам, а оси четвертого порядка – к тетрагональным. Наличие оси шестого порядка характерно для гексагональных систем, а присутствие четырех объемных (диагональных) осей третьего порядка приводит к образованию кубической сингонии, наиболее симметричной и распространенной среди молекул.

4. Молекулы, не имеющие плоскости симметрии, нельзя совместить с их зеркальным изображением, как нельзя совместить

**Обозначения точечных групп симметрии
(International Tables for Crystallography)**

| Система | Обозначения Шёнфлиса | Краткий международный символ | Полный международный символ |
|----------------|--|--|--|
| Триклинная | C_1 $C_1(S_2)$ | 1 $\bar{1}$ | 1 $\bar{1}$ |
| Моноклинная | C_2 $C_2(C_{1h})$ C_{2h} | 2 m $2/m$ | 2 m $2/m$ |
| Ромбическая | $D_2(V)$ C_{2v} $D_{2h}(V_h)$ | 222 $mm2$ mmm | 222 $mm2$ $2/m\ 2/m\ 2/m$ |
| Тетрагональная | C_4 S_4 C_{4h} D_4 C_{4v} $D_{2d}(V_d)$ D_{4h} | 4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ или $\bar{4}m2$ $4/mmm$ | 4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ или $\bar{4}m2$ $4/m\ 2/m\ 2/m$ |
| Тригональная | C_3 $C_{3v}(S_6)$ D_3 C_{3v} D_{3d} | 3 $\bar{3}$ 32 или 321 или 312 $3m$ или $3m1$ или $31m$ $\bar{3}m$ или $\bar{3}m1$ или $\bar{3}1m$ | 3 $\bar{3}$ 32 или 321 или 312 $3m$ или $3m1$ или $31m$ $\bar{3}2/m$ или $\bar{3}2/m1$ или $\bar{3}12/m$ |
| Гексагональная | C_6 C_{3h} C_{6h} D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h} | 6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ или $\bar{6}2m$ $6/mmm$ | 6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ или $\bar{6}2m$ $6/m\ 2/m\ 2/m$ |
| Кубическая | T T_h O T_d O_h | 23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$ | 23 $2/m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $4/m\bar{3}2/m$ |

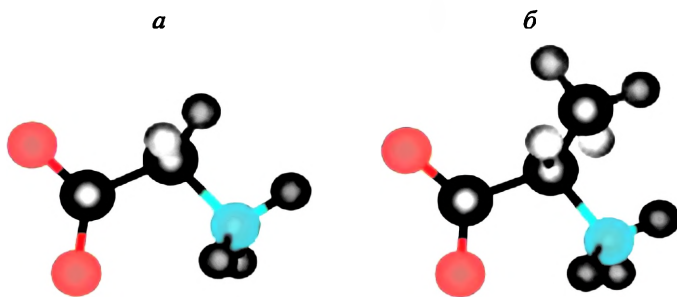


Рис. Б4. Молекулы глицина (а) и аланина (б). Плоскость рисунка является зеркальной плоскостью для глицина. В аланине нет плоскостей отражения и эта молекула хиральна

изображения правой и левой руки. Такие молекулы называются *хиральными*. На рис. Б4 приведены молекулы аминокислот глицина и аланина в их цвиттерионной форме (см. гл. 14). Молекула глицина обладает плоскостью симметрии, аланина (и всех остальных аминокислот) – нет. Первая относится к ахиральным, вторая – к хиральным. Наличие хиральности означает, что молекулярный кристалл, образуемый хиральными молекулами, является оптически-активным, т.е. вращает плоскость поляризации проходящего пучка света.

5. Как уже упоминалось в гл. 4, операции симметрии образуют группу в алгебраическом смысле. Порядком группы называется число всех элементов симметрии, образующих данную группу. В каждой группе есть несколько элементов симметрии, из которых можно получить все остальные по правилам умножения, т.е. последовательного применения. Такие элементы называются *образующими*. Ниже приводятся сведения о порядках точечных групп и образующих элементах (табл. Б3).

6. При составлении координат симметрии необходимо знать матрицы преобразований для всех элементов симметрии данной группы. Матрицы одномерных представлений совпадают с их характером и поэтому могут быть взяты из таблиц характеров (см. прил. Г). Матрицы же дву- и трехмерных представлений точечных групп приводятся в табл. Б4.

7. Для получения полного колебательного представления кристалла необходимо знать позиционную симметрию каждого атома или молекулярного иона. Поскольку группа позиционной симметрии является подгруппой пространственной группы кристалла,

Порядок точечных групп и их образующие элементы*Триклинная система*

| Группа | C_1 | C_i |
|---------------------|-------|-------|
| Порядок группы | 1 | 2 |
| Образующие элементы | | I |

Моноклинная система

| Группа | $C_{1h} \equiv C_s$ | C_2 | C_{2h} |
|---------------------|---------------------|-------|----------|
| Порядок группы | 2 | 2 | 4 |
| Образующие элементы | σ_h | C_2 | C_2, I |

Орторомбическая система

| Группа | C_{2v} | D_2 | D_{2h} |
|---------------------|-----------------|------------------|---------------------|
| Порядок группы | 4 | 4 | 8 |
| Образующие элементы | C_2, σ_v | C_2, C_2^\perp | C_2, C_2^\perp, I |

Тригональная система

| Группа | C_3 | $C_{3i} \equiv S_6$ | C_{3v} | D_3 | D_{3d} |
|---------------------|-------|---------------------|-----------------|------------------|---------------------|
| Порядок группы | 3 | 6 | 6 | 6 | 12 |
| Образующие элементы | C_3 | C_3, I | C_3, σ_v | C_3, C_2^\perp | C_3, C_2^\perp, I |

Тетрагональная система

| Группа | C_4 | S_4 | C_{4h} | D_4 | C_{4v} | D_{2d} | D_{4h} |
|---------------------|-------|-------|----------|------------------|-----------------|----------------------------|---------------------|
| Порядок группы | 4 | 4 | 8 | 8 | 8 | 8 | 16 |
| Образующие элементы | C_4 | S_4 | C_4 | C_4, C_2^\perp | C_4, σ_v | C_2, C_2^\perp, σ_d | C_4, C_2^\perp, I |

Гексагональная система

| Группа | C_6 | C_{3h} | C_{6h} | D_6 | C_{6v} | D_{3h} | D_{6h} |
|---------------------|-------|-----------------|----------|------------------|-----------------|----------------------------|---------------------|
| Порядок группы | 6 | 6 | 12 | 12 | 12 | 12 | 24 |
| Образующие элементы | C_6 | C_3, σ_h | C_6, I | C_6, C_2^\perp | C_6, σ_v | C_3, C_2^\perp, σ_h | C_6, C_2^\perp, I |

Кубическая система

| Группа | T | T_h | T_d | O | O_h |
|---------------------|------------|---------------|------------|------------|---------------|
| Порядок группы | 12 | 24 | 24 | 24 | 48 |
| Образующие элементы | C_2, C_3 | C_2, C_3, I | S_4, C_3 | C_4, C_3 | C_4, C_3, I |

Матрицы преобразований дважды- и трижды вырожденных представлений для образующих элементов симметрии

| C_3 | C_3 |
|-------|---|
| E | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ |

| $C_3 \equiv S_6$ | S_6 |
|------------------|---|
| E_g | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ |
| E_u | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ |

| C_{3v} | C_3 | σ_v |
|----------|---|---|
| D_3 | C_3 | C_2 |
| E | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| D_{3d} | C_3 | C_2 | I |
|----------|---|---|--|
| E_g | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_u | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| C_4 | C_4 |
|-------|---|
| S_4 | S_4 |
| E | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ |

| C_{4h} | C_4 | σ_h |
|----------|---|--|
| E_g | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| E_u | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |

| D_4 | C_4 | C'_2 |
|----------|---|---|
| C_{4v} | C_4 | σ_v |
| E | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| D_{2d} | S_4 | C'_2 | σ_d |
|----------|---|---|--|
| E | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ |

| D_{4h} | C_4 | C'_2 | σ_h |
|----------|---|---|--|
| E_g | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| E_u | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |

| C_6 | C_6 | $C_{\bar{3}h}$ | C_3 | σ_h |
|-------|---|----------------|---|--|
| E_1 | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | E' | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_2 | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | E'' | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| C_{6h} | C_6 | σ_h |
|----------|---|--|
| E_{1g} | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| E_{1u} | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_{2g} | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_{2u} | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| D_6 | C_6 | C'_2 | D_{3h} | C_3 | C_2 | σ_h |
|----------|---|---|----------|---|---|--|
| C_{6v} | C_6 | σ_v | | | | |
| E_1 | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | E' | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_2 | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | E'' | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| D_{6h} | C_6 | C'_2 | σ_h |
|----------|---|---|--|
| E_{1g} | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| E_{1u} | $\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_{2g} | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_{2u} | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| T | $C_3^{\lambda_1 z}$ | C_2^z |
|-----|---|---|
| E | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| F | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |

| T_d | $(C_4^z)^{-1}$ | $C_3^{\lambda_1 z}$ |
|-------|---|---|
| O | C_4^z | $C_3^{\lambda_1 z}$ |
| E | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ |
| F_1 | $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| F_2 | $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ |

| T_h | $C_3^{\lambda_1 z}$ | C_2^z | I |
|-------|---|---|--|
| E_g | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_u | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| F_g | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| F_u | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

| O_h | C_4^z | $C_3^{\lambda z}$ | I |
|----------|---|---|--|
| E_g | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| E_u | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| F_{1g} | $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| F_{1u} | $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| F_{2g} | $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| F_{2u} | $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ |

то позиционная симметрия не может быть любой. Возможные группы позиционной симметрии строго определены для каждой пространственной группы. Нижеследующая таблица (табл. Б5) как раз и показывает, какие группы позиционной симметрии входят в состав пространственной группы кристалла. Все сведения взяты из Международных кристаллографических таблиц (ИТС). По этой причине табл. Б5 окажется необходимой и полезной только в случае недоступности ИТС.

В каждой строке таблицы указаны пространственная группа кристалла в принятых международных обозначениях, соответствующая ей точечная группа в обозначении Шёнфлиса, возможные симметрии позиций атомов и молекулярных ионов в ячейке и их кратность. Зная состав соединения и пространственную группу кристалла, в некоторых случаях можно с помощью данной таблицы определить позиционную симметрию всех типов атомов или ионов в кристалле – т.е. получить сведения, необходимые и достаточные для определения полного колебательного представления. Каждая группа позиционной симметрии в строке сопровождается двумя цифрами: цифра перед обозначением позиционной симметрии означает число наборов атомов или ионов, могущих занимать данную позицию. Каждый из этих наборов состоит из эквивалентных элементов, а наборы между собой могут быть различными или одинаковыми по составу. Кратность позиции, т.е. число элементов в каждом наборе, указывается в скобках после символа симметрии. Как правило, при образовании кристалла используется только часть из возможных групп позиционной симметрии в ячейке, но если группа используется, то все позиции в кристалле с данной позиционной симметрией должны быть заняты. Кратность позиции приводится для примитивной ячейки (как и расчет числа колебаний). Поэтому при анализе необходимо иметь ввиду соотношение между примитивной и элементарной ячейками кристалла. Информация о том, сколько примитивных ячеек содержится в одной элементарной, заложена в обозначении пространственной группы (см. прил. А).

Рассмотрим порядок работы с таблицей на примере кристалла кремния (германия, алмаза), анализ колебаний которого был проведен в гл. 5. Группа симметрии кристалла $Fd\bar{3}m = O_h$ ⁷ (227). Известно, что элементарная ячейка содержит 8 атомов кремния (см. рис. 5.3). Символ F пространственной группы указывает, что элементарная ячейка состоит из четырех примитивных. Следовательно, в каждой примитивной ячейке содержится два атома кремния. Из всех возможных позиций группы $Fd\bar{3}m$ только позиция с симметрией T_d обладает кратностью 2. Следовательно, позиционная симметрия атомов Si в ячейке кристалла – T_d .

Не всегда, однако, удастся так просто решить вопрос о позиционной симметрии элементов в кристалле. Например, размещение атомов по позициям в кристалле граната требует знания их координат и обращения к ИТС.

Симметрия позиций для 230 пространственных групп кристаллов

| № п/п | Пространственная группа | | Группы позиционной симметрии |
|-------|-------------------------|------------|--|
| 1 | 2 | | 3 |
| 1 | $P1$ | C_1^1 | $C_1(1)$ |
| 2 | $P\bar{1}$ | C_1^1 | $8C_1(1), C_1(2)$ |
| 3 | $P2$ | C_2^1 | $4C_2(1), C_1(2)$ |
| 4 | $P2_1$ | C_2^2 | $C_1(2)$ |
| 5 | $B2 (C2)$ | C_2^3 | $2C_2(1), C_1(2)$ |
| 6 | Pm | C_s^1 | $2C_s(1), C_1(2)$ |
| 7 | $Pb (Pc)$ | C_s^2 | $C_1(2)$ |
| 8 | $Bm (Cm)$ | C_s^3 | $C_s(1), C_1(2)$ |
| 9 | $Bb (Cc)$ | C_s^4 | $C_1(2)$ |
| 10 | $P2/m$ | C_{2h}^1 | $8C_{2h}(1), 4C_2(2), 2C_s(2), C_1(4)$ |
| 11 | $P2_1/m$ | C_{2h}^2 | $4C_1(2), C_s(2), C_1(4)$ |
| 12 | $B2/m (C2/m)$ | C_{2h}^3 | $4C_{2h}(1), 2C_1(2), 2C_2(2), C_s(2), C_1(4)$ |
| 13 | $P2/b (P2/c)$ | C_{2h}^4 | $4C_1(2), 2C_2(2), C_1(4)$ |
| 14 | $P2_1/b (P2_1/c)$ | C_{2h}^5 | $4C_1(2), C_1(4)$ |
| 15 | $B2/b (C2/c)$ | C_{2h}^6 | $4C_1(2), C_2(2), C_1(4)$ |
| 16 | $P222$ | D_2^1 | $8D_2(1), 12C_2(2), C_1(4)$ |
| 17 | $P222_1$ | D_2^2 | $4C_2(2), C_1(4)$ |
| 18 | $P2_12_12$ | D_2^3 | $2C_2(2), C_1(4)$ |
| 19 | $P2_12_12_1$ | D_2^4 | $C_1(4)$ |
| 20 | $C222_1$ | D_2^5 | $2C_2(2), C_1(4)$ |
| 21 | $C222$ | D_2^6 | $4D_2(1), 7C_2(2), C_1(4)$ |
| 22 | $F222$ | D_2^7 | $4D_2(1), 6C_2(2), C_1(4)$ |
| 23 | $I222$ | D_2^8 | $4D_2(1), 6C_2(2), C_1(4)$ |
| 24 | $I2_12_12$ | D_2^9 | $3C_2(2), C_1(4)$ |
| 25 | $Pmm2$ | C_{2v}^1 | $4C_{2v}(1), 4C_s(2), C_1(4)$ |
| 26 | $Pmc2_1$ | C_{2v}^2 | $2C_s(2), C_1(4)$ |
| 27 | $Pcc2$ | C_{2v}^3 | $4C_2(2), C_1(4)$ |

| 1 | 2 | 3 |
|----|--------------------------|---|
| 28 | <i>Pma2</i> | C_{2v}^4 $2C_2(2), C_s(2), C_1(4)$ |
| 29 | <i>Pca2</i> ₁ | C_{2v}^5 $C_1(4)$ |
| 30 | <i>Pnc2</i> | C_{2v}^6 $2C_2(2), C_1(4)$ |
| 31 | <i>Pmn2</i> ₁ | C_{2v}^7 $C_s(2), C_1(4)$ |
| 32 | <i>Pba2</i> | C_{2v}^8 $2C_2(2), C_1(4)$ |
| 33 | <i>Pna2</i> ₁ | C_{2v}^9 $C_1(4)$ |
| 34 | <i>Pnn2</i> | C_{2v}^{10} $2C_2(2), C_1(4)$ |
| 35 | <i>Cmm2</i> | C_{2v}^{11} $2C_{2i}(1), C_2(2), 2C_s(2), C_1(4)$ |
| 36 | <i>Cmc2</i> ₁ | C_{2v}^{12} $C_s(2), C_1(4)$ |
| 37 | <i>Ccc2</i> | C_{2v}^{13} $3C_2(2), C_1(4)$ |
| 38 | <i>Amm2</i> | C_{2v}^{14} $2C_{2v}(1), 3C_s(2), C_1(4)$ |
| 39 | <i>Aem2</i> | C_{2v}^{15} $2C_2(2), C_s(2), C_1(4)$ |
| 40 | <i>Ama2</i> | C_{2v}^{16} $C_2(2), C_s(2), C_1(4)$ |
| 41 | <i>Aea2</i> | C_{2v}^{17} $C_2(2), C_1(4)$ |
| 42 | <i>Fmm2</i> | C_{2v}^{18} $C_{2i}(1), C_2(2), 2C_s(2), C_1(4)$ |
| 43 | <i>Fdd2</i> | C_{2v}^{19} $C_2(2), C_1(4)$ |
| 44 | <i>Imm2</i> | C_{2v}^{20} $2C_{2v}(1), 2C_s(2), C_1(4)$ |
| 45 | <i>Iba2</i> | C_{2v}^{21} $2C_2(2), C_1(4)$ |
| 46 | <i>Ima2</i> | C_{2v}^{22} $C_2(2), C_s(2), C_1(4)$ |
| 47 | <i>Pmmm</i> | D_{2h}^1 $8D_{2h}(1), 12C_{2v}(2), 6C_s(4), C_1(8)$ |
| 48 | <i>Pnnn</i> | D_{2h}^2 $4D_2(2), 2C_1(4), 6C_2(4), C_1(8)$ |
| 49 | <i>Pccm</i> | D_{2h}^3 $4C_{2h}(2), 4D_2(2), 8C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 50 | <i>Pban</i> | D_{2h}^4 $4D_2(2), 2C_1(4), 6C_2(4), C_1(8)$ |
| 51 | <i>Pmma</i> | D_{2h}^5 $4C_{2h}(2), 2C_{2v}(2), 2C_2(4), 3C_s(4), C_1(8)$ |
| 52 | <i>Pnna</i> | D_{2h}^6 $2C_1(4), 2C_2(4), C_1(8)$ |
| 53 | <i>Pmna</i> | D_{2h}^7 $4C_{2h}(2), 3C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 54 | <i>Pcca</i> | D_{2h}^8 $2C_1(4), 3C_2(4), C_1(8)$ |
| 55 | <i>Pbam</i> | D_{2h}^9 $4C_{2h}(2), 2C_2(4), 2C_s(4), C_1(8)$ |
| 56 | <i>Pccn</i> | D_{2h}^{10} $2C_1(4), 2C_2(4), C_1(8)$ |

| 1 | 2 | 3 |
|----|------------------------------|--|
| 57 | <i>Pbcm</i> | D_{2h}^{11} $2C_i(4), C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 58 | <i>Pnnm</i> | D_{2h}^{12} $4C_{2h}(2), 2C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 59 | <i>Pmmn</i> | D_{2h}^{13} $2C_{2v}(2), 2C_i(4), 2C_s(4), C_1(8)$ |
| 60 | <i>Pbcn</i> | D_{2h}^{14} $2C_i(4), C_2(4), C_1(8)$ |
| 61 | <i>Pbca</i> | D_{2h}^{15} $2C_i(4), C_1(8)$ |
| 62 | <i>Pnma</i> | D_{2h}^{16} $2C_i(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 63 | <i>Cmcm</i> | D_{2h}^{17} $2C_{2h}(2), C_{2v}(2), C_i(4), C_2(4), 2C_s(4), C_1(8)$ |
| 64 | <i>Cmce</i> | D_{2h}^{18} $2C_{2h}(2), C_i(4), 2C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 65 | <i>Cmmm</i> | D_{2h}^{19} $4D_{2h}(1), 2C_{2h}(2), 6C_{2v}(2), C_2(4), 4C_s(4), C_1(8)$ |
| 66 | <i>Cccm</i> | D_{2h}^{20} $2D_2(2), 4C_{2h}(2), 5C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 67 | <i>Cmme</i> | D_{2h}^{21} $2D_2(2), 4C_{2h}(2), C_{2v}(2), 5C_2(4), 2C_s(4), C_1(8)$ |
| 68 | <i>Ccce</i> | D_{2h}^{22} $2D_2(2), 2C_i(4), 4C_2(4), C_1(8)$ |
| 69 | <i>Fmmm</i> | D_{2h}^{23} $2D_{2h}(1), 3C_{2h}(2), D_2(2), 3C_{2v}(2), 3C_2(4), 3C_s(4), C_1(8)$ |
| 70 | <i>Fddd</i> | D_{2h}^{24} $2D_2(2), 2C_i(4), 3C_2(4), C_1(8)$ |
| 71 | <i>Immm</i> | D_{2h}^{25} $4D_{2h}(1), 6C_{2v}(2), C_i(4), 3C_s(4), C_1(8)$ |
| 72 | <i>Ibam</i> | D_{2h}^{26} $2D_2(2), 2C_{2h}(2), C_i(4), 4C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 73 | <i>Ibca</i> | D_{2h}^{27} $2C_i(4), 3C_2(4), C_1(8)$ |
| 74 | <i>Imma</i> | D_{2h}^{28} $4C_{2h}(2), C_{2v}(2), 2C_2(4), 2C_s(4), C_1(8)$ |
| 75 | <i>P4</i> | C_4^1 $2C_4(1), C_2(2), C_1(4)$ |
| 76 | <i>P4₁</i> | C_4^2 $C_1(4)$ |
| 77 | <i>P4₂</i> | C_4^3 $3C_2(2), C_1(4)$ |
| 78 | <i>P4₃</i> | C_4^4 $C_1(4)$ |
| 79 | <i>I4</i> | C_4^5 $C_4(1), C_2(2), C_1(4)$ |
| 80 | <i>I4₁</i> | C_4^6 $C_2(2), C_1(4)$ |
| 81 | <i>P$\bar{4}$</i> | S_4^1 $4S_4(1), 3C_2(2), C_1(4)$ |
| 82 | <i>I$\bar{4}$</i> | S_4^2 $4S_4(1), 2C_2(2), C_1(4)$ |
| 83 | <i>P4/m</i> | C_{4h}^1 $4C_{4h}(1), 2C_{2h}(2), 2C_4(2), C_2(4), 2C_s(4), C_1(8)$ |
| 84 | <i>P4₂/m</i> | C_{4h}^2 $4C_{2h}(2), 2S_4(2), 3C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 85 | <i>P4/n</i> | C_{4h}^3 $2S_4(2), C_4(2), 2C_i(4), C_2(4), C_1(8)$ |

| 1 | 2 | | 3 |
|-----|----------------|---------------|---|
| 86 | $P4_2/n$ | C_{4h}^4 | $2S_4(2), 2C_4(4), 2C_2(4), C_1(8)$ |
| 87 | $I4/m$ | C_{4h}^5 | $4C_{4h}(1), C_{2h}(2), S_4(2), C_4(2), C_2(4), C_2(4), C_2(4), C_1(8)$ |
| 88 | $I4_1/a$ | C_{4h}^6 | $2S_4(2), 2C_4(4), C_2(4), C_1(8)$ |
| 89 | $P422$ | D_4^1 | $4D_4(1), 2D_2(2), 2C_4(2), 7C_2(4), C_1(8)$ |
| 90 | $P42_12$ | D_4^2 | $2D_2(2), C_4(2), 3C_2(4), C_1(8)$ |
| 91 | $P4_122$ | D_4^3 | $3C_2(4), C_1(8)$ |
| 92 | $P4_12_12$ | D_4^4 | $C_2(4), C_1(8)$ |
| 93 | $P4_222$ | D_4^5 | $6D_2(2), 9C_2(4), C_1(8)$ |
| 94 | $P4_22_12$ | D_4^6 | $2D_2(2), 4C_2(4), C_1(8)$ |
| 95 | $P4_322$ | D_4^7 | $3C_2(4), C_1(8)$ |
| 96 | $P4_32_12$ | D_4^8 | $C_2(4), C_1(8)$ |
| 97 | $I422$ | D_4^9 | $2D_4(1), 2D_2(2), C_4(2), 5C_2(4), C_1(8)$ |
| 98 | $I4_122$ | D_4^{10} | $2D_2(2), 4C_2(4), C_1(8)$ |
| 99 | $P4mm$ | C_{4v}^1 | $2C_{4v}(1), C_{2v}(2), 3C_2(4), C_1(8)$ |
| 100 | $P4bm$ | C_{4v}^2 | $C_4(2), C_{2v}(2), C_2(4), C_1(8)$ |
| 101 | $P4_2cm$ | C_{4v}^3 | $2C_{2v}(2), C_2(4), C_2(4), C_1(8)$ |
| 102 | $P4_2nm$ | C_{4v}^4 | $C_{2v}(2), C_2(4), C_2(4), C_1(8)$ |
| 103 | $P4cc$ | C_{4v}^5 | $2C_4(2), C_2(4), C_1(8)$ |
| 104 | $P4nc$ | C_{4v}^6 | $C_4(2), C_2(4), C_1(8)$ |
| 105 | $P4_2mc$ | C_{4v}^7 | $3C_{2v}(2), 2C_2(4), C_1(8)$ |
| 106 | $P4_2bc$ | C_{4v}^8 | $2C_2(4), C_1(8)$ |
| 107 | $I4mm$ | C_{4v}^9 | $C_{4v}(1), C_{2v}(2), 2C_2(4), C_1(8)$ |
| 108 | $I4cm$ | C_{4v}^{10} | $C_4(2), C_{2v}(2), C_2(4), C_1(8)$ |
| 109 | $I4_1md$ | C_{4v}^{11} | $C_{2v}(2), C_2(4), C_1(8)$ |
| 110 | $I4_1cd$ | C_{4v}^{12} | $C_2(4), C_1(8)$ |
| 111 | $P\bar{4}2m$ | D_{2d}^1 | $4D_{2d}(1), 2D_2(2), 2C_{2v}(2), 5C_2(4), C_2(4), C_1(8)$ |
| 112 | $P\bar{4}2c$ | D_{2d}^2 | $4D_2(2), 2S_4(2), 7C_2(4), C_1(8)$ |
| 113 | $P\bar{4}2_1m$ | D_{2d}^3 | $2S_4(2), C_{2v}(2), C_2(4), C_2(4), C_1(8)$ |
| 114 | $P\bar{4}2_1c$ | D_{2d}^4 | $2S_4(2), 2C_2(4), C_1(8)$ |

