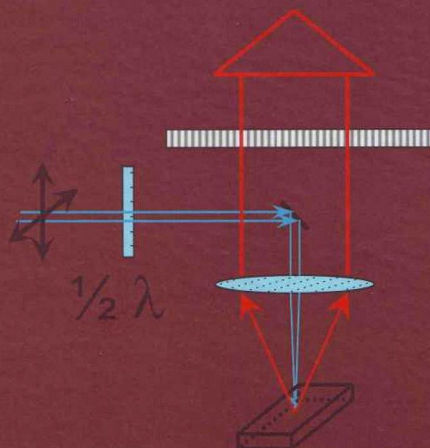


Б.А. Колесов

РАМАН • СПЕКТРОСКОПИЯ
В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ
И МИНЕРАЛОГИИ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Б.А. КОЛЕСОВ

РАМАН-СПЕКТРОСКОПИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И МИНЕРАЛОГИИ

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук *С.Г. Козлова*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2009

УДК 544
ББК 22.344
К60

Рецензенты

д-р физ.-мат. наук *Л.Н. Мазалов*

д-р физ.-мат. наук *Н.В. Суровцев*

Колесов, Б.А.

К60

Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии / Б.А. Колесов; отв. ред. С.Г. Козлова; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т неорганической химии. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — 189 с.

ISBN 978–5–7692–1070–9.

Настоящее издание представляет монографию, в которой в доступной форме излагаются основы колебательной спектроскопии, главным образом спектроскопии рамановского (комбинационного) рассеяния света неорганическими соединениями. Книга включает теоретическое описание рамановского рассеяния, колебательного спектра соединений, анализ колебаний по симметрии молекул и кристаллов, характеристику фононов в кристаллах и эффектов, связанных с поглощением и рассеянием на фононах, свойства колебательных полюсов (частота, интенсивность, поляризация, ширина), эффекты ангармонизма в колебательных спектрах, описание экспериментальной техники получения раман-спектров. Изложены результаты исследования поведения изолированных молекул в полостях кристаллов методом рамановской спектроскопии.

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

Утверждено к печати

Ученым советом Института неорганической химии СО РАН

УДК 544

ББК 22.344

ISBN 978–5–7692–1070–9

© Колесов Б.А., 2009

© Институт неорганической химии СО РАН, 2009

© Оформление. Издательство
СО РАН, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая книга знакомит читателя с основными понятиями и техническими приемами исследования неорганических соединений методами колебательной спектроскопии.

Существует два способа (исключая экзотические) получения колебательного спектра – инфракрасное поглощение (ИК) и рамановское (комбинационное) рассеяние света (КР). С точки зрения экспериментальных возможностей, рамановское рассеяние намного разнообразнее, чем инфракрасное поглощение, и, кроме того, при исследовании кристаллов или кристаллических включений раман-спектроскопия становится безальтернативным методом. По этим причинам речь в дальнейшем пойдет главным образом о рамановском рассеянии, не исключая, однако, где это необходимо, рассмотрение проблем, решаемых с помощью ИК.

Теория колебательных спектров молекул и кристаллов, равно как и применение колебательной спектроскопии к конкретным прикладным задачам, описаны во многих превосходных монографиях. Пользуясь ими, читатель, несомненно, овладеет обоими методами в степени, необходимой для исследовательской работы, но пройдет немало времени, прежде чем он научится «читать» спектры, т.е. извлекать информацию, заложенную в спектрах, но не представленную в явном виде. Целью настоящей работы являлось не написание еще одной книги по колебательной спектроскопии и повторение того, что уже было сказано в многочисленных изданиях. Свою задачу автор видит прежде всего в быстром и энергичном введении в курс дела исследователей, которые обратились к рамановской спектроскопии для решения своих задач, но при этом их профессиональные интересы лежат в областях, не связанных непосредственно с колебательной спектроскопией, т.е. химиков, минералогов, биологов. Поэтому основное внимание в работе уделено тем практическим вопросам спектроскопии КР, которые в класси-

ческих монографиях затрагиваются довольно слабо (например, технике поляризационных измерений, характеристике спектральных линий и др.). Большое значение в тексте придано анализу колебаний молекул и кристаллов по симметрии, поскольку эта часть спектроскопии является наиболее «узкой» для многих начинающих исследователей. И, напротив, многие непростые физические явления, такие как продольно-поперечное расщепление оптических мод, поляритонные состояния в кристаллах и др., излагаются в настоящем тексте на уровне, необходимом для их понимания, но без привлечения сложного математического описания, не обязательного (по мнению автора) на первых порах.