| 1 | 2 | 3 |
|-----|--------------|--|
| 115 | $P\bar{4}m2$ | D_{2d}^5 $4D_{2d}(1), 3C_{2v}(2), 2C_2(4), 2C_s(4), C_1(8)$ |
| 116 | $P\bar{4}c2$ | D_{2d}^6 $2D_2(2), 2S_4(2), 5C_2(4), C_1(8)$ |
| 117 | $P\bar{4}b2$ | D_{2d}^7 $2S_4(2), 2D_2(2), 4C_2(4), C_1(8)$ |
| 118 | $P\bar{4}n2$ | D_{2d}^8 $2S_4(2), 2D_2(2), 4C_2(4), C_1(8)$ |
| 119 | $\bar{4}m2$ | D_{2d}^9 $4D_{2d}(1), 2C_{2v}(2), 2C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 120 | $\bar{4}c2$ | D_{2d}^{10} $D_2(2), 2S_4(2), D_2(2), 4C_2(4), C_1(8)$ |
| 121 | $\bar{4}2m$ | D_{2d}^{11} $2D_{2d}(1), D_2(2), S_4(2), C_{2v}(2), 3C_2(4), C_s(4), C_1(8)$ |
| 122 | $\bar{4}2d$ | D_{2d}^{12} $2S_4(2), 2C_2(4), C_1(8)$ |
| 123 | $P4/mmm$ | D_{4h}^1 $4D_{4h}(1), 2D_{2h}(2), 2C_{4v}(2), 7C_{2v}(4), 5C_s(8), C_1(16)$ |
| 124 | $P4/mcc$ | D_{4h}^2 $D_4(2), C_{4h}(2), D_4(2), C_{4h}(2), C_{2h}(4), D_2(4), 2C_4(4), 4C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 125 | $P4/nbm$ | D_{4h}^3 $2D_4(2), 2D_{2d}(2), 2C_{2h}(4), C_4(4), C_{2v}(4), 4C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 126 | $P4/nnc$ | D_{4h}^4 $2D_4(2), D_2(4), S_4(4), C_4(4), C_s(8), 4C_2(8), C_1(16)$ |
| 127 | $P4/mbm$ | D_{4h}^5 $2C_{4h}(2), 2D_{2h}(2), C_4(4), 3C_{2v}(4), 3C_s(8), C_1(16)$ |
| 128 | $P4/mnc$ | D_{4h}^6 $2C_{4h}(2), C_{2h}(4), D_2(4), C_4(4), 2C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 129 | $P4/nmm$ | D_{4h}^7 $2D_{2d}(2), C_{4v}(2), 2C_{2h}(4), C_{2v}(4), 2C_2(8), 2C_s(8), C_1(16)$ |
| 130 | $P4/ncc$ | D_{4h}^8 $D_2(4), S_4(4), C_4(4), C_s(8), 2C_2(8), C_1(16)$ |
| 131 | $P4_2/mmc$ | D_{4h}^9 $4D_{2h}(2), 2D_{2d}(2), 7C_{2v}(4), C_2(8), 3C_s(8), C_1(16)$ |
| 132 | $P4_2/mcm$ | D_{4h}^{10} $D_{2h}(2), D_{2d}(2), D_{2h}(2), D_{2d}(2), D_2(4), C_{2h}(4), 4C_{2v}(4), 3C_2(8), 2C_s(8), C_1(16)$ |
| 133 | $P4_2/nbc$ | D_{4h}^{11} $3D_2(4), S_4(4), C_s(8), 5C_2(8), C_1(16)$ |
| 134 | $P4_2/nnm$ | D_{4h}^{12} $2D_{2d}(2), 2D_2(4), 2C_{2h}(4), C_{2v}(4), 5C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 135 | $P4_2/mbc$ | D_{4h}^{13} $C_{2h}(4), S_4(4), C_{2h}(4), D_2(4), 3C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 136 | $P4_2/mnm$ | D_{4h}^{14} $2D_{2h}(2), C_{2h}(4), S_4(4), 3C_{2v}(4), C_2(8), 2C_s(8), C_1(16)$ |
| 137 | $P4_2/nmc$ | D_{4h}^{15} $2D_{2d}(2), 2C_{2v}(4), C_s(8), C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 138 | $P4_2/ncm$ | D_{4h}^{16} $D_2(4), S_4(4), 2C_{2h}(4), C_{2v}(4), 3C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 139 | $I4/nmm$ | D_{4h}^{17} $2D_{4h}(1), D_{2h}(2), D_{2d}(2), C_{4v}(2), C_{2h}(4), 4C_{2v}(4), C_2(8), 3C_s(8), C_1(16)$ |
| 140 | $I4/mcm$ | D_{4h}^{18} $D_4(2), D_{2d}(2), C_{4h}(2), D_{2h}(2), C_{2h}(4), C_4(4), 2C_{2v}(4), 2C_2(8), 2C_s(8), C_1(16)$ |

| 1 | 2 | 3 |
|-----|--------------------|---|
| 141 | $I4_1/amd$ | D_{4h}^{19} $2D_{2u}(2), 2C_{2h}(4), C_{2v}(4), 2C_2(8), C_s(8), C_1(16)$ |
| 142 | $I4_1/acd$ | D_{4h}^{20} $S_4(4), D_2(4), C_i(8), 3C_2(8), C_1(16)$ |
| 143 | $P3$ | C_3^1 $3C_3(1), C_1(3)$ |
| 144 | $P3_1$ | C_3^2 $C_1(3)$ |
| 145 | $P3_2$ | C_3^3 $C_1(3)$ |
| 146 | $R3$ | C_3^4 $C_3(1), C_1(3)$ |
| 147 | $\bar{P}\bar{3}$ | C_{3v}^1 $2C_3(1), 2C_3(2), 2C_3(3), C_1(6)$ |
| 148 | $\bar{R}\bar{3}$ | C_{3v}^2 $2C_3(1), C_3(2), 2C_3(3), C_1(6)$ |
| 149 | $P312$ | D_3^1 $6D_3(1), 3C_3(2), 2C_2(3), C_1(6)$ |
| 150 | $P321$ | D_3^2 $2D_3(1), 2C_3(2), 2C_2(3), C_1(6)$ |
| 151 | $P3_112$ | D_3^3 $2C_2(3), C_1(6)$ |
| 152 | $P3_121$ | D_3^4 $2C_2(3), C_1(6)$ |
| 153 | $P3_212$ | D_3^5 $2C_2(3), C_1(6)$ |
| 154 | $P3_221$ | D_3^6 $2C_2(3), C_1(6)$ |
| 155 | $R32$ | D_3^7 $2D_3(1), C_3(2), 2C_2(3), C_1(6)$ |
| 156 | $P3m1$ | C_{3v}^1 $3C_{3v}(1), C_s(3), C_1(6)$ |
| 157 | $P31m$ | C_{3v}^2 $C_{3i}(1), C_3(2), C_s(3), C_1(6)$ |
| 158 | $P3c1$ | C_{3v}^3 $3C_3(2), C_1(6)$ |
| 159 | $P31c$ | C_{3v}^4 $2C_3(2), C_1(6)$ |
| 160 | $R3m$ | C_{3v}^5 $C_{3i}(1), C_s(3), C_1(6)$ |
| 161 | $R3c$ | C_{3v}^6 $C_3(2), C_1(6)$ |
| 162 | $\bar{P}\bar{3}1m$ | D_{3d}^1 $2D_{3d}(1), 2D_3(2), C_{3v}(2), 2C_{2h}(3), C_3(4), 2C_2(6), C_s(6), C_1(12)$ |
| 163 | $\bar{P}\bar{3}1c$ | D_{3d}^2 $D_3(2), C_{3i}(2), 2D_3(2), 2C_3(4), C_i(6), C_2(6), C_1(12)$ |
| 164 | $\bar{P}\bar{3}m1$ | D_{3d}^3 $2D_{3d}(1), 2C_{3v}(2), 2C_{2h}(3), 2C_2(6), C_s(6), C_1(12)$ |
| 165 | $\bar{P}\bar{3}c1$ | D_{3d}^4 $D_3(2), C_{3i}(2), 2C_3(4), C_i(6), C_2(6), C_1(12)$ |
| 166 | $\bar{R}\bar{3}m$ | D_{3d}^5 $2D_{3d}(1), C_{3v}(2), 2C_{2h}(3), 2C_2(6), C_s(6), C_1(12)$ |
| 167 | $\bar{R}\bar{3}c$ | D_{3d}^6 $D_3(2), C_{3i}(2), C_3(4), C_i(6), C_2(6), C_1(12)$ |
| 168 | $P6$ | C_6^1 $C_6(1), C_3(2), C_2(3), C_1(6)$ |

| 1 | 2 | | 3 |
|-----|-------------------|------------|---|
| 169 | $P6_1$ | C_6^2 | $C_1(6)$ |
| 170 | $P6_3$ | C_6^3 | $C_1(6)$ |
| 171 | $P6_2$ | C_6^4 | $2C_2(3), C_1(6)$ |
| 172 | $P6_4$ | C_6^5 | $2C_2(3), C_1(6)$ |
| 173 | $P6_3$ | C_6^6 | $2C_3(2), C_1(6)$ |
| 174 | $\overline{P6}$ | C_{3h}^1 | $6C_{3h}(1), 3C_3(2), 2C_3(3), C_1(6)$ |
| 175 | $P6/m$ | C_{6h}^1 | $2C_{6h}(1), 2C_{3h}(2), C_6(2), 2C_{2h}(3), C_3(4), C_2(6), 2C_3(6), C_1(12)$ |
| 176 | $P6_3/m$ | C_{6h}^2 | $C_{3h}(2), C_{3i}(2), 2C_{3h}(2), 2C_3(4), C_i(6), C_s(6), C_1(12)$ |
| 177 | $P622$ | D_6^1 | $2D_6(1), 2D_3(2), C_6(2), 2D_2(3), C_3(4), 5C_2(6), C_1(12)$ |
| 178 | $P6_122$ | D_6^2 | $2C_2(6), C_1(12)$ |
| 179 | $P6_322$ | D_6^3 | $2C_2(6), C_1(12)$ |
| 180 | $P6_222$ | D_6^4 | $4D_2(3), 6C_2(6), C_1(12)$ |
| 181 | $P6_422$ | D_6^5 | $4D_2(3), 6C_2(6), C_1(12)$ |
| 182 | $P6_322$ | D_6^6 | $4D_3(2), 2C_3(4), 2C_2(6), C_1(12)$ |
| 183 | $P6mm$ | C_{6v}^1 | $C_{6v}(1), C_{3v}(2), C_{2v}(3), 2C_3(6), C_1(12)$ |
| 184 | $P6cc$ | C_{6v}^2 | $C_6(2), C_3(4), C_2(6), C_1(12)$ |
| 185 | $P6_3cm$ | C_{6v}^3 | $C_{3v}(2), C_3(4), C_s(6), C_1(12)$ |
| 186 | $P6_3mc$ | C_{6v}^4 | $2C_{3v}(2), C_s(6), C_1(12)$ |
| 187 | $\overline{P6}m2$ | D_{3h}^1 | $6D_{3h}(1), 3C_{3v}(2), 2C_{2v}(3), 3C_3(6), C_1(12)$ |
| 188 | $\overline{P6}c2$ | D_{3h}^2 | $D_3(2), C_{3h}(2), D_3(2), C_{3h}(2), D_3(2), C_{3h}(2), 3C_3(4), C_2(6), C_s(6), C_1(12)$ |
| 189 | $\overline{P6}2m$ | D_{3h}^3 | $2D_{3h}(1), 2C_{3h}(2), C_{3v}(2), 2C_{2v}(3), C_3(4), 3C_3(6), C_1(12)$ |
| 190 | $\overline{P6}2c$ | D_{3h}^4 | $D_3(2), 3C_{3h}(2), 2C_3(4), C_2(6), C_s(6), C_1(12)$ |
| 191 | $P6/mmm$ | D_{6h}^1 | $2D_{6h}(1), 2D_{3h}(2), C_{6v}(2), 2D_{2h}(3), C_{3v}(4), 5C_{2v}(6), 4C_s(12), C_1(24)$ |
| 192 | $P6/mcc$ | D_{6h}^2 | $D_6(2), C_{6h}(2), D_3(4), C_{3h}(4), C_6(4), D_2(6), C_{2h}(6), C_3(8), 3C_2(12), C_s(12), C_1(24)$ |
| 193 | $P6_3/mcm$ | D_{6h}^3 | $D_{3h}(2), D_{3i}(2), C_{3h}(4), D_3(4), C_6(4), C_{2h}(6), C_{2v}(6), C_3(8), C_2(12), 2C_s(12), C_1(24)$ |

| 1 | 2 | 3 |
|-----|--------------|--|
| 194 | $P6_3/mmc$ | D_{6h}^4 $D_{3d}(2), 3D_{3h}(2), 2C_{3v}(4), C_{2h}(6), C_{2v}(6), C_2(12), 2C_s(12), C_1(24)$ |
| 195 | $P23$ | T^1 $2T(1), 2D_2(3), C_3(4), 4C_2(6), C_1(12)$ |
| 196 | $F23$ | T^2 $4T(1), C_3(4), 2C_2(6), C_1(12)$ |
| 197 | $I23$ | T^3 $T(1), D_2(3), C_3(4), 2C_2(6), C_1(12)$ |
| 198 | $P2_13$ | T^4 $C_3(4), C_1(12)$ |
| 199 | $I2_13$ | T^5 $C_3(4), C_2(6), C_1(12)$ |
| 200 | $Pm\bar{3}$ | T_h^1 $2T_h(1), 2D_{2h}(3), 4C_{2v}(6), C_3(8), 2C_s(12), C_1(24)$ |
| 201 | $Pn\bar{3}$ | T_h^2 $T(2), 2C_{3v}(4), D_2(6), C_3(8), 2C_2(12), C_1(24)$ |
| 202 | $Fm\bar{3}$ | T_h^3 $2T_h(1), T(2), C_{2h}(6), C_{2v}(6), C_3(8), C_2(12), C_s(12), C_1(24)$ |
| 203 | $Fd\bar{3}$ | T_h^4 $2T(2), 2C_{3v}(4), C_3(8), C_2(12), C_1(24)$ |
| 204 | $Im\bar{3}$ | T_h^5 $T_h(1), D_{2h}(3), C_{3v}(4), 2C_{2v}(6), C_3(8), C_s(12), C_1(24)$ |
| 205 | $Pa\bar{3}$ | T_h^6 $2C_{3v}(4), C_3(8), C_1(24)$ |
| 206 | $Ia\bar{3}$ | T_h^7 $2C_{3v}(4), C_3(8), C_2(12), C_1(24)$ |
| 207 | $P432$ | O^1 $2O(1), 2D_4(3), 3C_4(6), C_3(8), 3C_2(12), C_1(24)$ |
| 208 | $P4_232$ | O^2 $T(2), 2D_3(4), 3D_2(6), C_3(8), 5C_2(12), C_1(24)$ |
| 209 | $F432$ | O^3 $2O(1), T(2), D_2(6), C_4(6), C_3(8), 3C_2(12), C_1(24)$ |
| 210 | $F4_132$ | O^4 $2T(2), 2D_3(4), C_3(8), 2C_2(12), C_1(24)$ |
| 211 | $I432$ | O^5 $O(1), D_4(3), D_3(4), D_2(6), C_4(6), C_3(8), 3C_2(12), C_1(24)$ |
| 212 | $P4_332$ | O^6 $2D_3(4), C_3(8), C_2(12), C_1(24)$ |
| 213 | $P4_132$ | O^7 $2D_3(4), C_3(8), C_2(12), C_1(24)$ |
| 214 | $I4_132$ | O^8 $2D_3(4), 2D_2(6), C_3(8), 3C_2(12), C_1(24)$ |
| 215 | $P\bar{4}3m$ | T_d^1 $2T_d(1), 2D_{2d}(3), C_{3v}(4), 2C_{2v}(6), C_2(12), C_s(12), C_1(24)$ |
| 216 | $F\bar{4}3m$ | T_d^2 $4T_d(1), C_{3v}(4), 2C_{2v}(6), C_s(12), C_1(24)$ |
| 217 | $I\bar{4}3m$ | T_d^3 $T_d(1), D_{2d}(3), C_{3v}(4), S_4(6), C_{2v}(6), C_2(12), C_s(12), C_1(24)$ |
| 218 | $P\bar{4}3n$ | T_d^4 $T(2), D_2(6), 2S_4(6), C_3(8), 3C_2(12), C_1(24)$ |
| 219 | $F\bar{4}3c$ | T_d^5 $2T(2), 2S_4(6), C_3(8), 2C_2(12), C_1(24)$ |
| 220 | $I\bar{4}3d$ | T_d^6 $2S_4(6), C_3(8), C_2(12), C_1(24)$ |

| 1 | 2 | | 3 |
|-----|--------------|------------|--|
| 221 | $Pm\bar{3}m$ | O_h^1 | $2O_h(1), 2D_{4h}(3), 2C_{4v}(6), C_{3v}(8), 3C_{2v}(12), 3C_s(24), C_1(48)$ |
| 222 | $Pn\bar{3}n$ | O_h^2 | $O(2), D_4(6), C_{3v}(8), S_4(12), C_4(12), C_3(16), 2C_2(24), C_1(48)$ |
| 223 | $Pm\bar{3}n$ | O_h^3 | $T_h(2), D_{2h}(6), 2D_{2d}(6), D_3(8), 3C_{2v}(12), C_3(16), C_2(24), C_s(24), C_1(48)$ |
| 224 | $Pn\bar{3}m$ | O_h^4 | $T_d(2), 2D_{3d}(4), D_{2d}(6), C_{3v}(8), D_2(12), C_{2v}(12), 3C_2(24), C_s(24), C_1(48)$ |
| 225 | $Fm\bar{3}m$ | O_h^5 | $2O_h(1), T_d(2), D_{2d}(6), C_{4v}(6), C_{3v}(8), 3C_{2v}(12), 2C_s(24), C_1(48)$ |
| 226 | $Fm\bar{3}c$ | O_h^6 | $O(2), T_h(2), D_{2d}(6), C_{4h}(6), C_{2v}(12), C_4(12), C_3(16), C_2(24), C_s(24), C_1(48)$ |
| 227 | $Fd\bar{3}m$ | O_h^7 | $2T_d(2), 2D_{3d}(4), C_{3v}(8), C_{2v}(12), C_s(24), C_2(24), C_1(48)$ |
| 228 | $Fd\bar{3}c$ | O_h^8 | $T(4), D_3(8), C_{3v}(8), S_4(12), C_3(16), 2C_2(24), C_1(48)$ |
| 229 | $Im\bar{3}m$ | O_h^9 | $O_h(1), D_{4h}(3), D_{3d}(4), D_{2d}(6), C_{4v}(6), C_{3v}(8), 2C_{2v}(12), C_2(24), 2C_s(24), C_1(48)$ |
| 230 | $Ia\bar{3}d$ | O_h^{10} | $C_{3v}(8), D_3(8), D_2(12), S_4(12), C_3(16), 2C_2(24), C_1(48)$ |

Приложение В

ПОСТРОЕНИЕ КООРДИНАТ СИММЕТРИИ

Координаты симметрии строятся только в группе эквивалентных колебательных координат, переходящих друг в друга под действием операций симметрии. Порядок составления координат симметрии довольно прост и состоит в следующем. Пронумеруем колебательные координаты и выберем одну из них, например, d_1 , в качестве производящей. Затем найдем, в какие координаты переходит d_1 при последовательном применении операций симметрии. Чтобы теперь составить координату симметрии для каждого неприводимого представления, необходимо учесть, с каким знаком и численным значением преобразуется d_1 в данном неприводимом представлении, т.е. умножить результат преобразования d_1 на элемент соответствующей матрицы преобразования. Таким образом, выражение для координаты симметрии $S^{(i)}$ для i -го неприводимого представления имеет вид:

$$S^{(i)} = \frac{1}{N} \sum_R \chi^{(i)}(R) R d_1, \quad (\text{B1})$$

где $R d_1$ – запись координаты, в которую преобразуется производящая под действием операции симметрии R , $\chi^{(i)}(R)$ – матрица преобразования i -го представления, N – нормирующий множитель (корень квадратный из суммы квадратов амплитуд координат в окончательном выражении).

В качестве примера составим координаты симметрии для валентных колебаний связей АВ в плоскости квадратной молекулы АВ₄ (см. рис. 4.5). Обозначения колебательных координат и элементы симметрии группы D_{4h} приведены на рис. В1. (На рисунке приводится более детальное обозначение элементов симметрии, чем это сделано выше на рис. В1, поскольку результат преобразования d_1 оказывается различным в случае применения элементов симметрии, принадлежащих одному и тому же классу, например, C_2^A или C_2^1 , поэтому эти операции должны рассматриваться как независимые.)

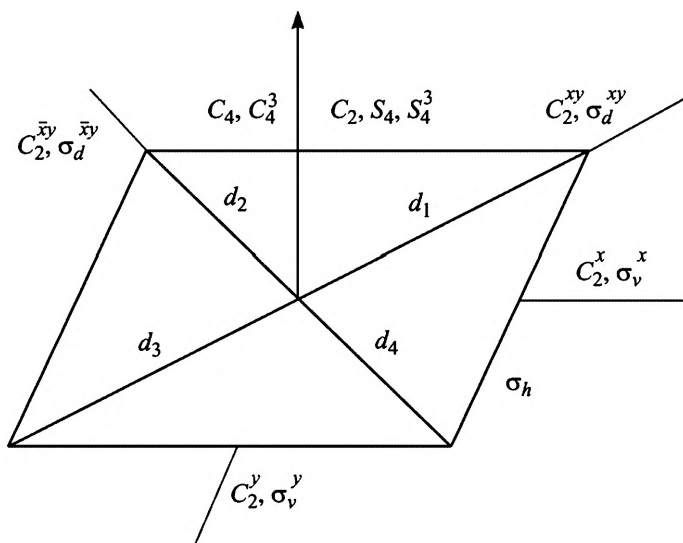


Рис. В1. Обозначения колебательных координат молекулы AB_4 и элементы симметрии группы D_{4h}

Для составления координат симметрии необходимо знать полный вид матриц преобразования всех неприводимых представлений и для всех элементов симметрии. Матрицы одномерных представлений совпадают с их характерами и поэтому могут быть заимствованы из таблицы характеров группы D_{4h} (см. прил. Г). Матрицы преобразований дважды вырожденных представлений приведены выше (см. табл. В4), но только для производящих элементов симметрии группы, а для всех остальных они получаются с помощью операций умножения (табл. В1).

Результат преобразования производящей координаты d_1 под действием операции симметрии R приведен во второй строке табл. В2 (повороты производятся против часовой стрелки). Эта строка является общей для всех неприводимых представлений, поскольку лишь показывает, в какую координату переходит d_1 безотносительно к конкретному неприводимому представлению. Характеристика же индивидуального неприводимого представления заложена в последующих строках, где представлены знак и численный коэффициент, на который умножается преобразованная координата в данном неприводимом представлении. Для двумерных представлений последовательно используется каждая из компонент матриц преобразования, приведенных в табл. В1.

Матрицы преобразования представлений E_g и E_u группы D_{4h}

| R | E_g | E_u | R | E_g | E_u |
|---------------------------------------|--|--|-----------------------|---------------------------------|--|
| E | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | I | $\sigma_h \cdot C_2$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| C_4 | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | S_4 | $\sigma_h \cdot C_4$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $C_2 = C_4 \cdot C_4$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | S_4^3 | $\sigma_h \cdot C_4^3$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $C_4^3 = C_4 \cdot C_2$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | σ_h | — | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| C_2^x | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | σ_v^x | $\sigma_h \cdot C_2^x$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |
| $C_2^{y'} = C_2 \cdot C_2^x$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $\sigma_v^{y'}$ | $\sigma_h \cdot C_2^{y'}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ |
| $C_2^{xy} = C_4^3 \cdot C_2^{y'}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ | σ_d^{xy} | $\sigma_h \cdot C_2^{xy}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ |
| $C_2^{\bar{xy}} = C_2 \cdot C_2^{xy}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\sigma_d^{\bar{xy}}$ | $\sigma_h \cdot C_2^{\bar{xy}}$ | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ |

Наконец, суммируя согласно выражению (В1) данные, представленные в каждой строке табл. В2, находим координаты симметрии:

$$S^{(A_{1g})} = 2(d_1 + d_2 + d_3 + d_4)$$

$$S^{(A_{2g})} = 0$$

$$S^{(B_{1g})} = 0$$

$$S^{(B_{2g})} = 2(d_1 - d_2 + d_3 - d_4)$$

$$S^{(E_g^{(11)})} = 0$$

$$S^{(E_g^{(12)})} = 0$$

$$S^{(E_g^{(21)})} = 0$$

$$S^{(E_g^{(22)})} = 0$$

$$S^{(A_{1u})} = 0$$

**Преобразование производящей координаты d_1
при операциях симметрии**

| D_{4h} | E | C_4 | C_4^3 | C_2 | C_2^x | C_2^y | C_2^z | C_2^{xy} | C_2^{yz} | I | S_4 | S_4^3 | σ_h | σ_v^x | σ_v^y | σ_d^{xy} | σ_d^{yz} |
|---------------|-------|-------|---------|-------|---------|---------|---------|------------|------------|-------|-------|---------|------------|--------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Rd_1 | d_1 | d_2 | d_4 | d_3 | d_4 | d_2 | d_1 | d_3 | d_3 | d_2 | d_4 | d_1 | d_3 | d_2 | d_1 | d_3 | d_3 |
| A_{1g} | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| A_{2g} | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| B_{1g} | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 |
| B_{2g} | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 |
| $E_g^{(1,1)}$ | +1 | 0 | 0 | -1 | +1 | -1 | 0 | 0 | +1 | 0 | 0 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 |
| $E_g^{(1,2)}$ | 0 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | +1 | -1 | 0 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | +1 |
| $E_g^{(2,1)}$ | 0 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | +1 | -1 | 0 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | +1 |
| $E_g^{(2,2)}$ | +1 | 0 | 0 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | +1 | 0 | 0 | -1 | +1 | -1 | -1 | 0 | 0 |
| A_{1u} | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| A_{2u} | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 |
| B_{1u} | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 |
| B_{2u} | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 |
| $E_u^{(1,1)}$ | +1 | 0 | 0 | -1 | +1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | +1 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 |
| $E_u^{(1,2)}$ | 0 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | +1 | -1 | 0 | -1 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 | +1 | -1 |
| $E_u^{(2,1)}$ | 0 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | +1 | -1 | 0 | +1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | +1 | -1 |
| $E_u^{(2,2)}$ | +1 | 0 | 0 | -1 | -1 | +1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | +1 | -1 | +1 | +1 | 0 | 0 |

$$S^{(A_{2u})} = 0$$

$$S^{(B_{1u})} = 0$$

$$S^{(B_{2u})} = 0$$

$$S^{(E_u^{(1,1)})} = d_1 - d_2 - d_3 + d_4$$

$$S^{(E_u^{(1,2)})} = d_1 - d_2 - d_3 + d_4$$

$$S^{(E_u^{(2,1)})} = d_1 + d_2 - d_3 - d_4$$

$$S^{(E_u^{(2,2)})} = d_1 + d_2 - d_3 - d_4$$

Координаты симметрии, относящиеся к представлению E_u , оказываются попарно тождественными, т.е. любая из компонент строк матриц преобразования, например, компонента (1,1) или (1,2), может быть использована при построении координаты симметрии. Именно этот результат приведен в гл. 4 (выражение (4.2) и рис. 4.5).

Приложение Г

ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ

1. Характеры неприводимых представлений 32 конечных кристаллографических групп

Обозначения элементов симметрии приведены в прил. Б. Для обозначения представлений привлечены символы, наиболее часто используемые в колебательной спектроскопии: A и B – одномерные представления, симметричные (A), или антисимметричные (B) относительно главной оси вращения, E – двумерные, F – трехмерные. Индексы 1 и 2 у представлений означают симметрию или антисимметрию относительно отражения σ_v в группах C_{nv} , или оси вращения второго порядка в группах D_n . Индексы g (*gerade* – четный) или u (*ungerade* – нечетный) означают симметрию или антисимметрию относительно центра инверсии, а штрих и два штриха – по отношению к плоскости симметрии σ . Вся эта информация заложена в самих таблицах. Например, все представления g -типа имеют положительный характер для операции инверсии, а u -типа – отрицательный. В последнем столбце каждой таблицы показано, к каким неприводимым представлениям относятся трансляции (T) и повороты (R) в данной группе симметрии.

Таблицы характеров обладают свойствами, наиболее простые из которых перечислены ниже:

1) таблица характеров всегда «квадратная», т.е. число неприводимых представлений (строк таблицы) равно числу классов симметрии (столбцов таблицы);

2) сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы (полному числу элементов симметрии);

3) в каждой группе имеется одно полносимметричное представление, в котором характеры равны +1 для всех элементов симметрии;

4) для любого неприводимого представления (строки таблицы), кроме полносимметричного, сумма характеров равна нулю (сумма берется по всем элементам группы, т.е. характер умножается на число элементов симметрии в классе);

5) сумма квадратов характеров для всех неприводимых представлений какого-либо класса симметрии (столбца таблицы) равняется порядку группы, деленному на число элементов симметрии в данном классе.

Эти правила можно использовать как для построения таблиц характеров, так и для проверки их правильности.

Триклинная система

| C_1 | E | |
|-------|-----|--------|
| A | 1 | $T; R$ |

| C_1 | E | I | |
|-------|-----|-----|-----|
| A_g | 1 | 1 | R |
| A_u | 1 | -1 | T |

Моноклинная система

| $C_{1h} \equiv C_s$ | E | σ_h | |
|---------------------|-----|------------|-----------------|
| A' | 1 | 1 | T_z, T_y, R_z |
| A'' | 1 | -1 | $T_x; R_x, R_y$ |

| C_2 | E | C_2 | |
|-------|-----|-------|----------------------|
| A | 1 | 1 | $T_z; R_z$ |
| B | 1 | -1 | $T_x, T_y; R_x, R_y$ |

| C_{2h} | E | C_2 | I | σ_h | |
|----------|-----|-------|-----|------------|------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| B_g | 1 | -1 | 1 | -1 | R_x, R_y |
| A_u | 1 | 1 | -1 | -1 | T_z |
| B_u | 1 | -1 | -1 | 1 | T_x, T_y |

Орторомбическая система

| C_{2v} | E | C_2 | σ_v | σ_v | |
|----------|-----|-------|------------|------------|------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T_z |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | $T_x; R_y$ |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | $T_y; R_x$ |

| $D_2 = I'$ | E | C_2^z | C_2^1 | C_2^2 | |
|------------|-----|---------|---------|---------|------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| B_1 | 1 | 1 | -1 | -1 | $T_z; R_z$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | $T_j; R_j$ |
| B_3 | 1 | -1 | -1 | 1 | $T_v; R_v$ |

| $D_{2h} = I'_h$ | E | C_2^z | C_2^1 | C_2^2 | I | σ_z | σ_1 | σ_2 | |
|-----------------|-----|---------|---------|---------|-----|------------|------------|------------|-------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| B_{1g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | R_z |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | R_j |
| B_{3g} | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | R_v |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| B_{1u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | T_z |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | T_j |
| B_{3u} | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | T_v |

Тригональная система ($\varepsilon = e^{2\pi i/3}$)

| C_3 | E | C_3 | C_3^2 | |
|--|--------------------------------------|--|--|--------------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | $T_z; R_z$ |
| $E \begin{cases} E(1) \\ E(2) \end{cases}$ | $\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$ | $(T_v, T_j); (R_v, R_j)$ |

| $C_{3v} = S_6$ | E | C_3 | C_3^2 | I | S_6^5 | S_6 | |
|--|--------------------------------------|--|--|--|--|--|--------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| $E_g \begin{cases} E_g(1) \\ E_g(2) \end{cases}$ | $\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$ | (R_v, R_j) |
| A_u | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | T_z |
| $E_u \begin{cases} E_u(1) \\ E_u(2) \end{cases}$ | $\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -1 \\ -1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -\varepsilon \\ -\varepsilon^* \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -\varepsilon^* \\ -\varepsilon \end{matrix}$ | (T_v, T_j) |

| C_{3v} | E | $2C_3$ | $3\sigma_v$ | |
|----------|-----|--------|-------------|--------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | T_z |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E | 2 | -1 | 0 | $(T_v, T_j); (R_v, R_j)$ |

| D_3 | E | $2C_3$ | $3C_2$ | |
|-------|-----|--------|--------|--|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | $T_z; R_z$ $(T_v, T_v); (R_v, R_v)$ |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 0 | |

| D_{3d} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | I | $2S_6$ | $3\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|--------|-----|--------|-------------|-----------------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z (R_v, R_v) |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | T_z (T_v, T_v) |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | |
| E_u | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | |

Тетрагональная система

| C_4 | E | C_4 | C_2 | C_4^3 | |
|--|-----|-------|-------|---------|--------------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | $T_z; R_z$ |
| B | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| $E \begin{cases} E(1) \\ E(2) \end{cases}$ | 1 | i | -1 | $-i$ | $(T_v, T_v); (R_v, R_v)$ |
| | 1 | $-i$ | -1 | i | |

| S_4 | E | S_4 | C_2 | S_4^3 | |
|--|-----|-------|-------|---------|--------------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z T_z |
| B | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| $E \begin{cases} E(1) \\ E(2) \end{cases}$ | 1 | i | -1 | $-i$ | $(T_v, T_v); (R_v, R_v)$ |
| | 1 | $-i$ | -1 | i | |

| C_{4h} | E | C_4 | C_2 | C_4^3 | I | S_4^3 | σ_h | S_4 | |
|--|-----|-------|-------|---------|-----|---------|------------|-------|--------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| B_g | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| $E_g \begin{cases} E_g(1) \\ E_g(2) \end{cases}$ | 1 | i | -1 | $-i$ | 1 | i | -1 | $-i$ | (R_v, R_v) |
| | 1 | $-i$ | -1 | i | 1 | $-i$ | -1 | i | |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | T_z |
| B_u | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| $E_u \begin{cases} E_u(1) \\ E_u(2) \end{cases}$ | 1 | i | -1 | $-i$ | -1 | $-i$ | 1 | i | (T_v, T_v) |
| | 1 | $-i$ | -1 | i | -1 | i | 1 | $-i$ | |

| D_4 | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | |
|-------|-----|--------|-------|---------|----------|--------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $T_z; R_z$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | $(T_v, T_i); (R_v, R_i)$ |

| C_{4v} | E | $2C_4$ | C_2 | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|-------|-------------|-------------|--------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T_z R_z |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | $(T_v, T_i); (R_v, R_i)$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | |

| $D_{2d} = V_d = S_{4d}$ | E | $2S_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2\sigma_d$ | |
|-------------------------|-----|--------|-------|---------|-------------|-----------------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | T_z $(T_v, T_i); (R_v, R_i)$ |
| E | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | |

| D_{4h} | E | $2C_4$ | C_2 | $2C_2'$ | $2C_2''$ | I | $2S_4$ | σ_h | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|-------|---------|----------|-----|--------|------------|-------------|-------------|--------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| E_g | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | (R_v, R_i) |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | T_z |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| E_u | 2 | 0 | -2 | 0 | 0 | -2 | 0 | 2 | 0 | 0 | (T_v, T_i) |

Гексагональная система ($\varepsilon = e^{2\pi i/3}$, $\omega = e^{2\pi i/6}$)

| C_6 | E | C_6 | C_3 | C_2 | C_3^2 | C_6^5 | | |
|-------|----------|-------|-------------|-------------|---------|-------------|-------------|----------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $T_z; R_z$ | |
| B | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | | |
| E_1 | $E_1(1)$ | 1 | ω | $-\omega^*$ | -1 | $-\omega$ | ω^* | $T_v, T_j; R_v, R_j$ |
| | $E_1(2)$ | 1 | ω^* | $-\omega$ | -1 | $-\omega^*$ | ω | |
| E_2 | $E_2(1)$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | |
| | $E_2(2)$ | 1 | $-\omega$ | $-\omega^*$ | 1 | $-\omega$ | $-\omega^*$ | |

| C_{6h} | E | C_3 | C_3^2 | σ_h | S_6 | S_6^5 | |
|----------|----------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------|
| A' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| E' | $E'(1)$ | 1 | ε | 1 | ε | ε^* | T_v, T_v |
| | $E'(2)$ | 1 | ε^* | 1 | ε^* | ε | |
| A'' | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | T_z |
| E'' | $E''(1)$ | 1 | ε | ε^* | -1 | $-\varepsilon$ | R_v, R_j |
| | $E''(2)$ | 1 | ε^* | ε | -1 | $-\varepsilon^*$ | |

| C_{6h} | E | C_6 | C_3 | C_2 | C_3^2 | C_6^5 | I | S_6^2 | S_6^5 | σ_h | S_6 | S_3 | |
|--|-----|-------------|-------------|-------|-------------|------------|-----|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| B_g | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| $E_{1g} \left\{ \begin{array}{l} E_{1g}(1) \\ E_{1g}(2) \end{array} \right.$ | 1 | ω | $-\omega^*$ | -1 | $-\omega$ | ω^* | 1 | ω | $-\omega^*$ | -1 | $-\omega$ | ω^* | R_x, R_y |
| $E_{2g} \left\{ \begin{array}{l} E_{2g}(1) \\ E_{2g}(2) \end{array} \right.$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | T_z |
| B_u | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| $E_{1u} \left\{ \begin{array}{l} E_{1u}(1) \\ E_{1u}(2) \end{array} \right.$ | 1 | ω | $-\omega^*$ | -1 | $-\omega$ | ω^* | -1 | $-\omega$ | ω^* | 1 | ω | $-\omega^*$ | T_x, T_y |
| $E_{2u} \left\{ \begin{array}{l} E_{2u}(1) \\ E_{2u}(2) \end{array} \right.$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | 1 | $-\omega^*$ | $-\omega$ | -1 | ω^* | ω | -1 | ω^* | ω | |

| D_6 | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3C_2'$ | $3C_2''$ | |
|-------|-----|--------|--------|-------|---------|----------|----------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $T_z; R_z$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | $T_v, T_j; R_v, R_j$ |
| E_1 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | |
| E_2 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | |

| C_{6v} | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3\sigma_v$ | $3\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|--------|-------|-------------|-------------|----------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T_z R_z |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | $T_x, T_y; R_x, R_y$ |
| B_2 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | |
| E_1 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | |
| E_2 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | |

| D_{3h} | E | $2C_3$ | $3C_2$ | σ_h | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | |
|----------|-----|--------|--------|------------|--------|-------------|---------------------|
| A'_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z T_x, T_y |
| A'_2 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | |
| E' | 2 | -1 | 0 | 2 | -1 | 0 | |
| A''_1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | T_z R_x, R_y |
| A''_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | |
| E'' | 2 | -1 | 0 | -2 | 1 | 0 | |

| D_{6h} | E | $2C_6$ | $2C_3$ | C_2 | $3C'_2$ | $3C''_2$ | I | $2S_3$ | $2S_6$ | σ_h | $3\sigma_d$ | $3\sigma_v$ | |
|----------|-----|--------|--------|-------|---------|----------|-----|--------|--------|------------|-------------|-------------|------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| B_{1g} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | |
| B_{2g} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | R_x, R_y |
| E_{1g} | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | |
| E_{2g} | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | T_z |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | |
| B_{1u} | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | |
| B_{2u} | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | T_x, T_y |
| E_{1u} | 2 | 1 | -1 | -2 | 0 | 0 | -2 | -1 | 1 | 2 | 0 | 0 | |
| E_{2u} | 2 | -1 | -1 | 2 | 0 | 0 | -2 | 1 | 1 | -2 | 0 | 0 | |

Кубическая система ($\varepsilon = e^{2\pi i/3}$)

| T | E | $4C_3$ | $4C_3^2$ | $3C_2$ | |
|---|-----|-----------------|-----------------|--------|--------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | T, R |
| $E \left\{ \begin{array}{l} E(1) \\ E(2) \end{array} \right.$ | 1 | ε | ε^* | 1 | |
| | 1 | ε^* | ε | 1 | |
| F | 3 | 0 | 0 | -1 | |

| T_h | E | $4C_3$ | $4C_3^2$ | $3C_2$ | I | $4S_6$ | $4S_6^2$ | $3\sigma_h$ | |
|--|-----|-----------------|-----------------|--------|-----|------------------|------------------|-------------|----------|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R |
| $E_g \begin{cases} E_g(1) \\ E_g(2) \end{cases}$ | 1 | ε | ε^* | 1 | 1 | ε | ε^* | 1 | |
| F_g | 1 | ε^* | ε | 1 | 1 | ε^* | ε | 1 | |
| F_g | 3 | 0 | 0 | -1 | 3 | 0 | 0 | -1 | |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| $E_u \begin{cases} E_u(1) \\ E_u(2) \end{cases}$ | 1 | ε | ε^* | 1 | -1 | $-\varepsilon$ | $-\varepsilon^*$ | -1 | T |
| E_u | 1 | ε^* | ε | 1 | -1 | $-\varepsilon^*$ | $-\varepsilon$ | -1 | |
| F_u | 3 | 0 | 0 | -1 | -3 | 0 | 0 | 1 | |

| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | |
|-------|-----|--------|--------|--------|-------------|----------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | |
| F_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | |
| F_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | |

| O | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C_4$ | $6C_2'$ | |
|-------|-----|--------|--------|--------|---------|-------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T, R |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | |
| F_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | |
| F_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | |

| O_h | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C_4$ | $6C_2'$ | I | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | |
|----------|-----|--------|--------|--------|---------|-----|--------|-------------|--------|-------------|----------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | |
| E_g | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | |
| F_{1g} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | |
| F_{2g} | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | T |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | |
| E_u | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | -2 | 1 | -2 | 0 | 0 | |
| F_{1u} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | 0 | 1 | -1 | 1 | |
| F_{2u} | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | -3 | 0 | 1 | 1 | -1 | |

**2. Характеры неприводимых представлений
конечных молекулярных групп с главной осью вращения
5-го порядка ($\varepsilon = e^{2\pi i/5}$)**

| C_5 | E | C_5 | C_5^2 | C_5^3 | C_5^4 | |
|---|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T_z, R_z |
| $E_1 \left\{ \begin{array}{l} E_1(1) \\ E_1(2) \end{array} \right.$ | 1 | ε | ε^2 | ε^{2*} | ε^* | $(T_x, T_y); (R_x, R_y)$ |
| | 1 | ε^* | ε^{2*} | ε^2 | ε | |
| $E_2 \left\{ \begin{array}{l} E_2(1) \\ E_2(2) \end{array} \right.$ | 1 | ε^2 | ε^* | ε | ε^{2*} | |
| | 1 | ε^{2*} | ε | ε^* | ε^2 | |

| C_{5h} | E | C_5 | C_5^2 | C_5^3 | C_5^4 | σ_h | S_5 | S_5^2 | S_5^3 | S_5^4 | |
|---|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| A' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | R_z (T_x, T_y) |
| $E'_1 \left\{ \begin{array}{l} E'_1(1) \\ E'_1(2) \end{array} \right.$ | 1 | ε | ε^2 | ε^{2*} | ε^* | 1 | ε | ε^2 | ε^{*2} | ε^* | |
| | 1 | ε^* | ε^{2*} | ε^2 | ε | 1 | ε^* | ε^{*2} | ε^2 | ε | |
| $E'_2 \left\{ \begin{array}{l} E'_2(1) \\ E'_2(2) \end{array} \right.$ | 1 | ε^2 | ε^* | ε | ε^{2*} | 1 | ε^2 | ε^* | ε | ε^{*2} | |
| | 1 | ε^{2*} | ε | ε^* | ε^2 | 1 | ε^{*2} | ε | ε^* | ε^2 | T_z (R_x, R_y) |
| A'' | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| $E''_1 \left\{ \begin{array}{l} E''_1(1) \\ E''_1(2) \end{array} \right.$ | 1 | ε | ε^2 | ε^{2*} | ε^* | -1 | $-\varepsilon$ | $-\varepsilon^2$ | $-\varepsilon^{*2}$ | $-\varepsilon^*$ | |
| | 1 | ε^* | ε^{2*} | ε^2 | ε | -1 | $-\varepsilon^*$ | $-\varepsilon^{*2}$ | $-\varepsilon^2$ | $-\varepsilon$ | |
| $E''_2 \left\{ \begin{array}{l} E''_2(1) \\ E''_2(2) \end{array} \right.$ | 1 | ε^2 | ε^* | ε | ε^{2*} | -1 | $-\varepsilon^2$ | $-\varepsilon^*$ | $-\varepsilon$ | $-\varepsilon^{*2}$ | $-\varepsilon^2$ |
| | 1 | ε^{2*} | ε | ε^* | ε^2 | -1 | $-\varepsilon^{*2}$ | $-\varepsilon$ | $-\varepsilon^*$ | $-\varepsilon^2$ | |

| D_5 | E | $2C_5$ | $2C_5^2$ | $5C_2$ | |
|-------|-----|--------------------|--------------------|--------|------------------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T_z, R_z T_x, T_y, R_x, R_y |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | |
| E_1 | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | |
| E_2 | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | |

| C_{5v} | E | $2C_5$ | $2C_5^2$ | $5\sigma_v$ | |
|----------|-----|--------------------|--------------------|-------------|----------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | T_z |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E_1 | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | T_x, T_y, R_x, R_y |
| E_2 | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | |

| $D_{\zeta b}$ | E | $2C_{\zeta}$ | $2C_{\zeta}^2$ | $5C_2$ | σ_b | $2S_{\zeta}$ | $2S_{\zeta}^3$ | $5\sigma_v$ | |
|---------------|-----|--------------------|--------------------|--------|------------|---------------------|---------------------|-------------|------------|
| A'_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| A'_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E'_1 | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | T_v, T_1 |
| E'_2 | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | |
| A''_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A''_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | T_z |
| E''_1 | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | -2 | $-2 \cos 72^\circ$ | $-2 \cos 144^\circ$ | 0 | R_x, R_y |
| E''_2 | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | -2 | $-2 \cos 144^\circ$ | $-2 \cos 72^\circ$ | 0 | |

| $D_{\zeta d}$ | E | $2C_{\zeta}$ | $2C_{\zeta}^2$ | $5C_2$ | I | $2S_{10}^3$ | $2S_{10}$ | $5\sigma_d$ | |
|---------------|-----|--------------------|--------------------|--------|-----|---------------------|---------------------|-------------|------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| A_{2g} | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | R_z |
| E_{1g} | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | R_x, R_1 |
| E_{2g} | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| A_{2u} | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | T_z |
| E_{1u} | 2 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | -2 | $-2 \cos 72^\circ$ | $-2 \cos 144^\circ$ | 0 | T_v, T_r |
| E_{2u} | 2 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | -2 | $-2 \cos 144^\circ$ | $-2 \cos 72^\circ$ | 0 | |

| I | E | $12C_{\zeta}$ | $12C_{\zeta}^2$ | $20C_{\zeta}$ | $15C_2$ | |
|-------|-----|---------------------|---------------------|---------------|---------|--------|
| A | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| F_1 | 3 | $-2 \cos 144^\circ$ | $-2 \cos 72^\circ$ | 0 | -1 | T, R |
| F_2 | 3 | $-2 \cos 72^\circ$ | $-2 \cos 144^\circ$ | 0 | -1 | |
| G | 4 | -1 | -1 | 1 | 0 | |
| H | 5 | 0 | 0 | -1 | 1 | |

| I_h | E | $12C_{\zeta}$ | $12C_{\zeta}^2$ | $20C_3$ | $15C_2$ | I | $12S_{10}$ | $12S_{10}^3$ | $20S_6$ | $15\sigma_h$ | |
|----------|-----|---------------------|---------------------|---------|---------|-----|---------------------|---------------------|---------|--------------|-----|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| F_{1g} | 3 | $-2 \cos 144^\circ$ | $-2 \cos 72^\circ$ | 0 | -1 | 3 | $-2 \cos 72^\circ$ | $-2 \cos 144^\circ$ | 0 | -1 | R |
| F_{2g} | 3 | $-2 \cos 72^\circ$ | $-2 \cos 144^\circ$ | 0 | -1 | 3 | $-2 \cos 144^\circ$ | $-2 \cos 72^\circ$ | 0 | -1 | |
| G_g | 4 | -1 | -1 | 1 | 0 | 4 | -1 | -1 | 1 | 0 | |
| H_g | 5 | 0 | 0 | -1 | 1 | 5 | 0 | 0 | -1 | 1 | |
| A_u | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | |
| F_{1u} | 3 | $-2 \cos 144^\circ$ | $-2 \cos 72^\circ$ | 0 | -1 | -3 | $2 \cos 72^\circ$ | $2 \cos 144^\circ$ | 0 | 1 | T |
| F_{2u} | 3 | $-2 \cos 72^\circ$ | $-2 \cos 144^\circ$ | 0 | -1 | -3 | $2 \cos 144^\circ$ | $2 \cos 72^\circ$ | 0 | 1 | |
| G_u | 4 | -1 | -1 | 1 | 0 | -4 | 1 | 1 | -1 | 0 | |
| H_u | 5 | 0 | 0 | -1 | 1 | -5 | 0 | 0 | 1 | -1 | |

3. Характеры неприводимых представлений бесконечных групп $C_{\infty v}$ и $D_{\infty v}$ линейных молекул

Для обозначения представлений использованы как спектроскопические символы, так и символы (в скобках), применяемые для электронных состояний линейных молекул. При наличии оси симметрии бесконечного порядка число состояний типа E также бесконечно, однако в нормальных колебаниях молекул реализуются только типы A_1 и E_1 , остальные же типы возможны только для обертонов деформационных колебаний.

| $C_{\infty v}$ | E | $2C_{\infty}^{\varphi}$ | $\alpha\sigma_v$ | |
|------------------|-----|-------------------------|------------------|--------------------------|
| $A_1 (\Sigma^+)$ | 1 | 1 | 1 | T_z |
| $A_2 (\Sigma^-)$ | 1 | 1 | -1 | R_z |
| $E_1 (\Pi)$ | 2 | $2 \cos \varphi$ | 0 | $(T_x, T_y), (R_x, R_y)$ |
| $E_2 (\Delta)$ | 2 | $2 \cos 2\varphi$ | 0 | |
| $E_3 (\Phi)$ | 2 | $2 \cos 3\varphi$ | 0 | |
| ... | ... | ... | ... | |

| $D_{\infty h}$ | E | $2C_{\infty}^{\varphi}$ | σ_h | αC_2 | $\alpha\sigma_v$ | $2S_{\infty}^{\varphi}$ | $I \equiv S_2$ | |
|-----------------------|-----|-------------------------|------------|--------------|------------------|-------------------------|----------------|------------|
| $A_{1g} (\Sigma_g^+)$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| $A_{1u} (\Sigma_u^+)$ | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | T_z |
| $A_{2g} (\Sigma_g^-)$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | R_z |
| $A_{2u} (\Sigma_u^-)$ | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | |
| $E_{1g} (\Pi_g)$ | 2 | $2 \cos \varphi$ | -2 | 0 | 0 | $-2 \cos \varphi$ | 2 | R_x, R_y |
| $E_{1u} (\Pi_u)$ | 2 | $2 \cos \varphi$ | 2 | 0 | 0 | $2 \cos \varphi$ | -1 | T_x, T_y |
| $E_{2g} (\Delta_g)$ | 2 | $2 \cos 2\varphi$ | 2 | 0 | 0 | $2 \cos 2\varphi$ | 2 | |
| $E_{2u} (\Delta_u)$ | 2 | $2 \cos 2\varphi$ | -2 | 0 | 0 | $-2 \cos 2\varphi$ | -1 | |
| $E_{3g} (\Phi_g)$ | 2 | $2 \cos 3\varphi$ | 2 | 0 | 0 | $-2 \cos 3\varphi$ | 2 | |
| $E_{3u} (\Phi_u)$ | 2 | $2 \cos 3\varphi$ | 2 | 0 | 0 | $2 \cos 3\varphi$ | -2 | |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | |

Приложение Д

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ТАБЛИЦЫ

При анализе колебаний кристалла по симметрии (см. гл. 5) необходимо устанавливать, каким неприводимым представлениям группы кристалла соответствуют неприводимые представления группы позиционной симметрии. Для этого существуют корреляционные таблицы, в которых в первом столбце размещены неприводимые представления группы кристалла, а в последующих – коррелирующие с ними неприводимые представления возможных групп позиционной симметрии. Во многих таблицах одной и той же группе позиционной симметрии соответствуют два или даже три альтернативных варианта корреляций. В этом случае выбирается тот вариант, в котором элементы симметрии, указанные сверху над обозначением местной группы, являются общими для обеих групп – местной и кристаллической.

Моноклинная система

| C_{2h} | C_2 | C_s | C_1 |
|----------|-------|-------|-------|
| A_g | A | A' | A_g |
| B_g | B | A'' | A_g |
| A_u | A | A'' | A_u |
| B_u | B | A' | A_u |

Ромбическая система

| C_{2v} | C_2 | $\sigma(xz)$ C_s | $\sigma(yz)$ C_s |
|----------|-------|-----------------------|-----------------------|
| A_1 | A | A' | A' |
| A_2 | A | A'' | A'' |
| B_1 | B | A' | A'' |
| B_2 | B | A'' | A' |

| D_2 | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ |
|-------|----------|----------|----------|
| A | A | A | A |
| B_1 | A | B | B |
| B_2 | B | A | B |
| B_3 | B | B | A |

| D_{2h} | D_2 | $C_2(z)$ C_{2v} | $C_2(y)$ C_{2v} | $C_2(x)$ C_{2v} | $C_2(z)$ C_{2h} | $C_2(y)$ C_{2h} | $C_2(x)$ C_{2h} |
|----------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| A_g | A | A_1 | A_1 | A_1 | A_g | A_g | A_g |
| B_{1g} | B_1 | A_2 | B_2 | B_1 | A_g | B_g | B_g |
| B_{2g} | B_2 | B_1 | A_2 | B_2 | B_g | A_g | B_g |
| B_{3g} | B_3 | B_2 | B_1 | A_2 | B_g | B_g | A_g |
| A_u | A | A_2 | A_2 | A_2 | A_u | A_u | A_u |
| B_{1u} | B_1 | A_1 | B_1 | B_2 | A_u | B_u | B_u |
| B_{2u} | B_2 | B_2 | A_1 | B_1 | B_u | A_u | B_u |
| B_{3u} | B_3 | B_1 | B_2 | A_1 | B_u | B_u | A_u |

| D_{2h} | $C_2(z)$ C_2 | $C_2(y)$ C_2 | $C_2(x)$ C_2 | $\sigma(xy)$ C_v | $\sigma(xz)$ C_v | $\sigma(yz)$ C_v |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| A_g | A | A | A | A' | A' | A' |
| B_{1g} | A | B | B | A' | A'' | A'' |
| B_{2g} | B | A | B | A'' | A' | A'' |
| B_{3g} | B | B | A | A'' | A'' | A' |
| A_u | A | A | A | A'' | A'' | A'' |
| B_{1u} | A | B | B | A'' | A' | A' |
| B_{2u} | B | A | B | A' | A'' | A' |
| B_{3u} | B | B | A | A' | A' | A'' |

Тригональная система

| C_{3v} | C_3 | C_s |
|----------|---------------|------------|
| A_1 | A | A' |
| A_2 | A | A'' |
| E | $E(1) + E(2)$ | $A' + A''$ |

| D_3 | C_3 | C_2 |
|-------|---------------|---------|
| A_1 | A | A |
| A_2 | A | B |
| E | $E(1) + E(2)$ | $A + B$ |

| S_6 | C_3 | C_1 |
|----------|--------|-------|
| A_g | A | A_g |
| $E_g(1)$ | $E(1)$ | A_g |
| $E_g(2)$ | $E(2)$ | A_g |
| A_u | A | A_u |
| $E_u(1)$ | $E(1)$ | A_u |
| $E_u(2)$ | $E(2)$ | A_u |

| D_{3d} | D_3 | C_{3i} | S_6 | C_3 | C_{2d} | C_2 | C_i | C_1 |
|----------|-------|----------|-------------------|---------------|-------------|---------|------------|--------|
| A_{1g} | A_1 | A_1 | A_g | A | A_g | A | A' | A_g |
| A_{2g} | A_2 | A_2 | A_g | A | B_g | B | A'' | A_g |
| E_g | E | E | $E_g(1) + E_g(2)$ | $E(1) + E(2)$ | $A_g + B_g$ | $A + B$ | $A' + A''$ | $2A_g$ |
| A_{1u} | A_1 | A_2 | A_u | A | A_u | A | A'' | A_u |
| A_{2u} | A_2 | A_1 | A_u | A | B_u | B | A' | A_u |
| E_u | E | E | $E_u(1) + E_u(2)$ | $E(1) + E(2)$ | $A_u + B_u$ | $A + B$ | $A' + A''$ | $2A_u$ |