Колебательная ИК- и рамановская спектроскопия является мощным качественным аналитическим методом исследования химических соединений. Информация, содержащаяся в колебательных спектрах, включает в себя сведения о структуре (в топологическом смысле), составе, фазовом состоянии, межатомном взаимодействии. Тем не менее интерес к ней как к самостоятельному физическому методу исследования в последнее время снижается. Это связано главным образом с развитием методов структурного анализа, высокоразрешающей микроскопии, техники численного квантово-химического расчета. Бесспорно, структура кристалла играет огромную роль в исследовании соединений, как самостоятельную, так и в качестве исходных данных при применении других методов, в том числе и колебательной спектроскопии. Но структурные данные отображают статическую картину кристалла. Динамические же характеристики решетки, включающие параметры межатомных взаимодействий, а также различные взаимодействия между фононной, электронной и магнитной подсистемами в кристалле, содержатся в колебательных спектрах. В современной химии и биохимии молекулярных кристаллов огромную роль играют слабые взаимодействия, т.е. ван-дер-ваальсово и водородное связывание, и в особенности их изменения под действием внешних параметров, температуры и давления. С помощью структурного анализа не всегда удастся установить положение атома водорода на водородной связи и, следовательно, оценить направление и степень водородного связывания. Рамановская спектроскопия представляет ценнейшую информацию в данной области. Кроме того, раман-спектры кристаллов легко могут быть получены в любом температурном интервале и с любым шагом, что крайне важно при исследовании различных фазовых переходов в твердом теле. Структурные же данные приводятся, в лучшем слу-

чае, в двух точках на шкале температур – до и после фазового перехода. Что же касается квантово-химических расчетов, то, безусловно, в последнее время в этой области достигнуты впечатляющие достижения. Тем не менее работа любой программы всегда отображает те идеи и концепции, что закладываются при ее создании и использовании. «Мнение» же самого кристалла проявляется в его спектре, колебательном, электронном, ЯМР и т.д. Другими словами, экспериментальный спектр все еще остается источником первичной информации, содержащей указания на тонкие эффекты взаимодействия в кристалле, не всегда очевидные заранее и учитываемые в квантово-химических расчетах. И наоборот, неожиданный результат расчета свойств соединения всегда может быть проверен экспериментально.

Существует еще одна, прозаическая, причина недостаточно широкого распространения рамановского рассеяния как метода исследования. Если получение спектра ИК-поглощения является рутинной задачей благодаря как особенностям самого метода, так и высокой степени совершенства современных ИК-спектрометров, то регистрация рамановского спектра все еще требует от экспериментатора некоторого опыта. Кроме того, если еще 20–30 лет назад раман-спектроскопией занимались профессиональные спектроскописты, то в настоящее время методология исследований меняется и все чаще химик-синтетик самостоятельно проводит необходимые измерения по определению структуры, состава и т.д., в том числе и колебательного спектра. Естественно, что при этом он сталкивается с трудностями отнесения линий в спектрах, понимания природы их поляризации, интенсивности, ширины и многими другими. Цель настоящей работы – помочь именно этим исследователям освоить эффективный физический метод рамановского рассеяния в степени, позволяющей получать и пользу, и удовлетворение от работы с ним.

Рамановская спектроскопия сыграла огромную роль в исследовании фундаментальных проблем физики твердого тела. В других областях (химии, минералогии, биологии, фармакологии) раман-спектроскопия используется для решения прикладных задач. Методические достоинства раман-спектроскопии заключаются в малом энергетическом возмущении исследуемой среды, непосредственной связи спектра с ориентацией кристалла или молекулы, возможности регистрации спектра при внешних воздействиях (температуре, давлении, электрическом и магнитном поле). К этому необходимо добавить абсолютную нетребо-

вательность к состоянию образца, высокое пространственное разрешение (около 1 мкм), отсутствие необходимости обработки и/или разрушения образца, возможность проникновения зондирующего луча внутрь прозрачной среды, поразительную скорость получения первичной информации (спектр КР регистрируется в течение нескольких секунд или минут). Благодаря этим качествам становится трудным даже перечислить проблемы, для решения которых раман-спектроскопия применяется или может быть успешно применена.

Особое место среди работ, посвященных колебательной спектроскопии, по глубине теоретического и экспериментального описания проблем занимает многотомное издание «Рассеяние света в твердых телах» под редакцией М. Кардоны и Г. Гюнтеродта [13], вышедшее в свет в 1970–1980 гг. Необходимо также отметить превосходную монографию А. Пуле, Ж.-П. Матье «Колебательные спектры и симметрия кристаллов», 1973 [5] и книгу Г.Н. Жижины, Б.И. Маврина, В.Ф. Шабанова «Оптические колебательные спектры кристаллов», 1984 [14]. Исчерпывающее описание теоретических основ колебательной спектроскопии содержится в монографии М.А. Ельяшевича «Атомная и молекулярная спектроскопия», 2001 (и более поздние издания) [6]. Наконец, обстоятельное изложение теории рамановского рассеяния молекул представлено в книге D.A. Long «The Raman Effect», 2002 [3].

Безусловно, при подготовке настоящего текста автор в той или иной мере пользовался как перечисленными изданиями, так и оригинальными журнальными статьями. Все они по возможности цитируются в тексте. В работе приводится большое количество иллюстраций, в том числе и непосредственно относящихся к спектральным характеристикам соединений. Это сделано для лучшего понимания описываемых процессов. Большая часть приводимой спектральной информации получена автором при работе с неорганическими соединениями и минералами.

Автор будет благодарен за присланные замечания и отзывы по адресу: kolesov@che.nsk.su

Глава 1

РАМАНОВСКОЕ (КОМБИНАЦИОННОЕ) 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 рамановского (комбинационного) рассеяния*. Инфракрасное поглощение и рамановское (комбинационное) 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 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.

Когда частота падающего излучения велика и приближается к частоте разрешенного оптического (дипольного) перехода между различными электронными состояниями молекулы (кри-

*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 долгое время в зарубежных публикациях метод назывался рамановским, а в отечественной литературе — комбинационным рассеянием света. В настоящем тексте используются оба термина.

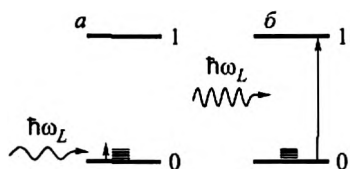


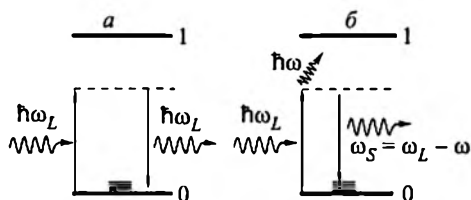
Рис. 1.1. Возникновение спектра поглощения на колебаниях (а) и электронных переходах (б)

сталла), мы наблюдаем спектр поглощения в УФ- и видимой (иногда – ближней ИК) области.

А что происходит, когда частота электромагнитной волны больше, чем частота атомных колебаний, и меньше, чем частота дипольного электронного перехода? В этом случае электронная система в состоянии реагировать на изменение электрического поля, а атомная – нет. Поэтому существует небольшая вероятность того, что падающий фотон возбуждает электрон системы в так называемое виртуальное состояние, т.е. состояние, не являющееся решением уравнения Шредингера для данной системы*.

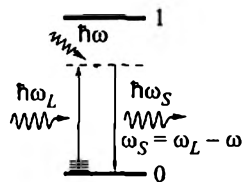
Принято считать, что время жизни электрона в виртуальном состоянии очень мало, порядка половины периода колебания электрического поля падающей волны, после чего электрон вынужден покинуть его, испуская квант света с той же самой энергией (частотой), что и энергия падающей волны, порождая рэлеевское рассеяние (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 (рождение) кванта колебаний, после чего электрон возвращается в начальное состояние с испусканием кванта света с энергией, меньшей энергии падающего фотона на энергию возникшего колебания (фонона). Этот процесс изображен на рис. 1.2, б. При этом в спектре рассеяния света мы будем на-

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



*Как будет показано ниже, ни классическое, ни квантово-механическое описание процесса рамановского рассеяния не требуют присутствия виртуального состояния. Однако, в независимости от того, существует виртуальное состояние на самом деле или нет, его привлечение в значительной степени упрощает схему процесса рассеяния и делает ее исключительно наглядной.

Рис. 1.3. Антистоксово рамановское рассеяние



блюдать основную (несмещенную) линию ω_L и сателлиты ω_s , разница в частотах которых с частотой падающего излучения равна частоте возникающих в системе колебаний. Это и есть рамановское (комбинационное) рассеяние, точнее, стоксово рамановское рассеяние. Почему стоксово? Дело в том, что процесс рассеяния может характеризоваться не только рождением колебания, но и поглощением уже имеющегося в системе кванта колебаний (рис. 1.3). В этом случае в спектре наблюдаются линии рассеяния с частотами, большими частоты падающего света на частоты колебаний системы.