Тетрагональная система

| C_4 | C_2 |
|--------|-------|
| A | A |
| B | A |
| $E(1)$ | B |
| $E(2)$ | B |

| S_4 | C_2 |
|--------|-------|
| A | A |
| B | A |
| $E(1)$ | B |
| $E(2)$ | B |

| C_{4h} | S_4 | C_4 | C_{2h} | C_2 | C_i | C_1 |
|----------|--------|--------|----------|-------|-------|-------|
| A_g | A | A | A_g | A | A' | A_g |
| B_g | B | B | A_g | A | A' | A_g |
| $E_g(1)$ | $E(1)$ | $E(1)$ | B_g | B | A'' | A_g |
| $E_g(2)$ | $E(2)$ | $E(2)$ | B_g | B | A'' | A_g |
| A_u | B | A | A_u | A | A'' | A_u |
| B_u | A | B | A_u | A | A'' | A_u |
| $E_u(1)$ | $E(1)$ | $E(1)$ | B_u | B | A' | A_u |
| $E_u(2)$ | $E(2)$ | $E(2)$ | B_u | B | A' | A_u |

| D_4 | C_4 | C_2 | C_2' C_2 | C_2'' C_2 |
|-------|---------------|-------|-----------------|------------------|
| A_1 | A | A | A | A |
| A_2 | A | A | B | B |
| B_1 | B | A | A | B |
| B_2 | B | A | B | A |
| E | $E(1) + E(2)$ | $2B$ | $A + B$ | $A + B$ |

| C_{4v} | C_4 | σ_v C_{2v} | σ_d C_{2v} | C_2 | σ_v C_2 | σ_d C_2 |
|----------|---------------|------------------------|------------------------|-------|---------------------|---------------------|
| A_1 | A | A_1 | A_1 | A | A' | A' |
| A_2 | A | A_2 | A_2 | A | A'' | A'' |
| B_1 | B | A_1 | A_2 | A | A' | A'' |
| B_2 | B | A_2 | A_1 | A | A'' | A' |
| E | $E(1) + E(2)$ | $B_1 + B_2$ | $B_1 + B_2$ | $2B$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ |

| D_{2d} | S_4 | $C_2 \rightarrow C_2(z)$ D_2 | C_{2v} | C_2 C_2 | C_2' C_2 | C_2 |
|----------|---------------|-----------------------------------|-------------|----------------|-----------------|------------|
| A_1 | A | A | A_1 | A | A | A' |
| A_2 | A | B_1 | A_2 | A | B | A'' |
| B_1 | B | A | A_2 | A | A | A'' |
| B_2 | B | B_1 | A_1 | A | B | A' |
| E | $E(1) + E(2)$ | $B_2 + B_3$ | $B_1 + B_2$ | $2B$ | $A + B$ | $A' + A''$ |

| D_{4h} | $C_2' \rightarrow C_2'$ D_{2d} | $C_2'' \rightarrow C_2'$ D_{2d} | C_{4v} | D_4 | C_{4h} | S_4 | C_4 |
|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------|-------|-------------------|---------------|---------------|
| A_{1g} | A_1 | A_1 | A_1 | A_1 | A_g | A | A |
| A_{2g} | A_2 | A_2 | A_2 | A_2 | A_g | A | A |
| B_{1g} | B_1 | B_2 | B_1 | B_1 | B_g | B | B |
| B_{2g} | B_2 | B_1 | B_2 | B_2 | B_g | B | B |
| E_g | E | E | E | E | $E_g(1) + E_g(2)$ | $E(1) + E(2)$ | $E(1) + E(2)$ |
| A_{1u} | B_1 | B_1 | A_2 | A_1 | A_u | B | A |
| A_{2u} | B_2 | B_2 | A_1 | A_2 | A_u | B | A |
| B_{1u} | A_1 | A_2 | B_2 | B_1 | B_u | A | B |
| B_{2u} | A_2 | A_1 | B_1 | B_2 | B_u | A | B |
| E_u | E | E | E | E | $E_u(1) + E_u(2)$ | $E(1) + E(2)$ | $E(1) + E(2)$ |

| D_{4h} | C_2' D_{2h} | C_2'' D_{2h} | C_2' D_2 | C_2'' D_2 | $C_2 \cdot \sigma_v$ C_{2v} | $C_2 \cdot \sigma_d$ C_{2v} | C_2' C_{2v} | C_2'' C_{2v} |
|----------|--------------------|---------------------|-----------------|------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------|
| A_{1g} | A_g | A_g | A | A | A_1 | A_1 | A_1 | A_1 |
| A_{2g} | B_{1g} | B_{1g} | B_1 | B_1 | A_2 | A_2 | B_1 | B_1 |
| B_{1g} | A_g | B_{1g} | A | B_1 | A_1 | A_2 | A_1 | B_1 |
| B_{2g} | B_{1g} | A_g | B_1 | A | A_2 | A_1 | B_1 | A_1 |
| E_g | $B_{2g} + B_{3g}$ | $B_{2g} + B_{3g}$ | $B_2 + B_3$ | $B_2 + B_3$ | $B_1 + B_2$ | $B_1 + B_2$ | $A_2 + B_2$ | $A_2 + B_2$ |
| A_{1u} | A_u | A_u | A | A | A_2 | A_2 | A_2 | A_2 |
| A_{2u} | B_{1u} | B_{1u} | B_1 | B_1 | A_1 | A_1 | B_2 | B_2 |
| B_{1u} | A_u | B_{1u} | A | B_1 | A_2 | A_1 | A_2 | B_2 |
| B_{2u} | B_{1u} | A_u | B_1 | A | A_1 | A_2 | B_2 | A_2 |
| E_u | $B_{2u} + B_{3u}$ | $B_{2u} + B_{3u}$ | $B_2 + B_3$ | $B_2 + B_3$ | $B_1 + B_2$ | $B_1 + B_2$ | $A_1 + B_1$ | $A_1 + B_1$ |

| D_{4h} | C_2 C_{2h} | C_2' C_{2h} | C_2'' C_{2h} | C_2 C_2 | C_2' C_2 | C_2'' C_2 | σ_h C_∞ | σ_v C_∞ | σ_d C_∞ | C_4 |
|----------|-------------------|--------------------|---------------------|----------------|-----------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|
| A_{1g} | A_g | A_g | A_g | A | A | A | A' | A' | A' | A_g |
| A_{2g} | A_g | B_g | B_g | A | B | B | A' | A'' | A'' | A_g |
| B_{1g} | A_g | A_g | B_g | A | A | B | A' | A' | A'' | A_g |
| B_{2g} | A_g | B_g | A_g | A | B | A | A' | A'' | A' | A_g |
| E_g | $2B_g$ | $A_g + B_g$ | $A_g + B_g$ | $2B$ | $A + B$ | $A + B$ | $2A''$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ | $2A_g$ |
| A_{1u} | A_u | A_u | A_u | A | A | A | A'' | A'' | A'' | A_u |
| A_{2u} | A_u | B_u | B_u | A | B | B | A'' | A' | A' | A_u |
| B_{1u} | A_u | A_u | B_u | A | A | B | A'' | A'' | A' | A_u |
| B_{2u} | A_u | B_u | A_u | A | B | A | A'' | A' | A'' | A_u |
| E_u | $2B_u$ | $A_u + B_u$ | $A_u + B_u$ | $2B$ | $A + B$ | $A + B$ | $2A'$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ | $2A_u$ |

Гексагональная система

| C_6 | C_3 | C_2 |
|----------|--------|-------|
| A | A | A |
| B | A | B |
| $E_1(1)$ | $E(1)$ | B |
| $E_1(2)$ | $E(2)$ | B |
| $E_2(1)$ | $E(1)$ | A |
| $E_2(2)$ | $E(2)$ | A |

| C_{3h} | C_3 | C_∞ |
|----------|---------------|------------|
| A' | A | A' |
| E' | $E(1) + E(2)$ | $2A'$ |
| A'' | A | A'' |
| E'' | $E(1) + E(2)$ | $2A''$ |

| C_{6h} | C_{3h} | C_6 | C_{3v} | C_3 | C_{2h} | C_2 | C_∞ | C_i |
|-------------|----------|----------|----------|--------|----------|-------|------------|-------|
| A_g | A' | A | A_g | A | A_g | A | A' | A_g |
| B_g | A'' | B | A_g | A | B_g | B | A'' | A_g |
| $E_{1g}(1)$ | $E''(1)$ | $E_1(1)$ | $E_g(1)$ | $E(1)$ | B_g | B | A'' | A_g |
| $E_{1g}(2)$ | $E''(2)$ | $E_1(2)$ | $E_g(2)$ | $E(2)$ | B_g | B | A'' | A_g |
| $E_{2g}(1)$ | $E'(1)$ | $E_2(1)$ | $E_g(1)$ | $E(1)$ | A_g | A | A' | A_g |
| $E_{2g}(2)$ | $E'(2)$ | $E_2(2)$ | $E_g(2)$ | $E(2)$ | A_g | A | A' | A_g |
| A_u | A'' | A | A_u | A | A_u | A | A'' | A_u |
| B_u | A' | B | A_u | A | B_u | B | A' | A_u |
| $E_{1u}(1)$ | $E'(1)$ | $E_1(1)$ | $E_u(1)$ | $E(1)$ | B_u | B | A' | A_u |
| $E_{1u}(2)$ | $E'(2)$ | $E_1(2)$ | $E_u(2)$ | $E(2)$ | B_u | B | A' | A_u |
| $E_{2u}(1)$ | $E''(1)$ | $E_2(1)$ | $E_u(1)$ | $E(1)$ | A_u | A | A'' | A_u |
| $E_{2u}(2)$ | $E''(2)$ | $E_2(2)$ | $E_u(2)$ | $E(2)$ | A_u | A | A'' | A_u |

| D_6 | C_6 | C'_2 D_3 | C''_2 D_3 | C_3 | D_2 | C_2 C_2 | C'_2 C_2 | C''_2 C_2 |
|-------|-------------------|-----------------|------------------|---------------|-------------|----------------|-----------------|------------------|
| A_1 | A | A_1 | A_1 | A | A | A | A | A |
| A_2 | A | A_2 | A_2 | A | B_1 | A | B | B |
| B_1 | B | A_1 | A_2 | A | B_2 | B | A | B |
| B_2 | B | A_2 | A_1 | A | B_3 | B | B | A |
| E_1 | $E_1(1) + E_1(2)$ | E | E | $E(1) + E(2)$ | $B_2 + B_3$ | $2B$ | $A + B$ | $A + B$ |
| E_2 | $E_2(1) + E_2(2)$ | E | E | $E(1) + E(2)$ | $A + B_1$ | $2A$ | $A + B$ | $A + B$ |

| C_{6v} | C_6 | σ_v C_{3v} | σ_d C_{3v} | C_3 | $\sigma_v \rightarrow \sigma(\pi x)$ C_{2v} | C_2 | σ_v C_∞ | σ_d C_∞ |
|----------|-------------------|------------------------|------------------------|---------------|--|-------|--------------------------|--------------------------|
| A_1 | A | A_1 | A_1 | A | A_1 | A | A' | A' |
| A_2 | A | A_2 | A_2 | A | A_2 | A | A'' | A'' |
| B_1 | B | A_1 | A_2 | A | B_1 | B | A' | A'' |
| B_2 | B | A_2 | A_1 | A | B_2 | B | A'' | A' |
| E_1 | $E_1(1) + E_1(2)$ | E | E | $E(1) + E(2)$ | $B_1 + B_2$ | $2B$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ |
| E_2 | $E_2(1) + E_2(2)$ | E | E | $E(1) + E(2)$ | $A_1 + A_2$ | $2A$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ |

| D_{3h} | C_{3h} | D_3 | C_{3v} | C_3 | $\sigma_h \rightarrow \sigma_v(z\gamma)$ C_{2v} | C_2 | σ_h C_∞ | σ_v C_∞ |
|----------|-------------------|-------|----------|---------------|--|---------|--------------------------|--------------------------|
| A'_1 | A' | A_1 | A_1 | A | A_1 | A | A' | A' |
| A'_2 | A' | A_2 | A_2 | A | B_2 | B | A' | A'' |
| E' | $E'(1) + E'(2)$ | E | E | $E(1) + E(2)$ | $A_1 + B_2$ | $A + B$ | $2A'$ | $A' + A''$ |
| A''_1 | A'' | A_1 | A_2 | A | A_2 | A | A'' | A'' |
| A''_2 | A'' | A_2 | A_1 | A | B_1 | B | A'' | A' |
| E'' | $E''(1) + E''(2)$ | E | E | $E(1) + E(2)$ | $A_2 + B_1$ | $A + B$ | $2A''$ | $A' + A''$ |

| D_{6h} | D_6 | C'_2 D_{3h} | C''_2 D_{3h} | C_{6v} | C_{6h} | C''_2 D_{3d} | C'_2 D_{3d} | $\sigma_h \rightarrow \sigma(xy)$ $\sigma_v \rightarrow \sigma(yz)$ D_{2h} |
|----------|-------|--------------------|---------------------|----------|-------------------------|---------------------|--------------------|--|
| A_{1g} | A_1 | A'_1 | A'_1 | A_1 | A_g | A_{1g} | A_{1g} | A_{1g} |
| A_{2g} | A_2 | A'_2 | A'_2 | A_2 | A_g | A_{2g} | A_{2g} | B_{1g} |
| B_{1g} | B_1 | A''_1 | A''_2 | B_2 | B_g | A_{2g} | A_{1g} | B_{2g} |
| B_{2g} | B_2 | A''_2 | A''_1 | B_1 | B_g | A_{1g} | A_{2g} | B_{3g} |
| E_{1g} | E_1 | E'' | E'' | E_1 | $E_{1g}(1) + E_{1g}(2)$ | E_g | E_g | $B_{2g} + B_{3g}$ |
| E_{2g} | E_2 | E' | E' | E_2 | $E_{2g}(1) + E_{2g}(2)$ | E_g | E_g | $A_g + B_{1g}$ |
| A_{1u} | A_1 | A''_1 | A''_2 | A_2 | A_u | A_{1u} | A_{1u} | A_u |
| A_{2u} | A_2 | A''_2 | A''_1 | A_1 | A_u | A_{2u} | A_{2u} | B_{1u} |
| B_{1u} | B_1 | A'_1 | A'_2 | B_1 | B_u | A_{2u} | A_{1u} | B_{2u} |
| B_{2u} | B_2 | A'_2 | A'_1 | B_2 | B_u | A_{1u} | A_{2u} | B_{3u} |
| E_{1u} | E_1 | E' | E' | E_1 | $E_{1u}(1) + E_{1u}(2)$ | E_u | E_u | $B_{2u} + B_{3u}$ |
| E_{2u} | E_2 | E'' | E'' | E_2 | $E_{2u}(1) + E_{2u}(2)$ | E_u | E_u | $A_u + B_{1u}$ |

| D_{6h} | C_6 | C_{3h} | C'_2 D_3 | C''_2 D_3 | σ_v C_{3v} | σ_d C_{3i} | C_{3i} |
|----------|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|------------------------|------------------------|-------------------|
| A_{1g} | A | A' | A_1 | A_1 | A_1 | A_1 | A_g |
| A_{2g} | A | A' | A_2 | A_2 | A_2 | A_2 | A_g |
| B_{1g} | B | A'' | A_1 | A_2 | A_2 | A_1 | A_g |
| B_{2g} | B | A'' | A_2 | A_1 | A_1 | A_2 | A_g |
| E_{1g} | $E_1(1) + E_1(2)$ | $E''(1) + E''(2)$ | E | E | E | E | $E_g(1) + E_g(2)$ |
| E_{2g} | $E_2(1) + E_2(2)$ | $E'(1) + E'(2)$ | E | E | E | E | $E_g(1) + E_g(2)$ |
| A_{1u} | A | A'' | A_1 | A_1 | A_2 | A_2 | A_u |
| A_{2u} | A | A'' | A_2 | A_2 | A_1 | A_1 | A_u |
| B_{1u} | B | A' | A_1 | A_2 | A_1 | A_2 | A_u |
| B_{2u} | B | A' | A_2 | A_1 | A_2 | A_1 | A_u |
| E_{1u} | $E_1(1) + E_1(2)$ | $E'(1) + E'(2)$ | E | E | E | E | $E_u(1) + E_u(2)$ |
| E_{2u} | $E_2(1) + E_2(2)$ | $E''(1) + E''(2)$ | E | E | E | E | $E_u(1) + E_u(2)$ |

| D_{gh} | $C_{\text{г}}$ | D_2 | C_2 $C_{2\text{г}}$ | C'_2 $C_{2\text{в}}$ | C''_2 $C_{2\text{в}}$ | C_2 C_{2h} | C'_2 C_{2h} | C''_2 C_{2h} |
|-----------------|----------------|-------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $A_{1\text{г}}$ | A | A | A_1 | A_1 | A_1 | $A_{\text{г}}$ | $A_{\text{в}}$ | $A_{\text{г}}$ |
| $A_{2\text{г}}$ | A | B_1 | A_2 | B_1 | B_1 | $A_{\text{г}}$ | $B_{\text{в}}$ | $B_{\text{г}}$ |
| $B_{1\text{в}}$ | A | B_2 | B_1 | A_2 | B_2 | $B_{\text{в}}$ | $A_{\text{в}}$ | $B_{\text{г}}$ |
| $B_{2\text{в}}$ | A | B_3 | B_2 | B_2 | A_2 | $B_{\text{в}}$ | $B_{\text{в}}$ | $A_{\text{г}}$ |
| $E_{1\text{в}}$ | $E(1) + E(2)$ | $B_2 + B_3$ | $B_1 + B_2$ | $A_2 + B_2$ | $A_2 + B_2$ | $2B_{\text{в}}$ | $A_{\text{в}} + B_{\text{г}}$ | $A_{\text{г}} + B_{\text{г}}$ |
| $E_{2\text{в}}$ | $E(1) + E(2)$ | $A + B_1$ | $A_1 + A_2$ | $A_1 + B_1$ | $A_1 + B_1$ | $2A_{\text{г}}$ | $A_{\text{г}} + B_{\text{г}}$ | $A_{\text{г}} + B_{\text{в}}$ |
| $A_{1\text{н}}$ | A | A | A_2 | A_2 | A_2 | $A_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}}$ |
| $A_{2\text{н}}$ | A | B_1 | A_1 | B_2 | B_2 | $A_{\text{н}}$ | $B_{\text{н}}$ | $B_{\text{н}}$ |
| $B_{1\text{н}}$ | A | B_2 | B_2 | A_1 | B_1 | $B_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}}$ | $B_{\text{н}}$ |
| $B_{2\text{н}}$ | A | B_3 | B_1 | B_1 | A_1 | $B_{\text{н}}$ | $B_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}}$ |
| $E_{1\text{н}}$ | $E(1) + E(2)$ | $B_2 + B_3$ | $B_1 + B_2$ | $A_1 + B_1$ | $A_1 + B_1$ | $2B_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}} + B_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}} + B_{\text{н}}$ |
| $E_{2\text{н}}$ | $E(1) + E(2)$ | $A + B_1$ | $A_1 + A_2$ | $A_2 + B_2$ | $A_2 + B_2$ | $2A_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}} + B_{\text{н}}$ | $A_{\text{н}} + B_{\text{н}}$ |

| D_{gh} | C_2 C_2 | C'_2 C_2 | C''_2 C_2 | σ_h $C_{\text{г}}$ | σ_d $C_{\text{г}}$ | σ_v $C_{\text{г}}$ | C_t |
|-----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|
| $A_{1\text{г}}$ | A | A | A | A' | A' | A' | $A_{\text{в}}$ |
| $A_{2\text{г}}$ | A | B | B | A' | A'' | A'' | $A_{\text{г}}$ |
| $B_{1\text{г}}$ | B | A | B | A'' | A' | A'' | $A_{\text{г}}$ |
| $B_{2\text{г}}$ | B | B | A | A'' | A'' | A' | $A_{\text{г}}$ |
| $E_{1\text{г}}$ | $2B$ | $A + B$ | $A + B$ | $2A''$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ | $2A_{\text{г}}$ |
| $E_{2\text{г}}$ | $2A$ | $A + B$ | $A + B$ | $2A'$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ | $2A_{\text{г}}$ |
| $A_{1\text{н}}$ | A | A | A | A'' | A'' | A'' | $A_{\text{н}}$ |
| $A_{2\text{н}}$ | A | B | B | A'' | A' | A' | $A_{\text{н}}$ |
| $B_{1\text{н}}$ | B | A | B | A' | A'' | A' | $A_{\text{н}}$ |
| $B_{2\text{н}}$ | B | B | A | A' | A' | A'' | $A_{\text{н}}$ |
| $E_{1\text{н}}$ | $2B$ | $A + B$ | $A + B$ | $2A'$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ | $2A_{\text{н}}$ |
| $E_{2\text{н}}$ | $2A$ | $A + B$ | $A + B$ | $2A''$ | $A' + A''$ | $A' + A''$ | $2A_{\text{н}}$ |

Кубическая система

| T | $C_{\text{г}}$ | D_2 | C_2 |
|--------|-------------------|-------------------|----------|
| A | A | A | A |
| $E(1)$ | $E(1)$ | A | A |
| $E(2)$ | $E(2)$ | A | A |
| F | $A + E(1) + E(2)$ | $B_1 + B_2 + B_3$ | $A + 2B$ |

| T_h | T | $C_{\mathfrak{z}}$ | C_3 | D_{2h} |
|----------|--------|-------------------------|-------------------|----------------------------|
| A_g | A | A_g | A | A_g |
| $E_g(1)$ | $E(1)$ | $E_g(1)$ | $E(1)$ | A_g |
| $E_g(2)$ | $E(2)$ | $E_g(2)$ | $E(2)$ | A_g |
| F_g | F | $A_g + E_g(1) + E_g(2)$ | $A + E(1) + E(2)$ | $B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ |
| A_u | A | A_u | A | A_u |
| $E_u(1)$ | $E(1)$ | $E_u(1)$ | $E(1)$ | A_u |
| $E_u(2)$ | $E(2)$ | $E_u(2)$ | $E(2)$ | A_u |
| F_u | F | $A_u + E_u(1) + E_u(2)$ | $A + E(1) + E(2)$ | $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$ |

| T_h | D_2 | C_{2v} | C_{2h} | C_2 | C_∞ | C_1 |
|----------|-------------------|-------------------|--------------|----------|-------------|--------|
| A_g | A | A_1 | A_g | A | A' | A_g |
| $E_g(1)$ | A | A_1 | A_g | A | A' | A_g |
| $E_g(2)$ | A | A_1 | A_g | A | A' | A_g |
| F_g | $B_1 + B_2 + B_3$ | $A_2 + B_1 + B_2$ | $A_g + 2B_g$ | $A + 2B$ | $A' + 2A''$ | $3A_g$ |
| A_u | A | A_2 | A_u | A | A'' | A_u |
| $E_u(1)$ | A | A_2 | A_u | A | A'' | A_u |
| $E_u(2)$ | A | A_2 | A_u | A | A'' | A_u |
| F_u | $B_1 + B_2 + B_3$ | $A_1 + B_1 + B_2$ | $A_u + 2B_u$ | $A + 2B$ | $2A' + A''$ | $3A_u$ |

| T_d | T | C_{3v} | C_3 | D_{2d} |
|-------|---------------|-----------|-------------------|-------------|
| A_1 | A | A_1 | A | A_1 |
| A_2 | A | A_2 | A | B_1 |
| E | $E(1) + E(2)$ | E | $E(1) + E(2)$ | $A_1 + B_1$ |
| F_1 | F | $A_2 + E$ | $A + E(1) + E(2)$ | $A_2 + E$ |
| F_2 | F | $A_1 + E$ | $A + E(1) + E(2)$ | $B_2 + E$ |

| T_d | S_4 | D_2 | C_{2v} | C_2 | C_∞ |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|-------------|
| A_1 | A | A | A_1 | A | A' |
| A_2 | B | A | A_2 | A | A'' |
| E | $A + B$ | $2A$ | $A_1 + A_2$ | $2A$ | $A' + A''$ |
| F_1 | $A + E(1) + E(2)$ | $B_1 + B_2 + B_3$ | $A_2 + B_1 + B_2$ | $A + 2B$ | $A' + 2A''$ |
| F_2 | $B + E(1) + E(2)$ | $B_1 + B_2 + B_3$ | $A_1 + B_1 + B_2$ | $A + 2B$ | $2A' + A''$ |

| O | T | D_4 | D_3 | C_4 | C_3 |
|-------|---------------|-------------|-----------|-------------------|-------------------|
| A_1 | A | A_1 | A_1 | A | A |
| A_2 | A | B_1 | A_2 | B | A |
| E | $E(1) + E(2)$ | $A_1 + B_1$ | E | $A + B$ | $E(1) + E(2)$ |
| F_1 | F | $A_2 + E$ | $A_2 + E$ | $A + E(1) + E(2)$ | $A + E(1) + E(2)$ |
| F_2 | F | $B_2 + E$ | $A_1 + E$ | $B + E(1) + E(2)$ | $A + E(1) + E(2)$ |

| O | $3C_2$ D_2 | $C_2, 2C'_2$ D_2 | C_2 C_2 | C'_2 C_2 |
|-------|-------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| A_1 | A | A | A | A |
| A_2 | A | B_1 | A | B |
| E | $2A$ | $A + B_1$ | $2A$ | $A + B$ |
| F_1 | $B_1 + B_2 + B_3$ | $B_1 + B_2 + B_3$ | $A + 2B$ | $A + 2B$ |
| F_2 | $B_1 + B_2 + B_3$ | $A + B_2 + B_3$ | $A + 2B$ | $2A + B$ |

| O_h | O | T_d | T_h | D_{4h} | D_{3d} |
|----------|-------|-------|-------------------|-------------------|----------------|
| A_{1g} | A_1 | A_1 | A_g | A_{1g} | A_{1g} |
| A_{2g} | A_2 | A_2 | A_g | B_{1g} | A_{2g} |
| E_g | E | E | $E_g(1) + E_g(2)$ | $A_{1g} + B_{1g}$ | E_g |
| F_{1g} | F_1 | F_1 | F_g | $A_{2g} + E_g$ | $A_{2g} + E_g$ |
| F_{2g} | F_2 | F_2 | F_g | $B_{2g} + E_g$ | $A_{1g} + E_g$ |
| A_{1u} | A_1 | A_2 | A_u | A_{1u} | A_{1u} |
| A_{2u} | A_2 | A_1 | A_u | B_{1u} | A_{2u} |
| E_u | E | E | $E_u(1) + E_u(2)$ | $A_{1u} + B_{1u}$ | E_u |
| F_{1u} | F_1 | F_2 | F_u | $A_{2u} + E_u$ | $A_{2u} + E_u$ |
| F_{2u} | F_2 | F_1 | F_u | $B_{2u} + E_u$ | $A_{1u} + E_u$ |

Приложение Е

ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

| Система | Класс | | Тензор КР | | | | Дипольный момент | | |
|---|------------|----------|---|----------|--|----------|---|-------|----------|
| 1 | 2 | | 3 | | | | 4 | | |
| Моноклиная | | | $\begin{vmatrix} a & d & \cdot \\ d & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & f \\ e & f & \cdot \end{vmatrix}$ | | | | M_x, M_y, M_z | | |
| $z \parallel C_2$ | 2 | C_2 | A, z | | B, x, y | | B | A | |
| $z \perp \sigma_h$ | m | C_{1h} | A', x, y | | A'', z | | A' | A'' | |
| $z \parallel C_2$ | $2/m$ | C_{2h} | A_g | | B_g | | B_u | A_u | |
| Ромбическая (орторомби- ческая) | | | $\begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ f & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ | | | | | | |
| $x, y, z \parallel C_2^x, C_2^y, C_2^z$ | 222 | D_2 | A | B_1, z | B_2, y | B_3, x | B_3, B_2, B_1 | | |
| $z \parallel C_2^z, x \parallel \sigma_v$ | $mm2$ | C_{2v} | A_1, z | A_2 | B_1, x | B_2, y | B_1, B_2, A_1 | | |
| $z \parallel C_2^z, x \parallel \sigma_v$ | mmm | D_{2h} | A_g | B_{1g} | B_{2g} | B_{3g} | B_{3u}, B_{2u}, B_{1u} | | |
| Ромбоэдрическая (тригональная) | | | $\begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \cdot \end{vmatrix}$ | | | | | | |
| $z \parallel C_3$ | 3 | C_3 | A, z | | E, x | | E, y | E | A |
| | $\bar{3}$ | C_{3v} | A_g | | $E_g, 1$ | | $E_g, 2$ | E_u | A_u |
| | | | \downarrow | | $\begin{vmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & -c & d \\ \cdot & d & \cdot \end{vmatrix}$ | | $\begin{vmatrix} \cdot & -c & -d \\ -c & \cdot & \cdot \\ -d & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ | | |
| $z \parallel C_3, x \parallel C_2$ | 32 | D_3 | A_1 | | E, x | | E, y | E | A_2 |
| | $\bar{3}m$ | D_{3d} | A_{1g} | | $E_g, 1$ | | $E_g, 2$ | E_u | A_{2u} |
| | | | \downarrow | | $\begin{vmatrix} c & \cdot & d \\ \cdot & -c & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ | | $\begin{vmatrix} \cdot & -c & \cdot \\ -c & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{vmatrix}$ | | |
| $z \parallel C_3, x \parallel \sigma_v$ | $3m$ | C_{3v} | A_1, z | | E, x | | E, y | E | A_1 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Тетрагональная | | $\begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} c & d \\ d & -c \\ \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & f \\ e & f & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -f \\ \cdot & \cdot & e \\ -f & e & \cdot \end{vmatrix}$ | |
| $z \parallel C_4$ | 4 C_4 4/m C_{4h} | A, z B E, x E, y A_g B_g $E_g, 1$ $E_g, 2$ | E A E_u A_u |
| $z \parallel S_4$ | $\bar{4}$ S_4 | A B, z E, x E, y \downarrow \downarrow \downarrow $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & f \\ \cdot & \cdot & -e \\ f & -e & \cdot \end{vmatrix}$ | E B |
| $z \parallel C_4, x \parallel \sigma_v$ | 4mm C_{4h} | A, z B_1 B_2 E, x E, y \downarrow \downarrow \downarrow $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & e \\ e & \cdot & -e \end{vmatrix}$ | E A_1 |
| $z \parallel C_4, x \parallel C_2'$ | 422 D_4 4/mmm D_{4h} | A_1 B_1 B_2 E, x E, y A_{1g} B_{1g} B_{2g} $E_g, 1$ $E_g, 2$ \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ | E A_2 E_u A_{2u} |
| $z \parallel S_4, x \parallel C_2'$ | $\bar{4}2m$ D_{2d} | A_1 B_1 B_2, z E, x E, y | E B_2 |
| Гексагональная | | $\begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & c \\ \cdot & \cdot & d \\ c & d & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -d \\ \cdot & \cdot & c \\ -d & c & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} e & f & \cdot \\ f & -e & \cdot \\ f & -e & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -e \\ \cdot & \cdot & -f \\ -e & -f & \cdot \end{vmatrix}$ | |
| $z \parallel C_6$ | 6 C_6 | A, z E_1, x E_1, y $E_2, 1$ $E_2, 2$ | E_1 A |
| $z \parallel C_3$ | $\bar{6}$ C_{3h} | A' $E'', 1$ $E'', 2$ E', x E', y | E' A'' |
| $z \parallel C_6$ | 6/m C_{6h} | A_g $E_{1g}, 1$ $E_{1g}, 2$ $E_{2g}, 1$ $E_{2g}, 2$ \downarrow $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \\ e & \cdot & -c \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -c \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -c & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} d & \cdot & \cdot \\ \cdot & -d & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & -d \\ \cdot & -d & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ | E_u A_u |
| $z \parallel C_6, x \parallel C_2'$ | 622 D_6 | A_1 E_1, x E_1, y $E_2, 1$ $E_2, 2$ | E_1 A_2 |
| $z \parallel C_6, x \parallel C_2'$ | 6/mmm D_{6h} | A_{1g} $E_{1g}, 1$ $E_{1g}, 2$ $E_{2g}, 1$ $E_{2g}, 2$ | E_{1u} A_{2u} |
| $z \parallel C_3, x \parallel C_2$ | $\bar{6}m2$ D_{3h} | A'_1 $E'', 1$ $E'', 2$ E', x E', y \downarrow $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & c \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ c & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$ $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \\ \cdot & c & \cdot \end{vmatrix}$ \downarrow \downarrow | E' A_2'' |
| $z \parallel C_6, x \parallel \sigma_v$ | 6mm C_{6v} | A_1, z E_1, x E_1, y $E_2, 1$ $E_2, 2$ | E_1 A_1 |

| 1 | 2 | | 3 | | | | | | | 4 |
|---|---|---|---|---|--|---|---|--------------|----------|---|
| Кубическая | $\begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{vmatrix}$ | $\begin{vmatrix} b+3^{1/2}c & \cdot & \cdot \\ \cdot & b-3^{1/2}c & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix}$ | $\begin{vmatrix} c-3^{1/2}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & c-3^{1/2}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2c \end{vmatrix}$ | $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{vmatrix}$ | $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{vmatrix}$ | $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{vmatrix}$ | $\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{vmatrix}$ | M | | |
| $x, y, z \parallel C_2^1, C_2^1, C_2^2$ | 23 | T | A | $E, 1$ | $E, 2$ | F, x | F, y | F, z | F | |
| | $m3$ | T_h | A_g | $E_g, 1$ | $E_g, 2$ | $F_g, 1$ | $F_g, 2$ | $F_g, 3$ | F_u | |
| | | | \downarrow | $\begin{vmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix}$ | $\begin{vmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & \sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 \end{vmatrix}$ | \downarrow | \downarrow | \downarrow | | |
| $x, y, z \parallel$ осям C_4 | 432 | O | A_1 | $E, 1$ | $E, 2$ | $F_2, 1$ | $F_2, 2$ | $F_2, 3$ | F_1 | |
| $x, y, z \parallel$ осям S_4 | $\bar{4}3m$ | T_d | A_1 | $E, 1$ | $E, 2$ | F_2, x | F_2, y | F_2, z | F_2 | |
| $x, y, z \parallel$ осям C_4 | $m3m$ | O_h | A_{1g} | $E_g, 1$ | $E_g, 2$ | $F_{2g}, 1$ | $F_{2g}, 2$ | $F_{2g}, 3$ | F_{1u} | |

Все компоненты тензоров КР-колебаний типа A класса C_1 и типа A_g класса C_i отличны от нуля. В тех классах, где встречаются колебания, активные в ИК и КР, рядом с обозначением неприводимого представления в КР указаны направления вектора поляризации в колебании, например F_2, x .

Приложение Ж

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ РАМАН-ТЕНЗОРА

Тензор КР определен в системе координат, жестко связанной с кристаллографическими или молекулярными осями в данной точечной группе. Очень часто в практической спектроскопии возникает задача получения и интерпретации спектра КР кристалла, повернутого относительно того положения, в котором тензор КР известен. Кроме того, в некоторых группах в одной и той же геометрии рассеяния могут регистрироваться одновременно два различных типа симметрии колебаний, поэтому необходимо разделить их. Обе эти проблемы решаются одним образом: нахождением тензора КР в повернутой системе координат, т.е. определением тензора КР для повернутого кристалла. Для того чтобы найти вид тензора КР в новой системе координат, необходимо повернуть исходный тензор T на угол θ . Мы, однако, начнем с более простой процедуры – преобразование координат полярного вектора w при его повороте на произвольный угол θ так, как это изображено на рис. Ж1 (либо, что то же самое, при повороте системы координат на угол θ в противоположную сторону).

В этом случае новые компоненты x' , y' запишутся как

$$x' = x \cos \theta - y \sin \theta,$$

$$y' = x \sin \theta + y \cos \theta,$$

$$z' = z,$$

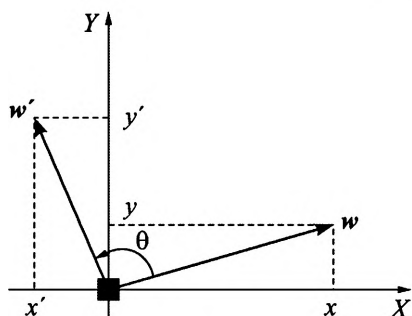


Рис. Ж1. Поворот вектора w
вокруг оси z на угол θ

или, в матричной форме,

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (\text{Ж1})$$

Таким образом, матрица

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{Ж2})$$

является матрицей преобразования компонент полярного вектора при повороте системы координат на угол θ вокруг оси z . Нетрудно убедиться, что матрицами преобразования при повороте вокруг осей x или y будут соответственно

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{Ж3})$$

Матрица обратного преобразования, т.е. от x', y', z' к x, y, z , есть матрица R^{-1} , обратная матрице R . По определению обратной матрицы, $R^{-1}R = E$, где E – единичная матрица. Элементы этих двух матриц связаны соотношением $(R^{-1})_{\alpha\beta} = R_{\beta\alpha}$, в чем легко убедиться, поменяв θ на $(-\theta)$ в матрице R , поскольку обратное преобразование есть поворот на $(-\theta)$. Таким образом, при переходе от новой системы координат к старой матрицей преобразования является

$$R^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{Ж4})$$

Если два полярных вектора, v и w , связаны соотношением $v = Tw$, где T – тензорная величина, то при повороте системы координат имеем

$$v' = T'w'.$$

Поскольку $v' = Rv$, $w' = Rw$, то

$$Rv = T'Rw,$$

или, помножая обе части равенства слева на R^{-1} ,

$$v = R^{-1} T' R w$$

и

$$T = R^{-1} T' R.$$

Проделав еще два раза процедуру умножения обеих частей последнего соотношения на R , R^{-1} , получим закон преобразования тензорных величин:

$$T' = R T R^{-1}, \quad (\text{Ж5})$$

где матрицы R и R^{-1} записаны выше. Соотношение (Ж5) и определяет закон преобразования тензора КР.

В кубической группе симметрии O_h , когда лабораторные оси x , y , z параллельны осям C_4 кристалла, раман тензор полносимметричного колебания A_{1g} имеет вид

$$\begin{vmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{vmatrix},$$

компоненты дважды вырожденного колебания E_g

$$\begin{vmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} -3^{1/2}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & 3^{1/2}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 \end{vmatrix},$$

а компоненты трижды вырожденного колебания F_{2g}

$$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

Полный тензор, описывающий интенсивность рассеяния, можно представить следующим образом:

$$\begin{vmatrix} A_{1g} + 4E_g & F_{2g} & F_{2g} \\ F_{2g} & A_{1g} + 4E_g & F_{2g} \\ F_{2g} & F_{2g} & A_{1g} + 4E_g \end{vmatrix}.$$

Мы видим, что полносимметричные и дважды вырожденные колебания характеризуются лишь диагональными членами раман-тензора и поэтому будут регистрироваться (или не регистрироваться) одновременно в спектре КР (см. рис. 5.10). Теперь повернем кри-

сталл на 45° вокруг его оси z . При этом раман-тензор полносимметричного колебания не изменится, а тензоры дважды и трижды вырожденных колебаний преобразуются к виду

$$T'(E_g, 1) = \mathbf{RTR}^{-1} =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix},$$

$$T'(E_g, 2) = \mathbf{RTR}^{-1} =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} -3^{1/2}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & 3^{1/2}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} 0 & -\sqrt{3}b & 0 \\ -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

$$F_{2g}, 1 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2}d \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d \\ -\frac{\sqrt{2}}{2}d & \frac{\sqrt{2}}{2}d & 0 \end{vmatrix} \quad F_{2g}, 2 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d \\ \frac{\sqrt{2}}{2}d & \frac{\sqrt{2}}{2}d & 0 \end{vmatrix}.$$

$$F_{2g}, 3 \rightarrow \begin{vmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

И в этом случае полный тензор интенсивности запишется как

$$\begin{vmatrix} A_{1g} + E_g + F_{2g} & 3E_g & F_{2g} \\ 3E_g & A_{1g} + E_g + F_{2g} & F_{2g} \\ F_{2g} & F_{2g} & A_{1g} + 4E_g \end{vmatrix}.$$

В последнем «повернутом» тензоре, несмотря на то что диагональные компоненты еще более усложнились, появилась возможность измерения одних только E_x -колебаний в xu -спектре. Поэтому, сравнивая поляризованные спектры «нормально» ориентированного и повернутого на 45° вокруг оси z кристалла, мы получаем возможность селективного определения колебаний всех типов симметрии в группе O_h . Именно эта ситуация изображена на рис. 5.10, где приведены поляризованные спектры ориентированного кубического монокристалла граната. Верхний спектр относится к случаю, когда кристаллографические оси образца параллельны лабораторным осям и поляризации падающего и рассеянного света параллельны оси x (или y , или z) кристалла. Второй же спектр получен при перекрестных поляризациях падающего и рассеянного света и для образца, повернутого относительно лабораторных осей на 45° . Ориентация образца относительно векторов поляризации света (лабораторных осей) показана на рис. 5.10.

Приложение 3

ЧАСТОТЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ

Таблица 3-1

Частоты колебаний двухатомных молекул
в газовой фазе (за исключением Cl_2)

| Молекула | Частота, см^{-1} |
|---------------|--|
| H_2 | 4157 (<i>орто</i>) 4162 (<i>пара</i>) |
| HD | 3630 |
| D_2 | 2993 |
| HF | 2907 |
| HCl | 2886 |
| HBr | 2558 |
| HI | 2233 |
| Cl_2 | 556 (жидкость) |
| Br_2 | 319 |
| I_2 | 213 |
| O_2 | 1555 |
| CO | 2140 |
| NO | 1877 |
| N_2 | 2330 |

Таблица 3-2

Колебания распространенных трехатомных молекул,
линейных и угловых

| Молекула | Форма | Колебание | | |
|-----------------|----------|------------------------------------|----------------------------|--|
| | | симметричное валентное, ν_1 | деформационное, ν_2 | антисимметричное валентное, ν_3 |
| CO_2 | Линейная | 1286, 1388* | 667 | 2349 |
| SO_2 | Угловая | 1147 | 517 | 1351 |
| CS_2 | Линейная | 658 | 397 | 1533 |
| NO_2 | Угловая | 1325 | 752 | 1610 |
| NO_2^- | То же | 1327 | 806 | 1286 |
| SH_2 | » | 2615 | 1183 | 2627 |
| SiH_2 | » | 1995 | 999 | 1993 |

* Ферми-компоненты $2\nu_2$ и ν_1 .

Колебания тетраэдрических пятиатомных молекул*

| Молекула | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | Литературный источник |
|-------------------------------|---------|---------|---------------|----------|-----------------------|
| CH ₄ | 2915 | 1520 | 3072 | 1304 | 1 |
| CD ₄ | 2085 | 1075 | 2258 | 985 | 1 |
| CF ₄ (Liq.) | 907 | 434 | 1257 | 630 | 2, 3 |
| CCl ₄ (Liq.) | 459 | 217 | 789 | 313 | 4 |
| CBr ₄ | 269 | 128 | 673 | 182 | 5, 6 |
| Cl ₄ | 180 | 89 | 560, 570 | 122, 130 | 7, 8 |
| SiH ₄ | 2187 | 978 | 2183 | 910 | 1 |
| SiF ₄ (77K) | 797 | 261 | 991 | 374 | 9 |
| SiCl ₄ (Liq.) | 423 | 150 | 608, 628, 655 | 221 | 10 |
| SiBr ₄ (Liq.) | 249 | 92 | 485 | 139 | 6 |
| SiI ₄ | 168 | 62 | 405 | 90 | 7 |
| GeH ₄ | 1989 | 820 | 2110 | 934 | 1 |
| GeF ₄ | 738 | 205 | 800 | 260 | 11 |
| GeCl ₄ (Liq.) | 395 | 131 | 456 | 172 | 6 |
| GeBr ₄ (Liq.) | 235 | 79 | 327 | 111 | 6 |
| GeI ₄ | 159 | 60 | 264 | 79 | 7 |
| SnF ₄ | 621 | 230 | — | — | 12 |
| SnCl ₄ (Sol.) | 368 | 105 | 403 | 128 | 6 |
| SnBr ₄ (Liq.) | 220 | 64 | 278 | 88 | 6 |
| SnI ₄ | 151 | 43 | 220 | 63 | 7 |
| PbCl ₄ (Liq) | 327 | 93 | 349 | 110 | 13 |
| PbBr ₄ | 207 | 59 | 231 | 73 | 14 |
| PbI ₄ | 137 | 37 | 168 | 48 | 15 |
| NH ₄ ⁺ | 3033 | 1685 | 3134 | 1397 | 16 |
| SO ₄ ²⁻ | 981 | 451 | 1104 | 613 | 16 |

* Нумерацию колебательных мод и соответствующие им формы колебаний см. в прил. И.

Примечания.

1. Кольрауш К. // Спектры комбинационного рассеяния света. М.: ИЛ. 1952.
2. Fournier R.P., Savoie R., Bessette F., Cabana A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 1159–1164.
3. Daly F.P., Hopkins A.G., Brown C.W. // Spectrochim. Acta. 1974. V. 30A. P. 2159–2163.
4. Чумаевский Н.А. // ЖНХ. 1989. Т. 34. С. 1416–1420.
5. Bahnick D.A., Bennett W.E., Person W.B. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 2309–2316.
6. Дернова В.С., Ковалев И.Ф., Козлова Н.В., Воронков М.Г. // ДАН. 1973. Т. 211. С. 137–140.

7. Clark R.J.H., Dines T.J. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 1681–1686.
8. Stammreich H., Tavares Y., Bassist D. // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. P. 661–664.
9. Schettino V. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 18. P. 535–539.
10. Griffiths J.E. // Spectrochim. Acta. 1974. V. 30A. P. 169–180.
11. Schulz A., Klapötke T.M. // Spectrochim. Acta. 1995. V. 51A. P. 905–908.
12. Beattie R., Cheetham N., Gilson R., Livingston K.M.S., Reynolds D.J. // J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor. 1971. P. 1910–1913.
13. Clark R.J.H., Hunter B.K. // J. Mol. Struct. 1971. V. 9. P. 354–356.
14. Delvaulle M.L. // Compt. Rend. 1955. V. 240. P. 2132.
15. Александровская А.М., Ругина И.В., Годнев И.Н. // Опт. и спектр. 1959. Т. 7. С. 844.
16. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ. 1949.

Таблица 3-4

**Частоты валентных и деформационных колебаний
невзаимодействующих групп N–H, NH₂ и NH₃**

| | | | | |
|-------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---|
| R ₂ NH | Валентное | Деформационное в плоскости | Деформационное из плоскости | |
| | 3350–3450 см ⁻¹ | ~1600 | | |
| RNH ₂ | ν_s | ν_{as} | δ | |
| | 3270–3420 см ⁻¹ | 3350–3500 | 1590–1650 | |
| RNH ₃ | Симметричное валентное | Валентное дважды вырожденное | Симметричное деформационное | Деформационное дважды вырожденное |
| | 3150–3250 см ⁻¹ | 3250–3350 | 1200–1300 | 1450–1470 |

Таблица 3-5

**Частоты валентных и деформационных колебаний
невзаимодействующих групп SiH₂ и SiH₃**

| | | | | | |
|---------------------------------|--|---|--|--|------------------------|
| R ₂ SiH ₂ | Валентное симметричное и антисиммет- ричное | Ножничное δ | Маятниковое ρ_t | Веерное ρ_{π} | Крутильное ρ_f |
| | 2110–2150 см ⁻¹ | 930–950 | 480–540 | 800–870 | 560–690 |
| RSiH ₃ | Валентное симметричное и антисимме- тричное | Деформацион- ное симметрич- ное (зонтичное) | Деформаци- онное анти- симметричное (зонтичное) | Дважды вырожденное деформа- ционное | |
| | 2140–2190 см ⁻¹ | 910–930 | 930–950 | 680–720 | |

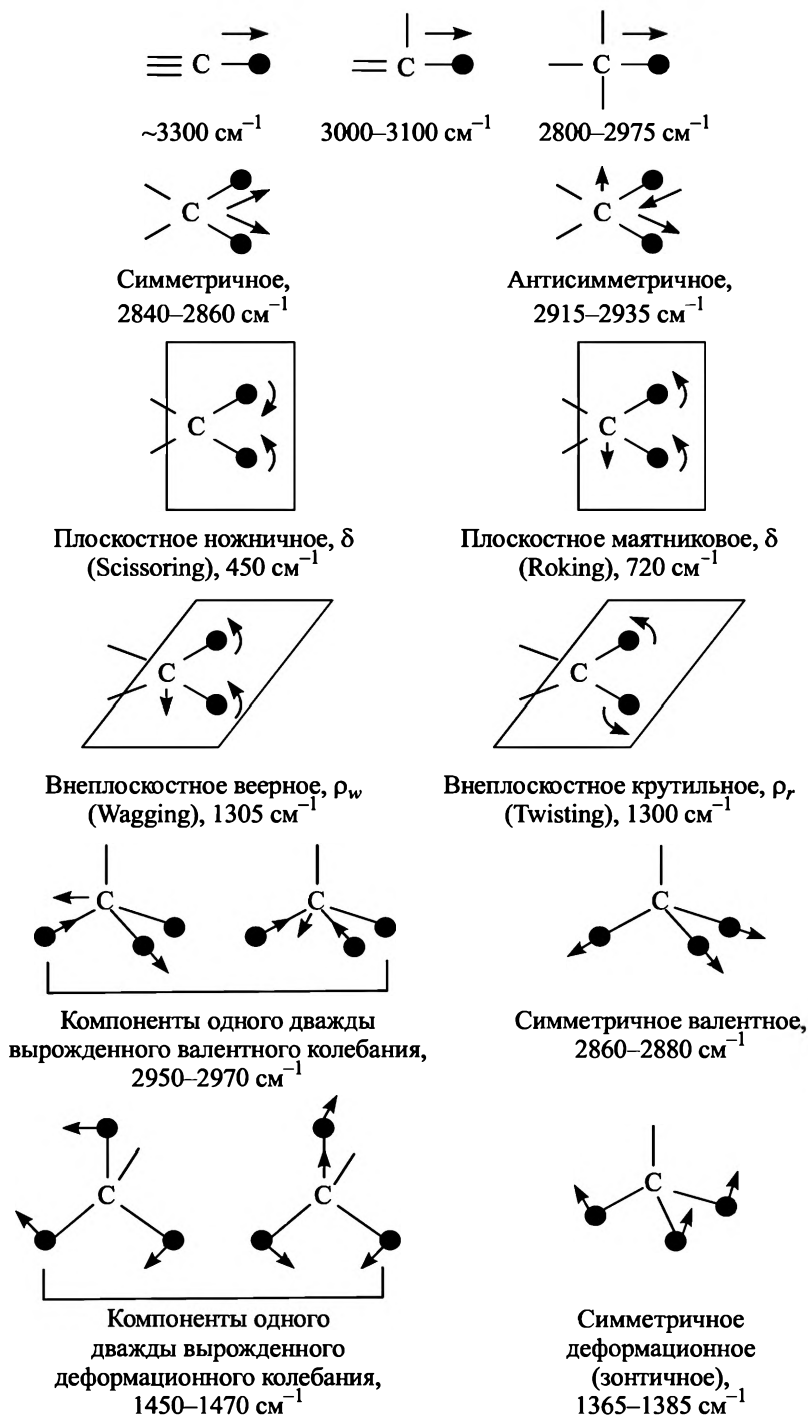


Рис. 3-1. Частоты валентных и деформационных колебаний не взаимодействующих групп C-H, CH₂ и CH₃

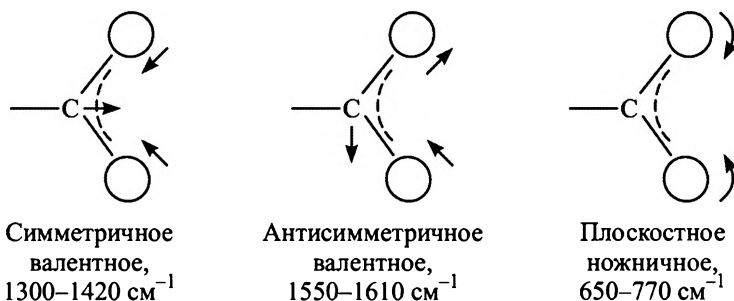


Рис. 3-2. Колебания карбоксилат-иона ($-\text{CO}_2^-$)

Таблица 3-6

Частоты характеристических колебаний органических соединений*

| Частота. см^{-1} | Колебание | Соединение |
|---------------------------|--|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 480–510 | S–S валентное | Диалкил дисульфиды |
| 615–630 | Деформация кольца | Монозамещенные бензолы |
| 650–660 | CCl валентное | Первичные хлоралканы |
| 620–715 | CS валентное | Диалкил дисульфиды |
| 585–740 | CS валентное | Алкил дисульфиды |
| 820–825 | C_3O скелетное валентное | Вторичные спирты |
| 720–830 | Колебание кольца | Паразамещенные бензолы |
| 749–835 | Скелетное валентное | Изопропильная группа |
| 877 | OO валентное | Перекись водорода |
| 850–900 | Симметричное CNC валентное | Вторичные амины |
| 837–905 | CC скелетное валентное | <i>n</i> -алканы |
| 830–930 | Симметричное COC валентное | Алифатические эфиры |
| 990–1010 | Дыхательное трехчленного цикла | Метазамещенные бензолы |
| 990–1010 | Дыхательное трехчленного цикла | Монозамещенные бензолы |
| 1015–1030 | CH деформационное плоскостное | Монозамещенные бензолы |
| 1020–1060 | Колебание кольца | Ортозамещенные бензолы |
| 950–1150 | CC валентные | <i>n</i> -алканы |
| 1188–1196 | Симметричное CO_2 валентное | Алкил сульфаты |
| 1205 | C_6H_5 –C-колебание | Алкил бензолы |
| 1200–1230 | Колебание кольца | Паразамещенные бензолы |
| 1251–1270 | CH деформационное плоскостное | <i>cis</i> -диалкил этилены |
| 1295–1305 | CH_2 крутильное | <i>n</i> -алканы |
| 1175–1310 | CH_2 крутильное и маятниковое | <i>n</i> -алканы |
| 1290–1314 | CH деформационное плоскостное | <i>trans</i> -диалкил этилены |
| 1330–1350 | CH деформационное | Изопропильная группа |

| 1 | 2 | 3 |
|-----------|---|--|
| 1368–1385 | CH ₂ симметричное деформационное | n-алканы |
| 1370–1390 | Валентное кольца | Нафталины |
| 1385–1415 | Валентное кольца | Антрацены |
| 1465–1466 | CH ₂ деформационное | n-алканы |
| 1446–1473 | CH ₃ , CH ₂ деформационное | n-алканы |
| 1550–1630 | Валентные кольца (дублет) | Производные бензола |
| 1590–1650 | NH ₂ ножничные | Первичные амины |
| 1649–1654 | C=O симметричное валентное | Карбоновые кислоты (циклические димеры) |
| 1700–1725 | C=O валентное | Алифатические кетоны |
| 1720–1740 | C=O валентное | Алифатические альдегиды |
| 2100–2160 | C≡C валентное | Алкил ацетилены |
| 2232–2251 | C≡N валентное | Алифатические нитрилы |
| 2231–2301 | C≡C валентное | Диалкил ацетилены |
| 2560–2590 | SH валентное | Тиолы |
| 2849–2861 | CH ₂ симметричное валентное | n-алканы |
| 2883–2884 | CH ₃ симметричное валентное | n-алканы |
| 2912–2929 | CH ₂ антисимметричное валентное | n-алканы |
| 2965–2969 | CH ₃ антисимметричное валентное | n-алканы |
| 3000–3100 | CH (ароматическое) валентное | Производные бензола |
| 3330–3400 | Связанное антисимметричное NH ₂ валентное | Первичные амины |

* Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.B., Graselli J.G. // The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Boston: Acad. Press, 1991.

Таблица 3-7

Характеристические частоты колебаний распространенных связей

| Связь | Частота. см ⁻¹ | Примечания |
|--------------------|---------------------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 |
| R–C≡C–R' | 2190–2260 | Очень сильная в КР |
| H–C≡C–R' | 2100–2140 | |
| R–C≡N | 2210–2260 | Сильная в КР |
| H–C≡N | 2060–2090 | |
| [C≡N] ⁻ | 2080 | |
| C=C, C≡N | 1600–1700 | |
| R>C=C=C<R' | 1060–1130 (сим.) 1900–2000 (асим.) | Слабая в ИК, сильная в КР Сильная в ИК, слабая в КР |

| 1 | 2 | 3 |
|---------------------------------|--|---|
| --N=C=O | 1400–1450 (в фазе) 2250–2300 (в пр. ф.) | Слабая в ИК, сильная в КР Сильная в ИК, слабая в КР |
| --N=C=S | 925–1090 (в фазе) 2000–2300 (в пр. ф.) | Слабая в ИК, сильная в КР Сильная в ИК, слабая в КР |
| --N=C=N-- | 2100–2160 | Сильная в ИК |
| H--N=S=O | 1090 (в фазе) 1261 (в пр. ф.) | |
| Ph--N=S=O | 1155 (в фазе) 1306 (в пр. ф.) | |
| Me--N=C=S | CN: 2050–2109 CS: 718–837 | |
| $\text{Me--S--C}\equiv\text{N}$ | CN: 2080–2130 CS: 693–820 | |
| =C=O | 1715 | Среднее значение. В соединениях с электронно отрицательными заместителями повышается до 1928 см^{-1} (F--CO--F), при образовании Н-связи понижается до $\sim 1640\text{ см}^{-1}$. Очень полезна для диагностики Н-связи. В сопряженных системах также понижается до 1670 см^{-1} |
| --N=O | 1580 | Среднее значение. Частота изменяется подобно тому, как в случае =C=O |
| --NO_2 | 1350 (сим.) 1550 (асим.) | |
| --O--NO_2 | 1250–1300 (сим.) 1610–1650 (асим.) | |
| Si--O--Si | 1000–1100 | Антисимметричная мода, слабая в КР |
| Si--OH | 830–920 | Si–O валентное |
| Si--Cl | 470–550 | |
| Si--F | 800–1000 | |
| P=O | 1250–1350 | Те же тенденции, что и для =C=O и --N=O |
| --S=O | 1020–1060 | |
| --SO_2^{2-} | 1140–1160 (в фазе) 1300–1350 (в пр. ф.) | |
| C=S | 1050–1400 | |
| --S--S-- | 400–500 | Сильная в КР |
| C--F | 1000–1400 | |
| C--Cl | 600–800 | Сильная в КР |
| C--Br | 500–600 | Сильная в КР |
| C--I | 480–600 | Сильная в КР |
| --Me--O--Me-- | 450–600 | Мостиковый кислород в оксидах |

Частоты колебаний связей X–H*

| Связь** | Частота. см ⁻¹ | Примечания |
|-------------------------------------|---------------------------|---|
| Li–H | 1360 | Максимальное значение. Частота сильно уменьшается при образовании водородной связи (до 1450 см ⁻¹ для сильной симметричной водородной связи (F ^{...} H ^{...} F) ⁻) |
| Be–H | 1960 | |
| B–H | 2400 | |
| F–H | 3950 | |
| Na–H | 1133 | Сильная в КР Сильная в КР Максимальное значение. Частота сильно уменьшается при образовании водородной связи |
| Mg–H | 1433 | |
| Al–H | 1700–1900 | |
| Si–H | 2050–2280 | |
| P–H | 2350–2440 | |
| S–H | 2550–2600 | |
| Cl–H | 2886 | |
| K–H | 956 | |
| Ca–H | 1260 | |
| Ga–H | 1830 | |
| (CH ₃) ₂ GaH | 1869 | |
| Ge–H | 2120 | |
| (CH ₃) ₃ GeH | 2049 | |
| CH ₃ GeH ₃ | 2085 | |
| As–H | 2150 | |
| (CH ₃) ₂ AsH | 2080 | |
| Se–H | 2300 | |
| Br–H | 2560 | |
| Rb–H | 908 | |
| Sr–H | 1172 | |
| In–H | 1425 | |
| Sn–H | 1580 | |
| Sb–H | 1890 | |
| Te–H | 2070 | |
| I–H | 2230 | |
| (CH ₃) ₃ PbH | 1709 | |

* Miller F.A., Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W. Spectra of X–H Systems // Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra. New Jersey: Wiley-Intersci., 2003.

Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

** О колебаниях связей C–H, N–H, O–H см. гл. II.

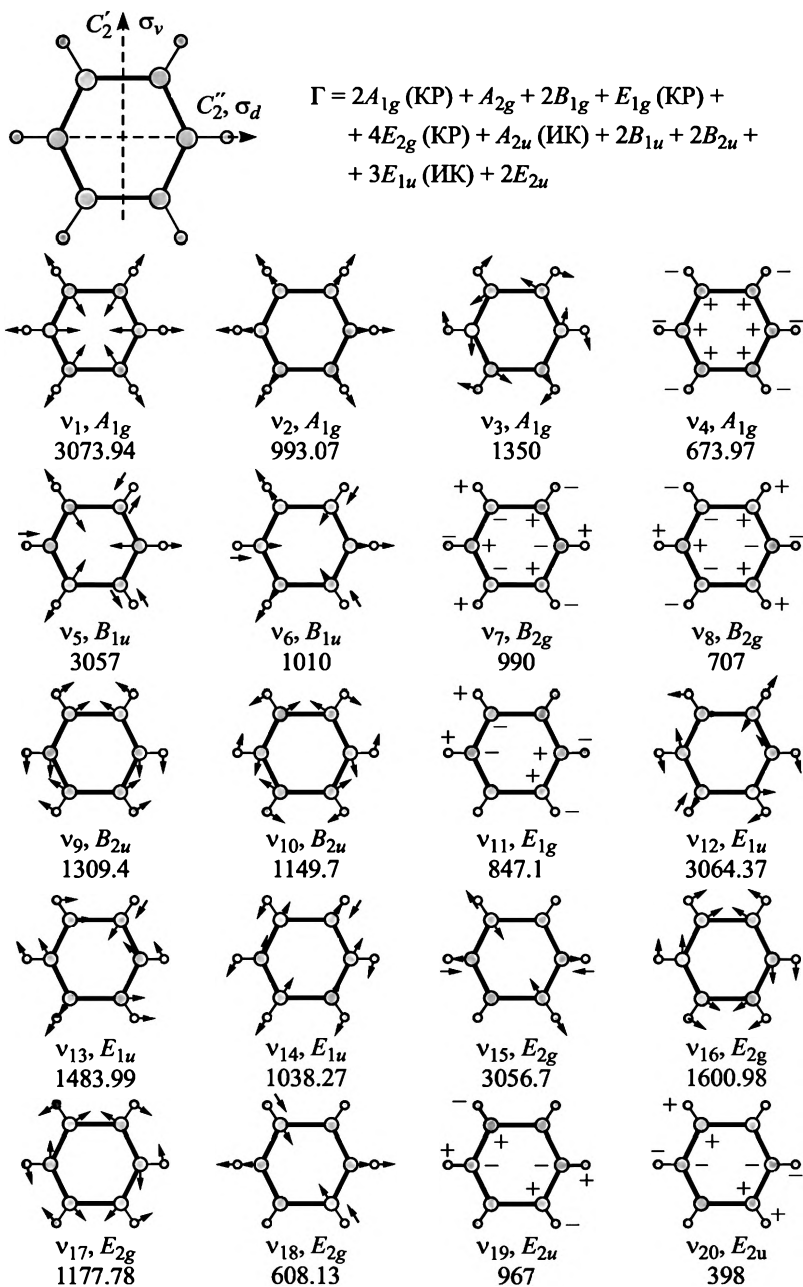


Рис. 3-3. Колебания молекулы бензола C_6H_6 (группа D_{6h})
(для нумерации мод использована система Герцберга)*

* Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949.

Callegari A., Merker U., Engels P., Srivastava H.K., Lehmann K.K., Scoles G. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 10583–10596.

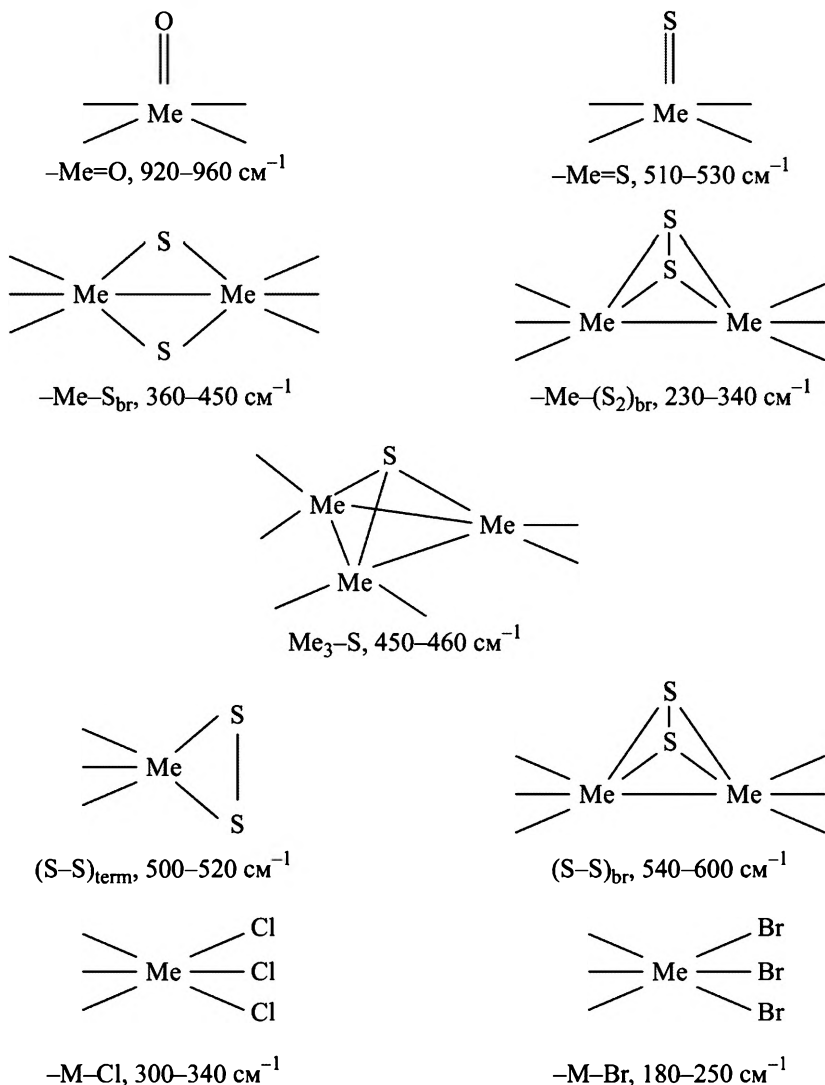


Рис. 3-4. Колебания связей Ме-халькоген, Ме-галоген и S-S в металло-кластерных соединениях (Me-Mo, W, Re)*

* Fedin I.P., Kolesov B.A., Mironov Yu.I., Fedorov I.E. // Polyhedron. 1989. V. 8. P. 2419–2423.

Fedin I.P., Sokolov M. N., Mironov Yu.I., Kolesov B.A., Tkachev S.I., Fedorov I.E. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 167. P. 39–45.

Fedin I.P., Mironov Yu.I., Sokolov M.N., Kolesov B.A., Fedorov I.E., Yufit D.S., Struchkov Yu.T. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 174. P. 275–282.

Fedin I.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Kolesov B.A., Fedorov I.E., Mironov A.I., Yufit D.S., Slovohtov Yu.L., Struchkov Yu.T. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 175. P. 217–229.

Fedin I.P., Kolesov B.A., Mironov Yu.I., Geras'ko O.A., Fedorov I.E. // Polyhedron. 1991. V. 10. P. 997–1005.

Таблица 3-9

Частоты колебаний изотопованалогов молекул H_2O (газ), см^{-1} *

| Молекула | ν_1 | ν_2 | ν_3 |
|---------------------------|---------|---------|---------|
| H_2^{16}O | 3657.05 | 1594.75 | 3755.93 |
| H_2^{17}O | 3653.15 | 1591.32 | 3748.32 |
| H_2^{18}O | 3649.69 | 1588.26 | 3741.57 |
| HD^{16}O | 2723.68 | 1403.48 | 3707.47 |
| D_2^{16}O | 2669.40 | 1178.38 | 2787.92 |
| T_2^{16}O | 2233.9 | 995.37 | 2366.61 |

* Halonen L., Carrington T.Jr. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 4171–4185.

Таблица 3-10

Частоты колебаний моноатомных полупроводниковых кристаллов, см^{-1}

| Соединение | Частота |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| C, алмаз кубический | 1332 |
| C, алмаз гексагональный (лонсдэйлит) | 1280 [*] (A_{1g}) |
| Si | 521 |
| Ge | 301 |

Denisov V.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Aksenenkov V.V., Kirichenko A.N., Kuzmin N.V., Kulniiskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D. // Diamond & Related Materials. 2011. V. 20. P. 951–953.

Таблица 3-11

Частоты оптических фононов диатомных полупроводниковых кристаллов со структурой типа цинковой обманки (T_d^2)

| Соединение | TO , см^{-1} | LO , см^{-1} | Литературный источник |
|------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| SiC | 783–796 | 829 | 1 |
| ZnS | 274 | 349 | 2 |
| ZnSe | 206 | 252 | 2 |
| ZnTe | 179 | 206 | 2 |
| CdTe | 140 | 171 | 2 |
| BN | 1055 | 1285 | 3 |
| BP | 829 | 829 | 2 |
| AlP | 440 | 501 | 2 |
| AlSb | 319 | 340 | 2 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|-----|-----|---|
| GaN _d | 562 | 748 | 4 |
| GaP | 367 | 403 | — |
| GaAs | 269 | 292 | — |
| GaSb | — | 229 | — |
| InP | 307 | 343 | — |
| InAs | 215 | 234 | — |
| InSb | 185 | 197 | 5 |

Примечания.

1. Karch K., Pavone P., Windl W., Schutt O., Strauch D. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. Iss. 23. P. 17054–17063; Nakashima S., Tahara K. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. Iss. 9. P. 6339–6344; Feldman D.W., Parker J.H., Choyke W.J., Patrick L. // Phys. Rev. 1968. V. 173. Iss. 3. P. 787; Olego D., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. Iss. 2. P. 1151–1160.

2. Уилкинсон Г.Р. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов // Применение спектров комбинационного рассеяния / под ред. А. Андерсона. М.: Мир. 1977. 586 с.

3. Shimada K., Sota T., Suzuku K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. Iss. 9. P. 4951–4958.

4. Zi J., Wan X., Wei G., Zhang K., Xie X. // J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 6323–6328.

5. Price D.L., Rowe J.M., Nickov R.M. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. Iss. 4. P. 1268–1279.

Таблица 3-12

Частоты оптических фононов диатомных полупроводниковых кристаллов со структурой типа вюрцита C_{6v}^4

| Соединение | A_1 | | E_1 | | E_2 | | Литературный источник |
|------------|---------|-----------|-------|-----------|-------|---------|-----------------------|
| | LO | TO | LO | TO | 1 | 2 | |
| BN | 1258 | 1006–1053 | 1281 | 1053–1085 | 476 | 989 | 1 |
| AlN | 663 | 514 | 821 | 614 | 303 | 426 | 2 |
| GaN | 710–735 | 533 | 741 | 558 | 145 | 560–579 | 3 |
| InN | 586 | 447 | 593 | 476 | 87 | 488 | 4 |
| BeO | 1085 | 678 | 1095 | 722 | 684 | 340 | 5, 6 |
| ZnO | 574 | — | 583 | — | — | — | 6 |
| ZnS | 352 | 274 | 352 | 274 | 55 | — | 6 |
| CdS | 305 | 234 | 307 | 243 | 43 | 256 | 6 |

Примечания.

1. Shimada K., Sota T., Suzuku K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 9. P. 4951–4958.

2. Carlone C., Lakin K.M., Shanks H.R. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 4010.

3. Akasaki I., Amano H. // Properties of Group III Nitrides / ed. J.H. Edgar. EMIS Datareviews Ser. 1994. N 11. P. 30–34 (an INSPEC publication); Siegle H., Kaczmareczk G., Filippidis L., Litvinchuk L., Hoffmann A., Thorsen C. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. Iss. 11. P. 7000–7004; Zi J., Wan X., Wei G., Zhang K., Xie X. // J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 6323–6328.

4. Davydov V.Yu., Emtsev V.I., Goncharuk A.N., Smirnov A.N., Petrikov V.D., Mamutin V.I., Vekshin V.A., Ivanov S.V., Smirnov M.B., Inushima T. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 3297–3299.

5. Loh E. // Phys. Rev. 1968. V. 166. P. 673.

6. Arguello C.A., Rousseau D.L., Porto S.P.S. // Phys. Rev. 1968. V. 181 P. 1351.

Колебания кристаллов минералов

Весь спектр колебаний силикатов ($50\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) может быть условно разделен на следующие области:

$50\text{--}300\text{ см}^{-1}$ – смешанные трансляции катионов и анионов SiO_4 ;

$300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ – либрационные колебания SiO_4 ;

$400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания SiO_4 ;

$700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания SiO_4 .

Таблица 3-13

Характеристические частоты колебаний молекулярных фрагментов в кристаллах минералов, см^{-1} (см. также прил. II)

| Анион | Частота |
|----------------------|--|
| $[\text{CO}_3]^{2-}$ | 1080–1090 (кальцит, CaCO_3 , смитсонит, ZnCO_3) |
| $[\text{SO}_4]^{2-}$ | 1000 (барит, BaSO_4 , целестин, SrSO_4) |
| $[\text{PO}_4]^{3-}$ | 965 (апатит, $\text{Ca}_5(\text{Fe, Cl, OH})(\text{PO}_4)_3$) |

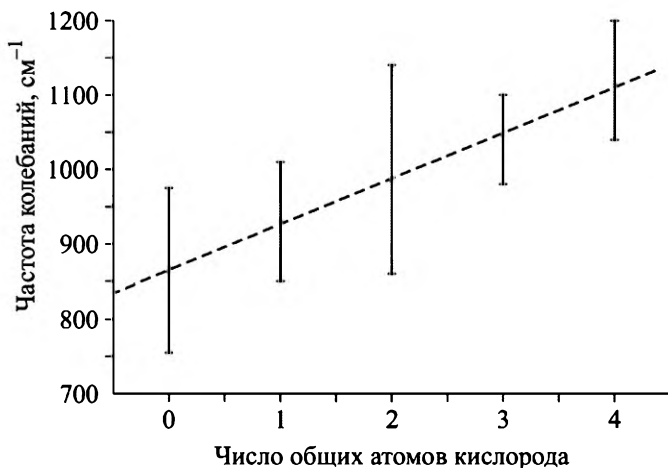


Рис. 3-5. Частота валентных полносимметричных колебаний анионов SiO_4 в силикатах в зависимости от числа общих для соседних тетраэдров атомов кислорода: 0 – орто, 1 – диорто, 2 – кольцевые и цепочечные, 3 – ленточные, 4 – каркасные

Приложение И

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В СТРУКТУРЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Структура большей части неорганических кристаллов основана на смешанной ионно-ковалентной связи, где ионная составляющая образуется от взаимодействия катионов и анионов в решетке, а ковалентная описывает связь внутри молекулярного фрагмента, выполняющего роль одного из ионов решетки (чаще всего аниона). Молекулярные ионы имеют обычно достаточно простую геометрию, а их частоты колебаний меняются от соединения к соединению относительно слабо и хорошо известны. Сложность, однако, заключается в том, что позиционная симметрия молекулярного иона в решетке кристалла, как правило, ниже симметрии свободного иона, что приводит к частичному изменению его колебательного спектра благодаря расщеплению вырожденных мод. Например, группа симметрии свободного карбонат-иона CO_3^{2-} D_{3h} , а в кристалле арагонита CaCO_3 она понижается до C_s , и в кристалле наблюдаемый спектр колебаний молекулярного иона представлен большим числом линий, чем в спектре свободного иона. При этом частоты его колебаний в кристалле остаются в тех же областях, что и частоты свободного иона, и знание последних очень сильно облегчают задачу интерпретации спектра.

Для определения частот колебаний иона правильное получить его колебательный спектр либо в газовой фазе, либо в матрице замороженного газа. Но иногда в публикациях приводятся спектры молекулярных ионов в водных растворах. Последний вариант, несмотря на свою привлекательность, таит в себе опасность получения искаженной информации, поскольку молекулы воды, будучи сильными донорами водородной связи, могут образовывать ее с периферийными атомами иона, либо координировать центральный атом. В обоих случаях спектр может заметно отличаться от спектра невозмущенного молекулярного иона. Поэтому чаще всего спектр иона измеряется в кристаллической фазе, учитывая, что он может несколько меняться от одного состава кристалла к другому.

С целью получения первоначальных сведений о возможных колебаниях молекулярного иона в кристалле ниже представлены формы активных в ИК и КР колебаний свободных молекулярных ионов различной геометрии, распространенных в неорганической химии. Обычно частоты колебаний одного и того же типа симметрии, например, полносимметричных валентных, монотонно меняются в химическом ряду, например, в ряду галогенидов элементов третьей группы. Однако соотношение между частотами колебаний разных типов симметрии молекулярных ионов одной и той же геометрии, в особенности для молекул с центром инверсии, может меняться в ряду при изменении отношения масс центрального атома и лигандов. Для того чтобы учесть это обстоятельство, в каждом случае измеряются частоты наблюдаемых колебаний для однотипных ионов с различным соотношением масс составляющих их атомов.

Приводимые ниже сведения устанавливают также связь между спектроскопическим обозначением моды (ν_1 , ν_2 , ν_3 и т.д.) и формой (типом симметрии) соответствующего колебания. Конечно, эти обозначения могут быть произвольными, но обычно авторы стараются придерживаться одного порядка для облегчения понимания текста статей. Для простых случаев этот порядок хорошо известен и используется в большей части работ. Однако для молекул, спектр которых содержит два или более колебаний одного типа симметрии, порядок обозначения колебаний разными авторами может нарушаться, что, конечно, необходимо иметь в виду. Особенно критичным это оказалось для молекулы бензола и его производных, где благодаря большому числу колебаний и многочисленности работ, посвященных данной теме, установилось две системы обозначений: система Герцберга (Herzberg) и Вильсона (Wilson).

Для вырожденных колебаний молекул, для которых две или три главных оси симметрии физически эквивалентны, приводятся направления смещений атомов только для одной компоненты колебания. Другие компоненты соответствуют смещениям вдоль оставшихся осей системы координат. Реальное колебание является суперпозицией компонент (двух – для дважды вырожденных, и трех – для трижды вырожденных мод). Поскольку фазы колебаний каждой составляющей не определены, то суммарное колебание в общем случае представляет собой смещение атома по контуру эллипса для дважды вырожденных и эллипсоида вращения для трижды вырожденных колебаний.

1. Линейные трехатомные молекулы XY_2 группы $D_{\sigma h}$

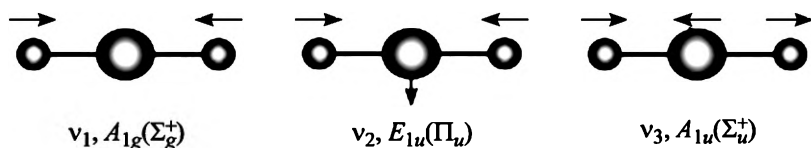


Рис. И1. Колебания линейных трехатомных молекул

$$\Gamma = A_{1g} (\text{КР}) + A_{1u} (\text{ИК}) + E_{1u} (\text{ИК})$$

Таблица И1

Частоты колебаний анионов галогенидов металлов XY_2

| Анион | ν_1 | ν_2 | ν_3 | Литературный источник |
|-------------------|---------|---------|---------|-----------------------|
| CuCl_2^- | 302 | 108 | 407 | 1 |
| CuBr_2^- | 194 | 81 | 326 | 1 |
| CuI_2 | 148 | 65 | 279 | 1 |
| ZnF_2 | 596 | 150 | 754 | 2 |
| ZnCl_2 | 352 | 100–103 | 503 | 3 |
| ZnBr_2 | 223 | 71 | 404 | 3 |
| ZnI_2 | 163 | 68 | 337 | 4 |

Примечания.

1. Person I., Sandstrom M., Steel A.T., Zapetero M.J., Aakesson R. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4075.
2. Givan A., Loewenschuss A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 3809.
3. Givan A., Loewenschuss A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 2228.
4. Konings R.J., Fearon J.E. // Chem. Phys. Lett. 1993 V. 206. P. 57.

2. Плоские тригональные ионы XY_3 (CO_3^{2-} , NO_3^-) группы D_{3h}

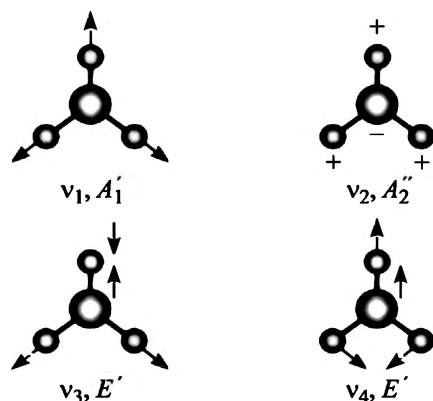


Рис. И2. Колебания плоских тригональных ионов

$$\Gamma = A'_1 (\text{КР}) + A''_2 (\text{ИК}) + 2E' (\text{ИК, КР})$$

Таблица И2

Колебания анионов CO_3^{2-} , NO_3^- в структуре кристаллов

| Соединение | Метод | $\nu_1 (A'_1)$ | $\nu_2 (A''_2)$ | $\nu_3 (E')$ | $\nu_4 (E')$ | Литературный источник |
|--|----------|----------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, кальцит | ИК КР | – 1087 | 879 – | 1429–1492 1432 | 706 714 | 1 |
| $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, арагонит | ИК КР | 1080 1084 | 866 852 | 1504, 1492 1460 | 711, 706 704 | 1 |
| $\text{Na}(\text{NO}_3)$ | ИК КР | – 1068 | 831 – | 1405 1385 | 692 724 | 2 |
| $\text{K}(\text{NO}_3)$ | ИК КР | – 1049 | 828 – | 1370 1390 | 695 716 | 2 |
| SO_3 (газ) | – | 1069 | 499 | 1392 | 530 | 3 |

Примечания.

1. Bhagavantam S., Venkatarayudu T. // Proc. Indian. Acad. Sci. 1939. V. 9A. P. 224.
2. Nakagawa I., Walter J.L. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 1389.
3. Brassington N.J., Edwards H.G.M., Farwell D.W., Long D.A., Mansour H.R. // J. Raman Spectroscopy. 1978. V. 7. P. 154–157.

Колебания анионов CO_3^{2-} и NO_3^- приведены в табл. И2 такими, какими их представили авторы применительно к спектру свободной молекулы группы D_{3h} . В кристалле же и симметрия мод, и их число отличаются от того, что должно быть в свободной молекуле. Соответствие между внутримолекулярными колебаниями свободного иона CO_3^{2-} и его колебаниями в кристалле арагонита приведено на рис. И3, а частоты колебаний с учетом симметрии кристалла – в табл. И3.

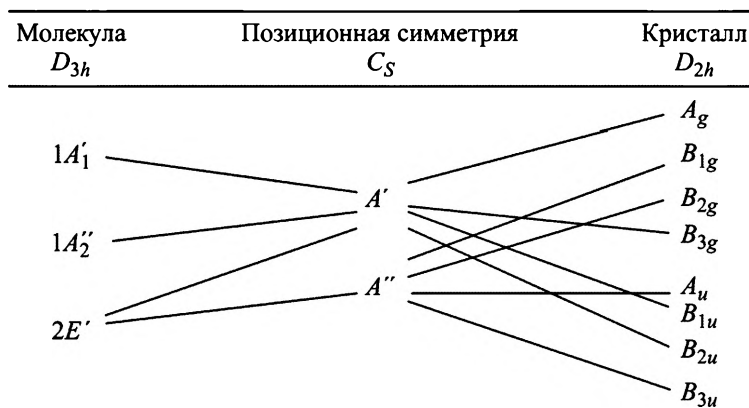


Рис. И3. Корреляции между внутримолекулярными колебаниями свободного иона CO_3^{2-} и его колебаниями в кристалле арагонита

Колебания анионов CO_3^{2-} в арагоните с учетом симметрии кристалла*

| $\nu_1 (A'_1)$ | | $\nu_2 (A''_2)$ | | $\nu_3 (E')$ | | $\nu_4 (E')$ | | | |
|----------------|----------|-----------------|----------|--------------|-----------------------|--------------|----------|----------|----------|
| A_g | B_{3g} | A_g | B_{2g} | A_g | B_{1g} или B_{2g} | A_g | B_{1g} | B_{2g} | B_{3g} |
| 1085 | — | 853 | 907 | 1462 | 1574 | 705 | 721 | 717 | 701 |

* Frech R., Wang E.C., Bates J.B. // Spectrochim. Acta. 1980. V. 36A. P. 915–919.

3. Плоские квадратные молекулы XY_4 группы D_{4h}

Плоские квадратные ионы D_{4h} симметрии не слишком широко распространены в неорганической химии. Однако в координационных соединениях часто встречаются структурные фрагменты, формально не относящиеся к квадратным ионам, но колебания которых хорошо описываются именно колебаниями квадратных молекул. Например, если такой фрагмент является частью полимерной цепочки. Поэтому необходимость обращения к теоретическому спектру квадратных молекул существует и мы приводим его здесь.