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 системой – во втором.

1.2. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ НА КОЛЕБАНИЯХ

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

$$E = E_0 \cos(\omega_L t) \quad (1.1)$$

приводит к возникновению в атомной системе наведенного дипольного момента

$$P = \alpha E. \quad (1.2)$$

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

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_L t). \quad (1.3)$$

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 [6]

$$W_s = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 P}{dt^2} \right|^2 = \frac{2\omega_L^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 E_0^2 \cos^2 \omega_L t. \quad (1.4)$$

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

$$\overline{W_s} = \frac{2\omega_L^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 E_0^2 \overline{\cos^2 \omega_L t} = \frac{\omega_L^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 E_0^2. \quad (1.5)$$

Это так называемое рэлеевское рассеяние. Если рассеивающие частицы упорядочены в системе, как атомы в кристалле, то рассеянный свет интерферирует в одном направлении, совпадающим с направлением падающего луча в кристалле, и мы наблюдаем свет, проходящий сквозь кристалл. Рэлеевское рассеяние во всех направлениях происходит как раз из-за нарушения упорядоченного распределения рассеивающих частиц. Например, флуктуации плотности газа в атмосфере 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 (молекул, 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, однако, 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. 3). 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 ξ_k, ξ_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

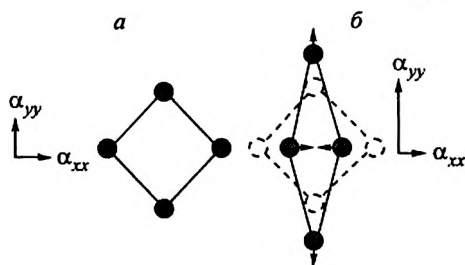


Рис. 1.4. Поляризуемость гипотетической квадратной молекулы в состоянии покоя (а) и во время колебания (б)

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

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, мы перепишем (1.7) в более простой форме:

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

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:

$$P = \alpha E = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_L t) + \alpha'_k \xi_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k) E_0 \cos(\omega_L t). \quad (1.11)$$

Используя известное тригонометрическое соотношение для произведения косинусов, получаем:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_L t) + (1/2) \alpha'_k \xi_{k0} E_0 \cos(\omega_L - \omega_k \pm \delta_k) t + \\ + (1/2) \alpha'_k \xi_{k0} E_0 \cos(\omega_L + \omega_k \pm \delta_k) t. \quad (1.12)$$

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

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

(стоксово рассеяние),

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

(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 напоминает скорее радиотехническую теорию биений двух взаимодействующих волн. И хотя основные полученные результаты близки тем, что обычно следуют из более строгих описаний, они, однако, лишены многих важных деталей.

1.3. ПОЛУКЛАССИЧЕСКИЙ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ [13]

Дипольный момент P , наведенный в системе (атом, молекула, кристалл) электрическим полем $E_L = e_L^\sigma E_L$ (e_L^σ – единичный вектор поляризации падающей электромагнитной волны) есть

$$P = \alpha e_L^\sigma E_L. \quad (1.15)$$

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

$$\frac{dW_s}{d\Omega} = \frac{\omega_L^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} |e_s^\rho \cdot P|^2 = \frac{\omega_L^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} |e_s^\rho \cdot \alpha \cdot e_L^\sigma|^2 E_L^2, \quad (1.16)$$

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

Процесс рассеяния принято характеризовать дифференциальным сечением рассеяния $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, которое можно получить, разделив (1.16) на энергию $W_L = \epsilon_0 c E_L^2$, падающую на единицу площади в единицу времени:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_L^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |e_s^\rho \cdot \alpha \cdot e_L^\sigma|^2. \quad (1.17)$$

Для простой атомарной системы обычно предполагают, что α определяется электронным зарядом e , связанным с атомным ядром возвращающей силой $k = \omega_r^2 m$, где m – масса электрона, а ω_r – частота колебаний определенного таким образом гармонического осциллятора. В этом случае

$$\alpha = \frac{e^2 / m}{\omega_r^2 - \omega_L^2 - i\omega_L \gamma_r}, \quad (1.18)$$

где γ_r – коэффициент затухания электронного осциллятора. Отсюда

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2 \omega^4}{(\omega_r^2 - \omega_L^2)^2 + \omega_L^2 \gamma_r^2} |e_L^\sigma \cdot e_s^\rho|^2, \quad (1.19)$$

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 (1.19) можно переписать как:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \frac{\omega_L^4}{\omega_r^4} |e_L^\sigma \cdot e_s^\rho|^2. \quad (1.20)$$

Формула (1.20) описывает упругое рассеяние изотропной среды. Как и прежде, чтобы получить неупругое рассеяние, необходимо рассмотреть, как меняется поляризуемость системы при колебании. Каждая колебательная мода ω_j характеризуется смещением N атомов в молекуле, зависящим от времени как $\exp(\pm i\omega_j t)$. Смещения k -атома в молекуле ($k = 1, 2, \dots, N$) $q_k^{(j)}$ выразим через нормальные координаты ξ так, как это будет сделано в главе 3, соотношение (3.11), но только в комплексной форме:

$$q_k^{(j)}(\pm i\omega_j t) = e_k \xi e^{-i\omega_j t} + e_k^* \xi^* e^{i\omega_j t}, \quad (1.21)$$

где e_k – единичный вектор смещения k -атома. Отсюда, разлагая поляризуемость в ряд по нормальной координате ξ , получаем соотношение, аналогичное (1.6):

$$\begin{aligned} \alpha(\omega_L, \xi) = \alpha(\omega_L) + \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \xi e^{-i\omega_j t} + \frac{\partial \alpha}{\partial \xi^*} \xi^* e^{i\omega_j t} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^2} \xi^2 e^{-2i\omega_j t} + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^{*2}} \xi^{*2} e^{2i\omega_j t} + \dots \end{aligned} \quad (1.22)$$

Подставляя (1.22) в (1.17) и ограничиваясь линейными членами разложения (1.22), получаем рассеяние без изменения частоты ω_L (рэлеевское) и с частотой $\omega_L \pm \omega_j$ (стоксово и антистоксово рассеяние). Для последних двух дифференциальное сечение запишется как:

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = \frac{(\omega_L - \omega_j)^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| e_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot e_L \right|^2 \langle \xi \xi^* \rangle \text{ (стоксово рассеяние)}, \quad (1.23)$$

$$\frac{d\sigma_{AS}}{d\Omega} = \frac{(\omega_L + \omega_j)^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| e_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot e_L \right|^2 \langle \xi^* \xi \rangle \text{ (антистоксово рассеяние)}. \quad (1.24)$$

Множители $\langle \xi \xi^* \rangle$ и $\langle \xi^* \xi \rangle$, где скобки означают усреднение по основному состоянию молекулы, в квантовой механике получают, заменив смещения ξ и ξ^* на соответствующие операторы $\hat{\xi}$

и ξ^\dagger . Тогда стоксовы и антистоксовы множители приобретают вид:

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

$$\langle \xi^\dagger \xi \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_j} n \text{ антистоксова компонента,}$$

где n определяет статистическую заселенность колебательного состояния

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j / kT) - 1}.$$

Подставляя последние выражения в (1.23) и (1.24), получаем:

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \frac{\hbar(\omega_L - \omega_j)^4}{2\omega_j(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| e_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot e_L \right|^2 (n+1) \text{ (стоксово рассеяние), (1.25)}$$

$$\frac{d\sigma_{as}}{d\Omega} = \frac{\hbar(\omega_L + \omega_j)^4}{2\omega_j(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} \left| e_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \xi} \cdot e_L \right|^2 n \text{ (антистоксово рассеяние). (1.26)}$$

Отсюда для отношения интенсивностей антистоксова I_A и стоксова I_S рассеяния находим

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{(\omega_L + \omega_j)^4}{(\omega_L - \omega_j)^4} \exp \left\{ -\frac{\hbar\omega_j}{kT} \right\}. \quad (1.27)$$

Стоксова компонента рамановской интенсивности пропорциональна $(n+1)$, и эта дополнительная единица делает зависимость интенсивности рассеяния от частоты колебания и температуры пренебрежимо слабой. В антистоксовом рассеянии интенсивность пропорциональна заселенности колебательного состояния и убывает экспоненциально с возрастанием частоты колебания и понижением температуры системы. Соотношение (1.27) 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 является практически единственным.