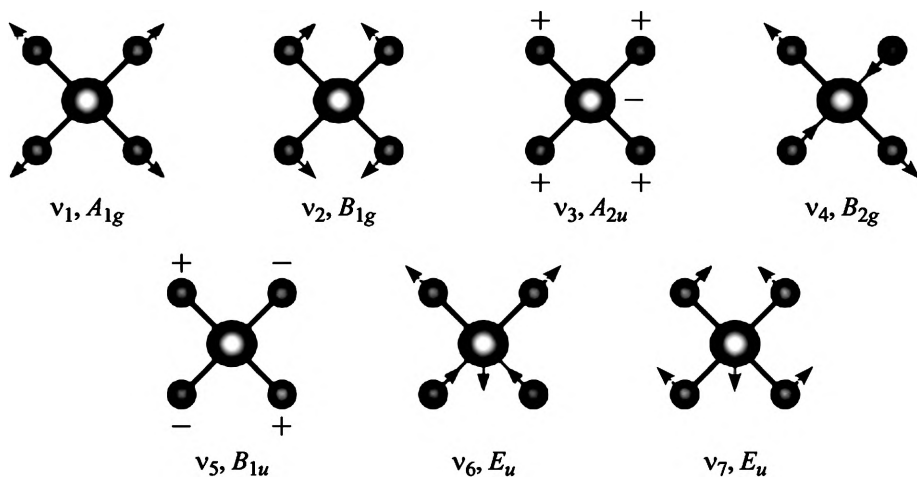


Рис. И4. Колебания плоских квадратных анионов XY_4

$$\Gamma = A_{1g}(\text{КР}) + B_{1g}(\text{КР}) + B_{2g}(\text{КР}) + B_{1u} + A_{2u}(\text{ИК}) + 2E_u(\text{ИК})$$

**Колебания плоских квадратных анионов XY_4 галогенидов
переходных металлов**

| Анион | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | ν_6 | ν_7 | Литературный источник |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------------|
| $[\text{AuCl}_4]$ | 347 | 171 | 151 | 324 | 356 | 173 | 1, 2 |
| $[\text{AuBr}_4]$ | 212 | 102 | — | 196 | 252 | ~110 | 2, 3 |
| $[\text{AuI}_4]^-$ | 148 | 75 | — | 110 | 192 | 113 | 1 |
| $[\text{PdCl}_4]^2$ | 303 | 164 | 150 | 275 | 321 | 161 | 2, 4 |
| $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ | 188 | 103 | 114 | 172 | 243 | 104 | 1, 4 |
| $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ | 330 | 171 | 147 | 312 | 313 | 165 | 2, 4 |
| $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ | 208 | 106 | 105 | 194 | 227 | 112 | 2, 4 |
| $[\text{PtI}_4]^{2-}$ | 155 | 85 | 105 | 142 | 180 | 127 | 1, 4 |

Примечания.

1. *Ferraro J.R.* Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds. N. Y.: Plenum Press, 1971.

2. *Degen L.A., Rowlands A.J.* // Spectrochim. Acta. 1991. V. 47A. P. 1263.

3. *Bosworth Y.M., Clark R.J.H.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. P. 381.

4. *Goggin P.L., Mink J.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974. P. 1479.

4. Тетраэдрические ионы XY_4 (группа T_d)

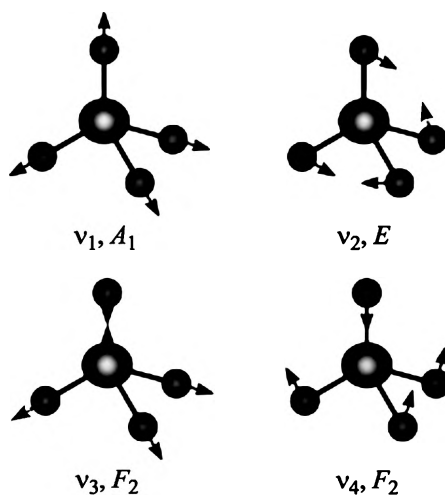


Рис. И5. Колебания тетраэдрических ионов XY_4

$$\Gamma = A_1 (\text{КР}) + E (\text{КР}) + 2F_2 (\text{ИК, КР})$$

**Частоты колебаний тетраэдрических (T_d) оксианионов
переходных элементов (водные растворы)**

| Анион | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | Литературный источник |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------------|
| RuO_4 (жидкость) | 822 | 323 | 914 | 334 | 1 |
| OsO_4 (газ) | 965 | 333 | 960 | 322 | 2, 3 |
| MnO_4^- | 839 | 360 | 914 | 430 | 4 |
| TcO_4^- | 912 | 325 | 912 | 336 | 4 |
| ReO_4^- | 971 | 331 | 920 | 332 | 4 |
| CrO_4^{2-} | 846 | 349 | 890 | 368 | 4 |
| MoO_4^{2-} | 897 | 317 | 837 | — | 4 |
| WO_4^{2-} | 931 | 325 | 838 | — | 4 |
| FeO_4^{2-} | 778 | — | 800 | 320 | 5 |
| RuO_4^{2-} | 856 | — | 807 | 330 | 5 |
| VO_4^{3-} | 826 | 336 | 804 | — | 4 |

Примечания.

1. Griffith W.P. // J. Chem. Soc., Sect. A. 1968. P. 1663.
2. McDowell R.S., Goldblatt M. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 625.
3. Huston J.L., Claassen H.H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 5646.
4. Weinstock N., Schulze H., Muller A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 5063.
5. Griffith W.P. // J. Chem. Soc., Sect. A. 1966. P. 1467.

**Частоты колебаний тетраэдрических (T_d) оксианионов
переходных элементов в различных кристаллических матрицах**

| Анион | Матрица | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | Литературный источник |
|------------------|--------------------------|---------|---------|---------------|---------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| MnO_4^- | $\text{K}[\text{MnO}_4]$ | 845 | 353 | 906, 914, 919 | 395, 400, 403 | 1 |
| TcO_4^- | $\text{K}[\text{TcO}_4]$ | 910 | 385 | 885, 917 | 327 | 2 |
| ReO_4^- | $\text{K}[\text{ReO}_4]$ | 969 | 339 | 898, 926 | 352 | 2 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|-------------------------------|----------|----------|------------------|------------------|---|
| CrO_4^{2-} | $\text{Na}_2[\text{CrO}_4]$ | 851 | 351 | 900, 933 | 391 | 3 |
| MoO_4^{2-} | $\text{Th}[\text{MoO}_4]_2$ | 955 | 467 | 783, 795 | 340–355 | 4 |
| WO_4^{2-} | $\text{Th}[\text{WO}_4]_2$ | 990 | 440 | 820, 915 | 342, 350 | 4 |
| MnO_4^{2-} | $\text{K}_2[\text{MnO}_4]$ | 813 | 325 | 836, 841 | 339 | 5 |
| FeO_4^{2-} | $\text{K}_2[\text{FeO}_4]$ | 830 | 336 | 786, 796 | 307, 312, 318 | 5 |
| VO_4^{3-} | $\text{Na}_3[\text{VO}_4]$ | 741, 771 | 333, 346 | 835 | 333, 346 | 6 |
| CrO_4^{3-} | $\text{Ba}_2[\text{CrO}_4]_2$ | 828 | 276 | | 319 | 5 |
| MnO_4^{3-} | $\text{K}_3[\text{MnO}_4]$ | 810 | 324 | 839 | 349 | 5 |
| ReO_4^{3-} | $\text{Li}_3[\text{ReO}_4]$ | 808 | 264 | 848, 863 | 317, 320, 333 | 5 |
| FeO_4^{3-} | $\text{K}_3[\text{FeO}_4]$ | 776 | 265 | 818 | 335, 347 | 5 |
| RuO_4 | $\text{K}[\text{RuO}_4]$ | 830 | 339 | 840 | 312, 317 | 5 |
| TiO_4^{4-} | $\text{Ba}_2[\text{TiO}_4]$ | 761 | 306, 315 | 775 | 765, 770, 780 | 5 |
| ZrO_4^{4-} | $\text{Li}_4[\text{ZrO}_4]$ | 792 | 332, 342 | 835, 831 | 380, 389 | 5 |
| HfO_4^{4-} | $\text{Li}_4[\text{HfO}_4]$ | 796 | 325, 332 | - | 366, 384 | 5 |
| VO_4^{4-} | $\text{Ba}_2[\text{VO}_4]$ | 818 | 319 | 762, 776, 788 | 361, 368, 379 | 5 |
| CrO_4^{4-} | $\text{Ba}_2[\text{CrO}_4]$ | 806 | 353, 361 | 825, 855, 873 | 390, 416, 419 | 5 |
| MoO_4^{+} | $\text{Ba}_2[\text{MoO}_4]$ | 792 | 328 | – | 352, 398 | 5 |
| WO_4^{+} | $\text{Ba}_2[\text{WO}_4]$ | 821 | 323 | – | 367, 398 | 5 |
| FeO_4^{+} | $\text{Ba}_2[\text{FeO}_4]$ | 762 | 257 | 846 | 320, 324 | 5 |
| CoO_4^{+} | $\text{Ba}_2[\text{CoO}_4]$ | 790 | 296, 303 | 830, 850 | 340 | 5 |

Примечания.

1. Engert C., Kiefer W. // J. Raman Spectroscopy. 1991. V. 22. P. 715–719.
2. Gassman P.I., McCloy J.S., Soderquista C.Z., Schweiger M.J. // J. Raman Spectroscopy. 2014, V. 45. P. 139–147.
3. Doyen L., Frech R. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 7847–7853.
4. Augsburg M.S. Pedregosa J.C. // J. Phys. Chem. Solids. 1995. V. 56. P. 1081–1084.
5. Gonzalez-Vilchez F., Griffith W.P. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. P. 1416.
6. Kerp O., Möller A. // Z. Anorg. Chem. 2006. V. 632. P. 1187–1194.

**Частоты колебаний тетраэдрических (T_d) катионов галогенидов
p-элементов в структуре неорганических кристаллов**

| Катион | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | Литературный источник |
|-------------------|----------|----------|------------------|----------|-----------------------|
| BF_4^- | 774 | 355 | 1060 | 526, 530 | 1 |
| BCl_4^- | 406 | 189, 194 | 690, 722 | 278 | 2 |
| BBr_4^- | 248 | 116 | 605, 630, 642 | 170 | 2, 3 |
| BI_4^- | 169 | 83 | 515, 543 | 117 | 2 |
| AlF_4^- | 622 | 210 | 760 | 322 | 4 |
| AlCl_4^- | 348 | 119 | 498 | 182 | 5, 6 |
| AlBr_4^- | 212 | 98 | 394 | 114 | 6, 7 |
| AlI_4^- | 143, 149 | 51 | 321–336 | 82 | 6, 8 |
| GaCl_4^- | 343 | 120 | 370 | 153 | 9 |
| GaBr_4^- | 207 | 74 | 263 | 105 | 10 |
| GaI_4^- | 147 | 52 | 211 | 73 | 10, 11 |
| InCl_4^- | 320 | 89 | 335 | 112–115 | 12 |
| InBr_4^- | 198 | 55–64 | 229–239 | 79 | 3, 13 |
| InI_4^- | 139 | 42 | 185 | 58 | 11 |
| TlCl_4^- | 303–312 | 60–90 | 281–297 | 78–90 | 14 |
| TlBr_4^- | 184 | 58 | 201 | 69 | 15 |
| TlI_4^- | 130 | – | 146 | 60 | 16 |
| NF_4^+ | 846 | 445, 448 | 1150, 1180, 1187 | 610, 612 | 1 |
| NCl_4^+ | 635 | 430 | 283 | 233 | 17 |
| PF_4^+ | 906 | 275 | 1167 | 358 | 18 |
| PCl_4^+ | 455–460 | 180–195 | 655, 665 | 252 | 19 |
| PBr_4^+ | 250–256 | 104 | 486–509 | 150 | 3, 10 |
| PI_4^+ | 151–165 | 71–77 | 380–400 | 90–98 | 10 |
| AsF_4^+ | 745 | 213 | 829 | 272 | 20 |
| AsCl_4^+ | 420 | 151 | 503 | 186 | 21 |
| AsBr_4^+ | 247 | 85 | 353, 356 | 116, 120 | 21 |
| AsI_4^+ | 183 | 72 | 319 | 87 | 22 |
| SbCl_4^+ | 396 | 121 | 451 | 139 | 23 |
| SbBr_4^+ | 234 | 76 | 305 | 92 | 23 |

Примечания.

1. Christie K.O., Lind M.D., Thorup N., Russell D.R., Fawcett J., Bau R. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 2450–2454.

2. Clark R.J.H., Joss S., Taylor M.J. // Spectrochim. Acta. 1986. V. 42A. P. 927–928.

3. Shamir J., Schneider S., van der Veken B.J. // J. Raman Spectroscopy. 1986. V. 17. P. 463–466.
4. Gilbert B., Mamantov G., Begun G.M. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1974. V. 10. P. 1123.
5. Rytter E., Oye H.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 4311.
6. Aubauer C., Kaupp M., Klapötke T.M., Nöth H., Piotrowski H., Schnick W., Senker J., Suter M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 1880.
7. Brown D.H., Stewart D.T. // Spectrochim. Acta. 1970. V. 26A. P. 1344.
8. Begun G.M., Boston C.R., Torsi G., Mamantov G. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 886.
9. Oye H.A., Bues W. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 31.
10. Aubauer C., Kaupp M., Klapötke T.M., Nöth H., Piotrowski H., Schnick W., Senker J., Suter M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 1880.
11. Woodward L.A., Singer G.H. // J. Chem. Soc. 1958. P. 716.
12. Kloo L., Taylor M.J. // Spectrochimica Acta Part A. 2002. V. 58. P. 953–957.
13. Waterworth L., Worrall I.J. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1972. V. 8. P. 123.
14. Millikan M.B., James B.D. // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 81. P. 109–115.
15. Linden A., Petridis A., James B.D. // Helvetica Chimica Acta. 2003. V. 86. P. 711–725.
16. Adams D.M., Morris D.M. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 694.
17. Minkwitz R., Bernstein D., Sawodny W. // Angew. Chem. 1990. V. 102. P. 185–186.
18. Minkwitz R., Lennhoff D., Sawodny W., Härtner H.Z. // Naturforsch. 1992. V. B47. P. 1661.
19. Shamir J., Luski S., Bino A., Cohen Sh., Gibson D. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 104. P. 91–97.
20. Schulz A., Klapötke T.M. // Spectrochim. Acta. 1995. V. 51A. P. 905–908.
21. Gerken M., Kolb P., Wegner A., Mercier H.P.A., Borrmann H., Dixon D.A., Schrobilgen G.J. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 2813–2824.
22. Tornieporth-Oetting I., Klapötke Th. // Angew. Chem. 1989. V. 101. P. 1742–1744.
23. Casteel W.J., Kolb J.P., LeBlond N., Mercier H.P.A., Schrobilgen G.J. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 929–942.

Таблица И8

Частоты колебаний тетраэдрических (T_d) галогенидных комплексов s- и d-элементов

| Анион | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 | Литературный источник |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| BeF_4^{2-} | 547 | 255 | 800 | 385 | 1 |
| MgCl_4^{2-} | 252 | 100 | 330 | 142 | 2 |
| MgBr_4^{2-} | 150 | 60 | 290 | 90 | 2 |
| MgI_4^{2-} | 107 | 42 | 259 | 60 | 2 |
| TiF_4 (газ) | 712 | 185 | 772 | 209 | 3 |
| TiCl_4 (газ) | 389 | 114 | 498 | 136 | 4 |
| TiBr_4 (газ) | 231 | 68 | 393 | 88 | 4 |
| TiI_4 | 162 | 51 | 324 | 67 | 5 |
| ZrF_4 (4 K) | 668 | 166 | 672 | 173 | 6 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|-----|-----|----------|----------|--------|
| ZrCl ₄ (газ) | 377 | 98 | 418 | 113 | 4 |
| ZrBr ₄ (газ) | 222 | 60 | 315 | 72 | 4 |
| ZrI ₄ (газ) | 158 | 43 | 254 | 55 | 4 |
| HfF ₄ (4 K) | 680 | 175 | 655 | 167 | 6 |
| HfCl ₄ (газ) | 382 | 101 | 390 | 112 | 4 |
| HfBr ₄ (газ) | 235 | 63 | 273 | 71 | 4 |
| HfI ₄ (газ) | 158 | 55 | 224 | 63 | 4 |
| VCl ₄ | 383 | 128 | 475 | 150 | 7 |
| CrF ₄ | 717 | | 790 | 201 | 8 |
| CrCl ₄ | 373 | 116 | 486 | 126 | 9 |
| CrBr ₄ | 224 | 60 | 368 | 71 | 9 |
| MnCl ₄ ²⁻ | 256 | — | 278, 301 | 120 | 10, 11 |
| MnBr ₄ ²⁻ | 195 | 65 | 209, 221 | 89 | 10, 11 |
| MnI ₄ ²⁻ | 108 | 46 | 188, 193 | 56 | 10, 11 |
| FeCl ₄ ⁻ | 330 | 106 | 385 | 133 | 12 |
| FeBr ₄ ⁻ | 203 | 74 | 297 | 91 | 13 |
| FeI ₄ ⁻ | 142 | 60 | 235, 252 | 73 | 14 |
| FeCl ₄ ²⁻ | 266 | 82 | 286 | 119 | 15 |
| FeBr ₄ ²⁻ | 162 | — | 219 | 84 | 15 |
| CoCl ₄ ²⁻ | 287 | 92 | 320 | 126, 143 | 16 |
| CoBr ₄ ²⁻ | 179 | 74 | 243, 249 | 90, 101 | 16 |
| CoI ₄ ²⁻ | 118 | — | 194, 202 | 56 | 17 |
| NiCl ₄ ²⁻ | 264 | — | 280, 294 | 119 | 17 |
| NiBr ₄ ²⁻ | — | — | 228 | 81 | 17 |
| NiI ₄ ²⁻ | 105 | — | 191 | — | 17 |
| ZnCl ₄ ²⁻ | 276 | 80 | 277 | 126 | 15 |
| ZnBr ₄ ²⁻ | 171 | — | 204 | 91 | 15 |
| ZnI ₄ ²⁻ | 118 | — | 164 | — | 15 |

Примечания.

1. Quist A.S., Bates J.B., Boyd G.E. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 78.

2. Maroni V.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4789.

3. DeVore T.C., Gallaher T.N. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 2512–2514.

4. Clark R.J.H., Hunter B.K., Rippon D.M. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 56.
5. Clark R.J.H., Willis C.J. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 838.
6. Бухмарина В.Н., Добычин С.Л., Предтеченский Ю.Б., Шклярник В.Г. // ЖФХ. 1986. Т. 60. С. 1775–1777.
7. Dove M.F.A., Creighton J.A., Woodward L.A. // Spectrochim. Acta. 1962. V. 18. P. 267–270.
8. Jacobs J., Müller H. S. P., Willner H., Jacob E., Bürger H. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 5357–5363.
9. Cuoni B., Emmenegger F.P., Rohrbasser C., Schläpfer C.W., Studer P. // Spectrochim. Acta. V. 34A. P. 247–251.
10. Avery J.S., Burbridge C.D., Goodgame D.M.L. // Spectrochim. Acta. 1968. V. 24A. P. 1721.
11. Edwards H.J.M., Ware M.J., Woodward L.A. // Chem. Commun. 1968. P. 540.
12. Kloo L., Taylor M.J. // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58. P. 953.
13. Clark R.J.H., Dines T.J. // Chem. Phys. 1982. V. 70. P. 269–273.
14. Armbruster A., Rotter H.W., Thiele G. // Z. Anorg. Allg. 1996. V. 622. P. 795.
15. Avery J.S., Burbridge C.D., Goodgame D.M.L. // Spectrochim. Acta. 1968. V. 24A. P. 1721.
16. Schmidtke H.-H., Nover J. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 240. P. 231.
17. Sabatini A., Sacconi L. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 17.

5. Октаэдрические ионы

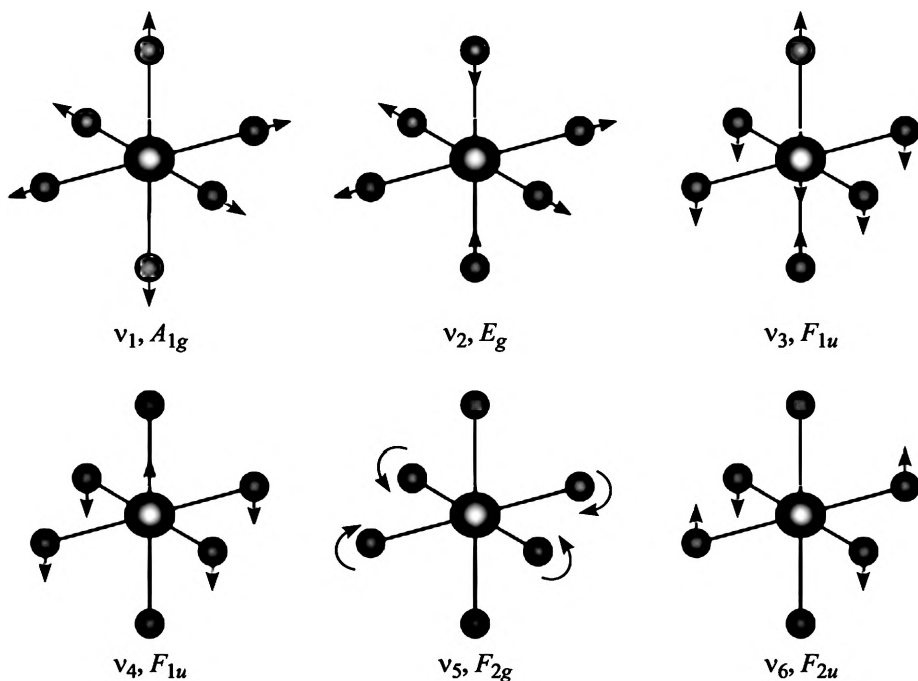


Рис. И6. Колебания октаэдрических ионов XY_6

$$\Gamma = A_{1g}(\text{КР}) + E_g(\text{КР}) + F_{2g}(\text{КР}) + 2F_{1u}(\text{ИК}) + F_{2u}$$

**Частоты колебаний октаэдрических (O_h) анионов галогенидов
p-элементов в структуре кристаллов**

| Анион | $\nu_1 (A_{1g})$ | $\nu_2 (E_g)$ | $\nu_3 (F_{1g})$ | $\nu_4 (F_{1g})$ | $\nu_5 (F_{2g})$ | Литературный источник |
|---------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| AlF_6^{3-} | 541 | 400 | 568 | 387 | 322 | 1, 2 |
| GaF_6^{3-} | 535 | 398 | 481 | 298 | 281 | 2.3 |
| InF_6^{3-} | 497 | 395 | 447 | 226 | 229 | 1, 2 |
| $InCl_6^{3-}$ | 277 | 193 | 250 | 157 | (149) | 4 |
| TlF_6^{3-} | 478 | 387 | 412 | 202 | 209 | 1, 2 |
| $TlCl_6^{3-}$ | 280 | 362 | 294 | 222, 246 | 155 | 5 |
| $TlBr_6^{3-}$ | 161 | 153 | 190, 195 | 134, 156 | 95 | 5 |
| SiF_6^{2-} | 663 | 477 | 741 | 483 | 408 | 10 |
| GeF_6^{2-} | 627 | 454 | 600 | 350 | 318 | 6 |
| $GeCl_6^{2-}$ | 309 | 211 | 310 | 213 | 198 | 11 |
| SnF_6^{2-} | 573 | 460 | 555 | | 249 | 7 |
| $SnCl_6^{2-}$ | 323 | 244 | 315, 341 | 166, 189 | 171 | 8, 26, 29 |
| $SnBr_6^{2-}$ | 182 | 135 | 203 | 111 | 101 | 27, 29 |
| $PbCl_6^{2-}$ | 285 | 215 | — | — | 137 | 9 |
| PF_6^- | 741 | 567 | 864 | 560 | 470 | 12, 28 |
| PCl_6^- | 360 | 283 | 444 | 285 | 238 | 11, 13 |
| AsF_6^- | 689 | 573 | 700 | 385 | 375 | 10, 14, 28 |
| $AsCl_6^-$ | 337 | 289 | 333 | 220 | 202 | 11 |
| SbF_6^- | 668 | 558 | 669 | 350 | 294 | 10, 15, 28 |
| $SbCl_6^-$ | 330 | 282 | 353 | 180 | 175 | 16, 21, 26 |
| $SbCl_6^{3-}$ | 327 | 274 | — | — | 137 | 17 |
| $SbBr_6^-$ | 192 | 169 | 224, 239 | 119 | 78, 103 | 18 |
| $SbBr_6^{3-}$ | 180 | 153 | 180 | 107 | 73 | 19, 20 |
| SbI_6^- | 107 | 96 | 108 | 82 | 54 | 19, 20 |
| BiF_6^- | 590 | 547 | 585 | — | 231, 247 | 15, 22, 23, 28 |
| $BiCl_6^{3-}$ | 259 | 215 | 172 | 130 | 115 | 19, 20 |
| $BiBr_6^{3-}$ | 156 | 130 | 128 | 75 | 62 | 19, 20 |
| BiI_6^{3-} | 114 | 103 | 96 | (59) | 54 | 19, 20 |
| SF_6 (Паp) | 773.5 | 641.7 | 939 | 614 | 524 | 24 |
| SeF_6 | 706.9 | 658.7 | 780 | 437 | 405 | 24 |
| TeF_6 (Паp) | 697.1 | 670.3 | 752 | 325 | 314 | 24 |
| $TeCl_6^{2-}$ | 287 | 247 | 230 | 158 | 131 | 25 |
| $TeBr_6^{2-}$ | 170 | 148 | 180 | — | 96 | 25 |

Примечания.

1. *Reisfeld M.J.* // *Spectrochim. Acta.* 1973. V. 29A. P. 1923.
2. *Baran E.J., Lavat A.E.* // *Z. Naturforsch.* 1981. V. 36A. P. 677.
3. *Milicev S., Rahten A., Borrmann H.* // *J. Raman Spectroscopy.* 1997. V. 28. P. 315.
4. *Barrowcliffe T., Beattie I.R., Day P., Livingston K.* // *J. Chem. Soc. Sect. A.* 1967. P. 1810.
5. *Spiro T.G.* // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 569.
6. *Griffiths J.E., Irish D.E.* // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. P. 1134–1137.
7. *Christe K.O., Schack C.J., Wilson R.D.* // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 849–854.
8. *Morioka Y., Nakagawa I.* // *J. Raman Spectroscopy.* 1987. V. 18. P. 533–536.
9. *Creighton J.A., Woodward L.A.* // *Trans. Faraday Soc.* 1962. V. 58. P. 1077–1079.
10. *Naulin C., Bougon R.* // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 4155.
11. *Beattie I.R., Gilson T., Livingston K., Fawcett V., Ozin G.A.* // *J. Chem. Soc. Sect. A.* 1967. P. 712.
12. *Grondin J., Lass`egues J-C., Cavagnat D., Buffeteau T., Johansson P., Holomb R.* // *J. Raman Spectroscopy.* 2011. V. 42. P. 733–743.
13. *Muir A.S.* // *Poluhedron.* 1991. V.10. P. 2217.
14. *Smith G.L., Mercier H.P.A., Schrobilgen G.J.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 4173–4184.
15. *Popov A.I., Shcharabarin A.V., Sukhoverkov V.F., Chumaevsky N.A.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1989. V. 576. P. 242.
16. *Burgard M., MacCordick J.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1970. V. 6. P. 599.
17. *Bosworth Y.M., Clark R.J.H.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. P. 1749.
18. *Clark R.J.H., Duarte M.L.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977. P. 790.
19. *Hooper M.A., James D.W.* // *Aust. J. Chem.* 1973. V. 26. P. 1401.
20. *Hooper M.A., James D.W.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. P. 2335.
21. *Christian B.H., Collins M.J., Gillespie R.J., Sawyer J.F.* // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. P. 777–788.
22. *Surles T., Quaterman L.A., Hyman H.H.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. P. 670.
23. *Gillespie R.J., Martin D., Schrobilgen G.J.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. P. 1898–1903.
24. *Claassen H.H., Goodman G.L., Holloway J.H., Selig H.* // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 341–348.
25. *Baker L.-J., Rickard C.E.F., Taylor M.J.* // *Polyhedron.* 1995. V. 14. P. 401–405.
26. *Adams D.M., Appleby R.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. V. 38. P. 1601–1603.
27. *Clark R.J.H., Maresca L., Puddephatt R.J.* // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. P. 1603–1606.
28. *Bougon R., Buihuy T., Cadet A., Charpin P., Rousson R.* // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. P. 690–695.
29. *Woodward L.A., Creighton J.A.* // *Spectrochim. Acta.* 1961. V. 17. P. 594–599.