Возвращаясь к соотношениям (1.23) и (1.24), 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 (1.18) от частоты падающего излучения. В выражении (1.18) поляризуемость представлена скалярной величиной. Чтобы сохранить за ней тензорный характер, необ-

ходимо умножить ее на тензор силы электронного осциллятора f_e следующим образом:

$$\alpha = \frac{(e^2 / m) f_e}{\omega_r^2 - \omega_L^2 - i \omega_L \gamma} + \text{const.} \quad (1.28)$$

Теперь производная поляризуемости по нормальной координате в (1.23) и (1.24) будет состоять из двух вкладов:

$$\frac{d\alpha}{d\xi} = - \frac{2\omega_r (e^2 / m) f_e}{[\omega_r^2 - \omega_L^2 - i \omega_L \gamma]^2} \frac{d\omega_r}{d\xi} + \frac{(e^2 / m)}{\omega_r^2 - \omega_L^2 - i \omega_L \gamma} \frac{df_e}{d\xi}. \quad (1.29)$$

Первый терм в правой части (1.29) выражает зависимость частоты электронного осциллятора (энергии перехода) ω_r от смещения атомов при колебании и определяется электрон-фононным взаимодействием. Второй терм представляет зависимость силы осциллятора (интенсивности электронного перехода) от смещения атомов. Анализ обоих термов является непростой задачей, и поэтому мы ограничимся здесь лишь констатацией факта появления в выражении для сечения рассеяния резонансного множителя, который после некоторых упрощений может выглядеть как

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{(\omega_L^2 - \omega_r^2)^2 + \omega_L^2 \gamma^2}. \quad (1.30)$$

В квантово-механическом описании индуцированный электрический диполь классической теории заменяется на дипольный момент $(p)_i$ 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 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 , являющееся реальным возбужденным электронным состоянием системы. При этом 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_{if} . При этом условии коэффициент поглощения системы (т.е. вероятность перехода из основного состояния в возбужденное) практически не зависит от колебания системы, а само колебание может рассматриваться как ее

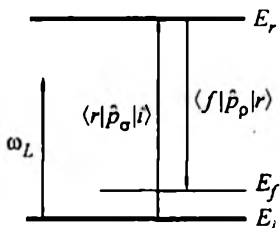


Рис. 1.5. Обозначение состояний, используемых в квантово-механическом расчете

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 $(p^{(1)})_f$ 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 $\langle r | p_\sigma | i \rangle$ перехода из начального состояния i в промежуточное r , так и матричному элементу $\langle f | p_\rho | r \rangle$ перехода из состояния r в конечное f . Г. Плачек [4] показал, что p -компонента $(p^{(1)})_f$ может быть записана как

$$(p^{(1)})_f = \frac{1}{2\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | p_\rho | r \rangle \langle r | p_\sigma | i \rangle}{\omega_r - \omega_L - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | p_\sigma | r \rangle \langle r | p_\rho | i \rangle}{\omega_r + \omega_L + i\Gamma_r} \right\} \tilde{E}_{\sigma 0} \exp(-i\omega_s t) + \text{комплексно-сопряженное}, \quad (1.31)$$

где суммирование проводится по всем формально возможным промежуточным состояниям r (для простоты вся сумма может быть заменена лишь одним состоянием). В этом выражении p – оператор дипольного момента (оператор электронной координаты), Γ_r – полуширина состояния r системы, $\omega_s = \omega_L - \omega_f$.

Числитель выражения (1.31) содержит матричные элементы переходов между состояниями и, таким образом, описывает вероятности возбуждения системы и взаимодействия с фононом. Знаменатель $\omega_r \pm (\omega_L + i\Gamma_r)$ является представленным выше резонансным множителем.

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

$$(\alpha_{\rho\sigma})_f = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | p_\rho | r \rangle \langle r | p_\sigma | i \rangle}{\omega_r - \omega_L - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | p_\sigma | r \rangle \langle r | p_\rho | i \rangle}{\omega_r + \omega_L + i\Gamma_r} \right\}. \quad (1.32)$$

Вдали от резонанса ($\omega_L \ll \omega_r$) членом $i\Gamma_r$ можно пренебречь, поэтому

$$(\alpha_{\sigma\rho})_f = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{p}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle}{\omega_r - \omega_L} + \frac{\langle f | \hat{p}_\sigma | r \rangle \langle r | \hat{p}_\rho | i \rangle}{\omega_r + \omega_L} \right\}. \quad (1.33)$$

Теперь необходимо выражение (1.33) для поляризуемости подставить в разложение (1.22) и, ограничившись, как и прежде, гармоническим приближением, получить интенсивность рамановского рассеяния с помощью соотношений (1.25) и (1.26). 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.

Г л а в а 2

КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ [6]

2.1. ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР В КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

Двухатомная молекула представляет простейший случай колебательной системы. Потенциальная энергия движения ядер как функция расстояния x , близкого к равновесному значению x_0 , может быть представлена как

$$U(q) = \frac{1}{2} f q^2, \quad (2.1)$$

где $q = x - x_0$ – колебательная координата, а f – силовая постоянная, характеризующая квазиупругие силы, возникающие при отклонении атомов от равновесия. Таким образом, мы задаем параболический закон изменения энергии атомов при смещении, характеризующий гармонический осциллятор. Кинетическая энергия колебаний имеет вид

$$T = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2, \quad (2.2)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса молекулы. Решение механической задачи о колебании гармонического осциллятора хорошо известно, а именно

$$q = q_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (2.3)$$

где q_0 – амплитуда колебаний, φ – начальная фаза, а ω – круговая частота

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{f}{\mu}}. \quad (2.4)$$

Из (2.1) и (2.2) имеем

$$U = \frac{1}{2} f q^2 = \frac{1}{2} f q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi), \quad (2.5)$$

$$T = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 = \frac{1}{2} \mu q_0^2 \omega^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} f q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi). \quad (2.6)$$

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

$$E = T + U = \frac{1}{2} f q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} f q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} f q_0^2. \quad (2.7)$$

Потенциальная энергия U становится равной полной E при $q = \pm q_0$, следовательно, кинетическая энергия должна обращаться в нуль в этих точках, являющихся поворотными для классического осциллятора. При $q = 0$, т.е. в положении равновесия, потенциальная энергия обращается в нуль, а кинетическая приобретает максимальное значение. В квантовой механике энергия колебаний гармонического осциллятора определяется выражением:

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.8)$$

где ω – классическая частота колебания $\omega = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$, а n – колебательное квантовое число, принимающее целые значения $n = 0, 1, 2, \dots$. Таким образом, возникает система последовательных равноотстоящих уровней

$$E_{n+1} - E_n = \hbar \omega, \quad (2.9)$$

где частота перехода между уровнями

$$\omega = \frac{E_{n+1} - E_n}{\hbar} \quad (2.10)$$

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

$$E_0 = \frac{\hbar \omega}{2}. \quad (2.11)$$

2.2. АМПЛИТУДА КОЛЕБАНИЙ

Из соотношений (2.1) и (2.8) мы можем выразить амплитуду колебаний как

$$E_n = \frac{1}{2} f q_0^2 = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (2.12)$$

Отсюда, учитывая, что $f = \mu \omega^2$, получаем

$$q_0(n) = \sqrt{\frac{2\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)}{\mu\omega}} = \sqrt{\frac{\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)}{2\pi^2\mu\nu}} \quad (2.13)$$

или в численном виде для амплитуды, выраженной в ангстремах,

$$q_0(n) = 8.2\sqrt{\frac{n + \frac{1}{2}}{\mu\nu}}, \quad (2.14)$$

где приведенная масса выражена в атомных единицах массы, а частота колебаний – в обратных сантиметрах. Это максимальное отклонение атомов от положения равновесия. Среднее значение координаты можно вычислить как среднеквадратичное отклонение

$$Q(n) = \sqrt{q^2(n)} = \sqrt{q_0^2(n)\sin^2(\omega t + \varphi)} = \frac{1}{\sqrt{2}} q_0(n). \quad (2.15)$$

Отсюда для $n = 0$ имеем

$$Q(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} q_0(0) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} = \sqrt{\frac{\hbar}{8\pi^2\mu\nu}}. \quad (2.16)$$

Это так называемая амплитуда нулевых колебаний, дающая среднеквадратичное значение колебательной координаты в нулевом колебательном состоянии, в том числе и при абсолютном нуле градусов. Наличие нулевых колебаний при абсолютном нуле является следствием соотношения неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta p \Delta x \sim \hbar, \quad (2.17)$$

в котором, если положить $\Delta p = 0$ (отсутствие колебаний), Δx должна становиться бесконечно большой, что нереально.

2.3. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Для квантово-механического решения задачи гармонического осциллятора необходимо найти собственные значения и собственные функции оператора энергии \hat{H} . Введя обобщенный

импульс $p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m\dot{q}$, запишем функцию Гамильтона

$$H(p, q) = T(p) + U(q) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} f q^2. \quad (2.18)$$

Заменяя классический импульс p на оператор импульса $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$, получаем для оператора энергии гармонического осциллятора

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} f q^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} f q^2. \quad (2.19)$$

Решением уравнения Шредингера

$$\hat{H} \psi_n(q) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} f q^2 \right\} \psi_n(q) = E_n \psi_n(q) \quad (2.20)$$

являются собственные значения энергии

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.21)$$

и собственные функции

$$\psi_n(q) = \frac{1}{N_n} H_n(\beta q) e^{-\frac{\beta^2 q^2}{2}} = \frac{1}{N_n} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}; \quad (2.22)$$

здесь N_n – нормировочный множитель, $\beta = \frac{1}{q_0(0)}$, $\xi = \beta q$.