**Частоты колебаний октаэдрических (O_h) анионов галогенидов
 s - и d -элементов в структуре кристаллов**

| Анион | $\nu_1 (A_{1g})$ | $\nu_2 (E_g)$ | $\nu_3 (F_{1u})$ | $\nu_4 (F_{1u})$ | $\nu_5 (F_{2g})$ | Литературный источник |
|----------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| ScF_6^{3-} | 495 | 375 | 458 | 257 | 235 | 1–3 |
| YF_6^{3-} | 470 | 380 | 419 | 200 | 210 | 4 |
| LaF_6^{3-} | 443 | 334 | 362 | 130–170 | 171 | 3 |
| TiF_6^{2-} | 630 | 455 | 550 | 315 | 290, 298 | 5 |
| TiCl_6^{2-} | 320 | 271 | 316 | 183 | 173 | 6, 7 |
| TiBr_6^{2-} | 192 | – | 244 | 119 | 115 | 6 |
| GfCl_6^{2-} | 326 | 257 | 275 | 145 | 156 | 8 |
| VF_6^- | 663 | 520 | 690 | 304 | 314 | 9 |
| VF_6^{3-} | 504 | 652 | 361 | 335 | 292 | 10 |
| NbF_6^- | 704 | 540 | 610 | 244 | 271 | 9 |
| NbCl_6^- | 367–409 | 281–295 | 330–364 | 162–165 | 173–185 | 11, 12 |
| NbBr_6^- | 219 | 179 | 239 | 112 | 109 | 12 |
| TaF_6^- | 707 | 540 | 610 | 244 | 271 | 9 |
| TaCl_6^- | 378–394 | 290–300 | 318–330 | 156–160 | 179–195 | 11, 12 |
| TaBr_6^- | 230 | 179 | 213 | 106 | 114 | 12 |
| CrCl_6^{3-} | 308 | 255 | 325 | 194 | 182 | 13 |
| MoF_6 | 741.5 | 651.6 | 741.1 | 264 | 318 | 14 |
| MoCl_6^{2-} | 329 | – | 308 | 168 | 154 | 15 |
| MoCl_6^{3-} | 305 | – | 302 | 167 | 150 | 15 |
| WF_6 | 771.0 | 677.2 | 711 | 258 | 320 | 14 |
| WCl_6 | 437 | 331 | 373 | 160 | 182 | 8 |
| WCl_6^- | 382 | – | 312 | 157 | 168 | 15 |
| WCl_6^{2-} | 341 | – | 293 | 150 | – | 15 |
| TcF_6 | 712.9 | (639) | 748 | 265 | (297) | 14 |
| ReF_6 | 753.7 | (671) | 715 | 257 | (295) | 14 |
| ReCl_6^- | 382 | 301 | 322, 353 | 164 | 186 | 16 |
| ReCl_6^{2-} | 346 | 275 | 313 | 172 | 159 | 8, 17 |
| ReBr_6^{2-} | 213 | 174 | 217 | 118 | 104 | 17, 18 |
| ReI_6^{2-} | 147 | 118 | 164 | – | – | 18 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------|-------|-------|----------|---------|----------|-----------|
| FeF_6^{3-} | 511 | 368 | 447 | 268 | 252 | 1, 2 |
| FeCl_6^{3-} | 290 | 278 | 258 | — | 162 | 19 |
| RuF_6 | (675) | (624) | 735 | 275 | (283) | 14 |
| RuCl_6^{2-} | 331 | 265 | — | — | 166 | 19–21 |
| RuBr_6^{2-} | 204 | 164 | — | — | 110 | 19–21 |
| OsF_6 | 730.7 | (668) | 720 | 268 | (276) | 14 |
| OsCl_6^{2-} | 346 | 274 | 314 | 177 | 165 | 8, 17, 21 |
| OsCl_6^{3-} | 313 | — | 290, 297 | 185 | — | 21 |
| OsBr_6^{2-} | 210 | 173 | 217 | 122 | 107 | 21–23 |
| OsBr_6^{3-} | 189 | 180 | 200 | 116 | 94 | 21 |
| OsI_6^{3-} | 152 | 121 | 170 | 91 | 80 | 21 |
| OsI_6^{3-} | 144 | 113 | 140 | 111 | — | 21 |
| RhF_6 | (634) | (595) | 724 | 283 | (269) | 14 |
| RhCl_6^{2-} | 322 | 260 | 330 | 184 | 177 | 21 |
| RhCl_6^{3-} | 308 | 284 | 312 | (159) | 179 | 24 |
| RhBr_6^{3-} | 190 | 173 | 244 | (102) | 113 | 24 |
| IrF_6 | 701.7 | 645 | 719 | 276 | 267 | 14, 25 |
| IrCl_6^{2-} | 352 | (225) | 333 | 184 | 190 | 8, 23, 26 |
| IrBr_6^{2-} | 209.6 | 175.1 | — | — | 103.2 | 23, 26 |
| IrI_6^{3-} | 149 | 133 | 175 | 87 | 88 | 27 |
| PdF_6^{2-} | 575 | 556 | — | 295 | 242 | 28 |
| PdCl_6^{2-} | 317 | 292 | — | — | 164 | 29 |
| PdBr_6^{2-} | 198 | 176 | 253 | 130 | 100 | 30 |
| PtF_6 | 656.4 | (601) | 705 | 273 | (242) | 14 |
| PtCl_6^{2-} | 340 | 320 | 325 | 181 | 160 | 8, 29 |
| PtBr_6^{2-} | 207 | 190 | — | — | 97 | 29 |
| PtI_6^{2-} | 149 | 132 | 181 | — | 115 | 31 |
| AuF_6^- | 602 | 577 | 653 | — | 223, 242 | 32, 33 |
| GdF_6^{3-} | 473 | 380 | 373 | 140–190 | 185 | 3 |
| YbF_6^{3-} | 491 | (370) | 406 | 191 | 196 | 3 |
| UF_6 | 667.1 | 532.5 | 624 | 186.2 | 202 | 14 |
| NpF_6 | 654 | 535 | 624 | 198.6 | 208 | 14 |
| PuF_6 | (628) | (523) | 616 | 206.0 | (211) | 14 |

Примечания.

1. Wieghardt K., Siebert H. // *J. Mol. Structure*. 1971. V. 7. P. 305–313.
2. Turrell S., Hafsi S., Conflant P., Barbier P., Drache M., Champarnaud-Mesjard J.-C. // *J. Mol. Structure*. 1988. V. 174. P. 449–454.
3. Von Becker R., Lentz A., Sadowny W. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976. V. 420. P. 210–218.
4. Couzi M., Khairoun S., Tressau A. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. V. 98. P. 423–434.
5. Miličev S., Maček J. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 297–299.
6. Clark R.J.H., Maresca L., Puddephatt R.J. // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. P. 1603–1606.
7. Adams D.M., Appleby R. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1976. V. 38. P. 1601–1603.
8. Brown T.L., McDugle W.G., Jr., Kent L.G. // *J. ACS*. 1970. V. 92. P. 3645–3653.
9. Bougon R., Buihuy T., Cadet A., Charpin P., Rousson R. // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. P. 690–695.
10. Nagarajan R., Tyagi N., Lofland S., Ramanujachary K.V. // *Polyhedron*. 2011. V. 30. P. 1425–1429.
11. Poulsen F.W., Berg R.W. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978. V. 40. P. 471–476.
12. So S.P., Chau F.T. // *J. Mol. Structure*. 1972. V. 12. P. 113–119.
13. Von Eysel H.H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1972. V. 390. P. 210–216.
14. Claassen H.H., Goodman G.L., Holloway J.H., Selig H. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 341–348.
15. Creighton J.A., Sinclair T.J. // *Spectrochim. Acta*. 1979. V. 35A. P. 507–508.
16. Arp O., Preetz W. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994. V. 620. P. 1391–1396.
17. Woodward L.A., Ware M.J. // *Spectrochim. Acta*. 1964. V. 20. P. 711–720.
18. Prillwitz P., Preetz W. // *Z. Naturforsch. B. Chem. Sciences*. 1994. V. 49. P. 753–758.
19. Witke K., Schlrintitz K.-D., Eist M., Hass D., Lorenz M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987. V. 551. P. 215–222.
19. von Allwörden H.N., Preetz W. // *Z. Naturforsch.* 1987. V. 42(a). P. 597–602.
20. Clark R.J.H., Dines T.J. // *Mol. Phys.* 1984. V. 52. P. 859–970.
21. Campbell N.J., Davis V.A., Griffith W.P., Townend T.J. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985. P. 1673–1675.
22. von Homborg H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980. V. 460. P. 27–36.
23. Clark R.J.H., Turtle P.C. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: Nucl. Chem. Phys.* 1978. V. 74. P. 2063–2076.
24. Preetz W., Kuhr W. // *Z. Naturforsch.* 1989. V. 44(b). P. 1221–1227.
25. Rotger M., Boudon V., Nguyen A.T., Avignat D. // *J. Raman Spectroscopy*. 1996. V. 27. P. 145–148.
26. von Homborg H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982. V. 493. P. 104–120.
27. Preetz W., Steinebach H.-J. // *Z. Naturforsch.* 1986. V. 41(b). P. 260–262.
28. Mazej Z., Lutar K. // *J. Fluorine Chem.* 2001. V. 107. P. 63–69.
29. Woodward L.A., Creighton J.A. // *Spectrochim. Acta*. 1961. V. 17. P. 594–599.
30. Clark R.J.H., Croud I.B., Daves H.M., Hursthouse M.B. // *Polyhedron*. 1988. V. 7. P. 2611–2614.
31. Baechle W., Rotter H.W., Thiele G., Clark R.H.J. // *Inorg. Chim. Acta*. 1992. V. 191. P. 121–129.
32. Mazej Z., Goreschnik E. // *Solid State Sciences*. 2006. V. 8. P. 671–677.
33. Griffiths J.E., Sunder W.A. // *Spectrochim. Acta*. 1979. V. 35A. P. 1329–1331.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1

1. *Raman C.V., Krishnan K.S.* A new type of secondary radiation // *Nature*. 1928. V. 121. P. 501.
2. *Landsberg G., Mandelstam L.* A new appearance in the light diffusion in crystals // *Naturwiss.* 1928. V. 16. P. 557, 772.
3. Рассеяние света в твердых телах / под ред. М. Кардоны, Г. Гюнтеродта. М.: Мир, 1979–2007. Вып. 2. 4.
4. *Reissland J.A.* The physics of phonons. Wiley, 1973 (пер.: Рейсленд Дж. Физика фононов / под ред. Г.С. Жданова. М.: Мир, 1975).
5. *Placzek G.* Rayleigh-streuung und Raman-effekt // *Handbuch der Radiologie* / hrsg. E. Marx. Bd. 6. S. 205–374. Leipzig: Acad. Verlag, 1934.

Глава 2

1. *Cohen-Tannoudji C., Diu B., Laloe F.* Quantum mechanics. Wiley, 2006.

Глава 3

1. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1963.

Глава 5

1. *Багавантам С., Венкатарайуду Т.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М.: ИЛ, 1959.
2. *Halford R.S.* Motions of molecules in condensed systems: I. Selection rules, relative intensities, and orientation effects for Raman and infra-red spectra // *J. Chem. Phys.* 1946. V. 14. P. 8–15.
3. *Winston H., Halford R.S.* Motions of molecules in condensed systems: V. Classification of motions and selection rules for spectra according to space symmetry // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 607–616.
4. *Пуле А., Матье Ж.-П.* Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир, 1973.
5. *Kolesov B.A., Geiger C.A.* Raman spectra of silicate garnets // *Phys. Chem. Miner.* 1998. V. 25. P. 142–151.

Глава 6

1. *Loudon R.* The Raman effect in crystals // *Adv. Phys.* 1964. V. 13. P. 423–482.

Глава 7

1. *Раутиан С.Г.* Реальные спектральные приборы // *УФН.* 1958. Т. 66, вып. 3. С. 475–517.

Глава 8

1. *Kolesov B.A., Geiger C.A.* A Raman spectroscopic study of Fe–Mg olivines // *Phys. Chem. Miner.* 2004. V. 31. P. 142–154.
2. *Kolesov B.A., Vasilieva I.G.* Raman spectra of the rare earth disulfides // *Mater. Res. Bull.* 1992. V. 27. P. 775–781.
3. *Alonso M.I., Winer K.* Raman spectra of $c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. P. 10056–10062.
4. *Kolesov B.A., Geiger C.A., Armbruster T.* The dynamical properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy // *Eur. J. Mineral.* 2001. V. 13. P. 939–948.
5. *Kolesov B.A., Boldyreva E.V.* Difference in the dynamic properties of chiral and racemic crystals of serine studied by Raman spectroscopy at 3–295 K // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 14387–14397.
6. *Колесов Б.А.* Спектры КР одиночных молекул H_2O , изолированных в полостях кристаллов // *ЖСХ.* 2006. Т. 47. С. 27–40.
7. *Basova T.V., Kolesov B.A.* Raman polarization studies of orientation of molecular thin films // *Thin Solid Films.* 1998. V. 325, N 1/2. P. 140–144.

Глава 9

1. *Kolesov B.A.* How the vibrational frequency varies with temperature // *J. Raman Spectroscopy.* 2017. V. 48. P. 323–326.
2. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
3. *Balkanski M., Wallis R.F., Haro E.* Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. P. 1928–1934.
4. *Klemens P.G.* Anharmonic decay of optical phonons // *Phys. Rev.* 1966. V. 148. P. 845–848.
5. *Карнов С.В.* Физика фононов. СПб., 2006.
6. *Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N.* Temperature dependence of the Raman line width in diamond: Revisited // *J. Raman Spectroscopy, Supplement.* 2015. V. 46. P. 171–176.
7. *Herchen H., Cappelli M.A., Landstrass M.I., Plano M.A., Moyer M.D.* First-order Raman scattering in homoepitaxial chemical vapor deposited diamond at elevated temperatures // *Thin Solid Films.* 1992. V. 212. P. 206.

8. *Cerdeira F., Cardona M.* Effect of carrier concentration on the Raman frequencies of Si and Ge // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. P. 1440–1454.
9. *Menendez J., Cardona M.* Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: anharmonic effects // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. P. 2051–2059.
10. *Kolesov B.A.* Experimental determination of vibrational anharmonic contributions // *J. Raman Spectroscopy.* 2013. V. 44. P. 1786–1788.
11. *Kolesov B.A., Geiger C.A.* Low-temperature single-crystal Raman spectrum of pyrope // *Phys. Chem. Miner.* 2000. V. 27. P. 645–649.
12. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949.
13. *Wu Y.H., Sasaki S., Shimizu H.* High-pressure Raman study of dense methane: CH₄ and CD₄ // *J. Raman Spectroscopy.* 1995. V. 26. P. 963–967.
14. *Tanaka H., Yasukawa A., Kandori K., Ishikawa T.* Surface structure and properties of fluoridated calcium Hydroxyapatite // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2002. V. 204. P. 251–259.
15. *Benedict W.S., Gailar N., Plyler K. (Early).* Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24 (6). P. 1139–1165.
16. *Hirsch K.R., Holzapfel W.B.* Effect of high pressure on the Raman spectra of ice VIII and evidence for ice X // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84 (5). P. 2771–2775.
17. *Киттель Ч.* Квантовая теория твердых тел. М.: Наука, 1967.
18. *Колесов Б.А., Егоров Н.Б.* Изотопические эффекты в раман-спектрах кристаллической серы α -S₈ // *Письма в ЖЭТФ.* 2013. Т. 98, вып. 3. С. 155–159.

Глава 10

1. *Бломберген Н.* Вынужденное комбинационное рассеяние света: пер. с англ. // *УФН.* 1969. Т. 97, вып. 2.
2. *Ахманов С.А., Коротеев Н.И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., 1981.

Глава 11

1. *Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J.* Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83, N 8. P. 1619–1636.
2. *Novak A.* Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data // *Structure and bonding.* 1974. V. 18. P. 177–216.
3. *Галкина Ю.А., Крючкова Н.А., Вершинин М.А., Колесов Б.А.* Особенности проявления сильных O–H \cdots O и N–H \cdots O водородных связей в колебательных спектрах // *ЖСХ.* 2017. Т. 18, № 5. С. 950–957.

4. Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6480–6486.
5. Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. Evidence for intramolecular N–H...O resonance-assisted hydrogen bonding in β -Enaminones and related heterodienes. A Combined crystal-structural, IR and NMR spectroscopic, and quantum-mechanical investigation // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 10405–10417.
6. Bent H.A. An Appraisal of Valence-bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-row elements // Chem. Rev. 1961. V. 61. P. 275–311.
7. Kolesov B., Boldyreva E. Self-trapped N–H vibrational states in the polymorphs of glycine, L- and DL-alanine // J. Raman Spectroscopy. 2010. V. 41. 6. P. 670–677.
8. Давыдов А.С., Кислуха Н.И. Солитоны в одномерных молекулярных цепях // ЖЭТФ. 1976. Т. 71, вып. 9. С. 1090–1098.
9. Benoit M., Marx D. The shapes of protons in hydrogen bonds depend on the bond length // Chem. Phys. Chem. 2005. V. 6. P. 1738–1741.
10. Pritchina E.A., Kolesov B.A. Raman spectra of terephthalic acid crystals in the temperature range 5 K–300 K // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 202. P. 319–323.
11. Fischer P., Zolliker P., Meier B.H., Ernst R.R., Hewat A.W., Jorgensen J.D., Rotella F.J. 1. High-resolution neutron diffraction evidence for a temperature-dependent order-disorder transition: a comparison of reactor and pulsed neutron source powder techniques // J. Solid State Chem. 1986. V. 61. P. 109–125.
12. Kolesov B.A. Unusual behavior of benzoic acid at low temperature: Raman spectroscopic study // Spectrochim. Acta. Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. 2015. V. 142. P. 320–323.
13. Cai W., Katrusiak A. Pressure effects on H-ordering in hydrogen bonds and interactions in benzoic acid // Cryst. Eng. Comm. 2012. V. 14. P. 4420–4424.
14. Kolesov B.A., Mikhailenko M.A., Boldyreva E.V. Dynamics of the intermolecular hydrogen bonds in the polymorphs of paracetamol in relation to crystal packing and conformational transitions: a variable-temperature polarized Raman spectroscopy study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 14243–14253.

Глава 12

1. Kolesov B. Vibrational states of H₂O in beryl: physical aspects // Phys. Chem. Miner. 2008. V. 35. P. 271–278.
2. Trost J., Eltschka C, Friedrich H. Quantization in molecular potentials // J. Phys. B. 1998. V. 31. P. 361–374.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1963.

4. Вебер С.Л., Багрянская П.Л., Чаповский П.Л. О возможности обогащения ядерных спиновых изомеров молекул H_2O при помощи адсорбции // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. С. 86–95.
5. Kolesov B. Raman investigation of H_2O molecule and hydroxyl groups in the channels of hemimorphite // Am. Mineralogist. 2006. V. 91. P. 1355–1362.

Глава 13

1. Kolesov B.A., Boldyreva E.V. An Interpretation of the «Anomalous» changes in the low-wavenumber range of the Raman spectra of *L*-alanine crystals // Chem. Phys. Chem. 2013. V. 14. P. 2525–2528.
2. Migliori A., Maxton P.M., Clogston A.M., Zirngiebl E., Lowe M. Anomalous temperature dependence in the Raman spectra of *L*-alanine: Evidence for dynamic localization // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 13464.
3. Давыдов А.С., Кислуха Н.И. Солитоны в одномерных молекулярных цепях // ЖЭТФ. 1976. Т. 71, вып. 9. С. 1090–1098.
4. Careri G., Buontempo U., Carta F., Gratton E., Scott A.C. Infrared absorption in acetanilide by solitons // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 304.
5. Careri G., Buontempo U., Galluzzi F., Scott A.C., Gratton E., Shyamsunder E. Spectroscopic evidence for Davydov-like solitons in acetanilide // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 4689.
6. Kolesov B. A. Raman spectra of crystalline secondary amides // Spectrochim. Acta. Part A. 2017. V. 179. P. 216–210.
7. Köhler A., Bässler H. Triplet states in organic semiconductors // Mater. Sci. Engin. R. 2009. V. 66. P. 71–109.
8. Shinichi Kuno, Hiroshi Akeno, Hiroyuki Ohtani, Hideya Yuasa. Visible room-temperature phosphorescence of pure organic crystals via a radical-ion-pair mechanism // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 15989–15995.

Глава 14

1. Campbell L.H., Fauchet P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // Solid State Commun. 1986. V. 58. P. 739–741.
2. Kamei T., Stradins P., Matsuda A. Effects of embedded crystallites in amorphous silicon on light-induced defect creation // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 1707–1709.
3. Гайслер С.В., Семенова О.И., Шарафутдинов Р.Г., Колесов Б.А. Анализ рамановских спектров аморфно-нанокристаллических пленок кремния // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 1484–1488.
4. Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 1348–1353.

5. *Faraci G., Gibilisco S., Russo P., Pennisi A.R., La Rosa S.* Modified Raman confinement model for Si nanocrystals // *Phys. Rev.* 2006. V. B 73. P. 033307.
6. *Dogan I., van de Sanden M.C.M.* Direct characterization of nanocrystal size distribution using Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 134310.
7. *Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C.* Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. P. 4834–4836.

Глава 15

1. *Ferrari A.C., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 14095–14107.
2. *Ferrari A.C., Robertson J.* Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 075414–1–13.
3. *Ferrari A.C., Robertson J.* Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 2004. V. 362. P. 2477–2512.
4. *Maultzsch J., Reich S., Thomsen C., Requardt H., Ordejon P.* Phonon dispersion in graphite // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 075501.
5. *Heller E.J., Yang Y., Kocia L., Chen W., Fang Sh., Borunda M., Kaxiras E.* Theory of graphene Raman scattering // *ACS Nano.* 2016. V. 10. P. 2803–2818.
6. *Jorio A., Pimental M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering // *New Journ. Phys.* 2003. V. 5. P. 139.1–139.17.
7. *Hodkiewicz J.* Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA.

Глава 16

1. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М., 1978.
2. *Morosin B.* Exchange striction effects in MnO and MnS // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. P. 236–243.
3. *Дж. Гуденаф.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.
4. *Chou H-h., Fan H.Y.* Light scattering by magnons in CoO, MnO, and α -MnS // *Phys. Rev. B.* 1976. V. 13. P. 3924–3938.
5. *Milutinović A., Tomić N., Dević S., Milutinović P., Popović Z.V.* Raman scattering by spin excitations in α -MnSe // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 012302.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 3 |
| Глава 1. КОМБИНАЦИОННОЕ (РАМАНОВСКОЕ) РАССЕЯНИЕ СВЕТА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КРАТКОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ | 5 |
| 1.1. Упругое и неупругое рассеяние света | — |
| 1.2. Элементарная теория рассеяния на колебаниях | 8 |
| 1.3. Полуклассический и квантово-механический подходы | 11 |
| Глава 2. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ | 19 |
| 2.1. Гармонический осциллятор в классической механике | — |
| 2.2. Квантово-механический гармонический осциллятор | 21 |
| 2.3. Колебания многоатомных молекул. Векторное уравнение | 29 |
| 2.4. Вращательные состояния двухатомных молекул | 34 |
| Глава 3. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛОВ | 37 |
| 3.1. Типы фононов в кристаллах | — |
| 3.2. Дисперсия фононов | 38 |
| 3.3. Плотность фононных состояний | 43 |
| 3.4. Правила отбора по волновому вектору | 44 |
| 3.5. Эффекты взаимодействия в полярных кристаллах | 45 |
| Глава 4. СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ | 52 |
| 4.1. Симметрия колебаний молекул, координаты симметрии и эквивалентные координаты | — |
| 4.2. Матрицы преобразования колебательных координат | 55 |
| 4.3. Вырожденные и невырожденные колебания | 56 |
| 4.4. Группы симметрии молекул и кристаллов | 59 |
| 4.5. Неприводимые представления | 60 |
| 4.6. Симметрия колебаний кристаллов | 65 |
| Глава 5. АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ПО СИММЕТРИИ | 69 |
| 5.1. Анализ колебаний молекул | — |
| 5.2. Анализ колебаний кристаллов | 72 |
| 5.3. Число колебаний | 87 |

| | |
|---|------------|
| Глава 6. РАМАН-ТЕНЗОР И ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ | 89 |
| 6.1. Тензор поляризуемости и раман-тензор | — |
| 6.2. Физические причины возникновения правил отбора | 91 |
| 6.3. Правила отбора для процессов второго порядка | 94 |
| Глава 7. ТЕХНИКА РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ | 98 |
| 7.1. Блок-схема раман-спектрометра | — |
| 7.2. Типы спектральных устройств для раман-спектроскопии | 99 |
| 7.3. Поляризационные измерения | 108 |
| 7.4. «Утечка» поляризации | 109 |
| 7.5. Фурье-раман спектроскопия | 110 |
| 7.6. Физические и технические особенности ИК- и раман-спектроскопии | 113 |
| 7.7. Единицы измерения | 114 |
| Глава 8. ЧАСТОТА, ИНТЕНСИВНОСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ШИРИНА ЛИНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ | 116 |
| 8.1. Частота колебаний | — |
| 8.2. Интенсивность линий в спектрах КР | 123 |
| 8.3. Поляризация линий в спектрах КР | 130 |
| 8.4. Ширина спектральной линии | 137 |
| Глава 9. АМПЛИТУДА И АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ | 138 |
| 9.1. Амплитуда колебаний | — |
| 9.2. Анггармонизм колебаний | 139 |
| 9.3. Зависимость частот колебаний от температуры. Анггармонические вклады | 141 |
| 9.4. Анггармоническое взаимодействие нормальных колебаний | 154 |
| 9.5. Изотопозамещение | 157 |
| 9.6. Нулевые колебания | 160 |
| Глава 10. НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАМАНОВСКОМ РАССЕЯНИИ | 164 |
| 10.1. Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) | 165 |
| 10.2. Гиперкомбинационное рассеяние (Hyper Raman, HR) | 166 |
| 10.3. Когерентное антистоксово рамановское рассеяние (CARS) ... | 167 |
| 10.4. Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) | 169 |
| 10.5. Резонансное рассеяние (Resonance Raman, RR) | 170 |
| Глава 11. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ | 173 |
| Часть 1. Основные свойства | — |
| 11.1. Определение водородной связи | — |
| 11.2. Водородная связь O—H—O | 175 |

| | |
|---|------------|
| 11.3. Водородная связь N—H...O | 181 |
| 11.4. Слабые связи C—H...Y. «Спинный» сдвиг | 184 |
| 11.5. Физические аспекты особенностей водородных связей | 185 |
| Часть I. Таутомеризм протонов на водородных связях | 187 |
| 11.6. Кристаллические колебания терефталевой кислоты | 191 |
| 11.7. Особенности колебательного спектра бензойной кислоты ... | 199 |
| 11.8. Квантовые эффекты в колебательных спектрах при низкой температуре | 203 |
| Глава 12. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ H₂O В ПОЛОСТИ БЕРИЛЛА И ДРУГИХ МИНЕРАЛОВ | 205 |
| 12.1. H ₂ O, тип I | 206 |
| 12.2. H ₂ O, тип II | 214 |
| 12.3. H ₂ O в полостях других минералов | 217 |
| Глава 13. СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ... | 223 |
| 13.1. Общие замечания | — |
| 13.2. Методические особенности | 225 |
| 13.3. Спектры кристаллов аминокислот | 232 |
| 13.4. «Аномальные» изменения интенсивностей низкочастотных мод в L-аланине | 238 |
| 13.5. Делокализация колебаний в кристаллах соединений с ацетамидной группой | 244 |
| 13.6. Экситонные состояния в раман-спектрах молекулярных кристаллов | 256 |
| Глава 14. РАССЕЯНИЕ СВЕТА СТЕКЛАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ | 262 |
| 14.1. Фононный спектр в дефектных кристаллах. «Складывание» зон | — |
| 14.2. Бозонный пик | 263 |
| 14.3. Локализация фононов в наночастицах | 264 |
| 14.4. Моделирование спектра рассеяния на наночастицах кремния | 266 |
| 14.5. Другие методы моделирования спектра рассеяния на наночастицах кремния | 271 |
| 14.6. Электронный конфайнмент в нанокристаллах | 273 |
| Глава 15. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КР РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА | 274 |
| 15.1. Спектры графита | — |
| 15.2. Углеродные нанотрубки | 278 |
| 15.3. Графен | 280 |

| | |
|--|-----|
| Глава 16. РАССЕЯНИЕ НА СПИНОВЫХ ВОЛНАХ В КРИСТАЛЛАХ | 284 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ | 295 |
| Приложение А. Элементарные и примитивные ячейки кристаллов ... | 297 |
| Приложение Б. Симметрия молекул и кристаллов | 301 |
| Приложение В. Построение координат симметрии | 324 |
| Приложение Г. Таблицы характеров | 328 |
| Приложение Д. Корреляционные таблицы | 339 |
| Приложение Е. Правила отбора для комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения | 349 |
| Приложение Ж. Преобразование раман-тензора | 352 |
| Приложение З. Частоты характеристических колебаний | 357 |
| Приложение И. Колебания молекулярных ионов | 370 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 387 |