Функции $H(\xi)$ – это полиномы Эрмита степени n ($n = 0, 1, 2, 3, 4$), записываемые как

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 + 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Эти волновые функции и их квадраты, определяющие распределение вероятности значений координат, изображены на рис. 2.1. Можно видеть, что функции ψ_0 и ψ_2 являются четными по отношению к изменению знака колебательной координаты, а функции ψ_1 и ψ_3 – нечетными. Вероятность распределения максимальна в центре (т.е. 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.

Отсюда также следует основное правило отбора для гармонического осциллятора, заключающееся в том, что разрешены

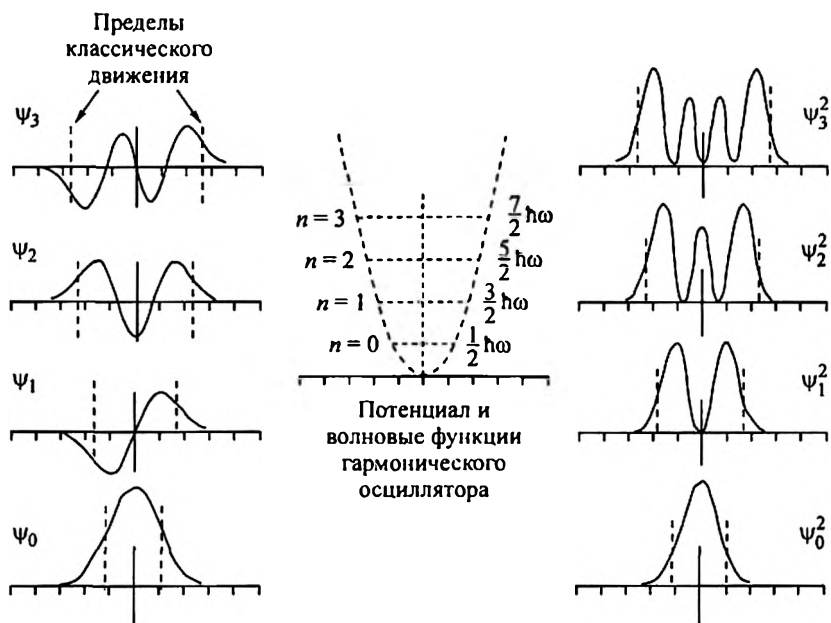


Рис. 2.1. Волновые функции гармонического осциллятора. Деления шкалы абсцисс проставлены в единицах ξ

только переходы между соседними квантовыми состояниями, т.е. с изменением квантового числа n на единицу

$$\Delta n = \pm 1. \quad (2.24)$$

Действительно, вероятность перехода определяется матричным элементом координаты q :

$$(n|q|n') = \int \psi_n(q) q \psi_{n'}(q) dq. \quad (2.25)$$

Воспользовавшись волновыми функциями (2.22) и (2.23), найдем, что интеграл (2.25) отличен от нуля только при $n' = n \pm 1$.

2.4. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Наконец, очень кратко рассмотрим еще одну проблему, актуальную для двухатомных молекул. В газообразном состоянии двухатомные молекулы, кроме колебательных состояний, обладают еще и вращательными. Вращение молекул характеризуется вращательным моментом количества движения M_p , квадрат которого в квантовой механике определяется как

$$M_p^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad (2.26)$$

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

$$E = \frac{M_p^2}{2I}, \quad (2.27)$$

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

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (2.28)$$

где вращательная постоянная B есть

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \text{ эрг} = \frac{h}{8\pi^2 I} c^{-1} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \text{ см}^{-1} = \frac{2.8 \cdot 10^{-39}}{I} \text{ см}^{-1}. \quad (2.29)$$

Когда J принимает последовательные значения $0, 1, 2, 3, \dots$, энергия вращения пробегает значения $2B, 6B, 12B$ 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

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

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

На рис. 2.2 приведен вращательный спектр молекул азота в газовой фазе. Спектр немного отличается от того, что следует из соотношения (2.28). Это связано с наличием среди молекул N_2 ядерных изомеров, т.е. молекул, спины ядер азота в которых направлены либо параллельно, либо антипараллельно друг другу. Подробнее это явление и следствие из него для вращательных спектров обсуждается в § 10.2.

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 слу-

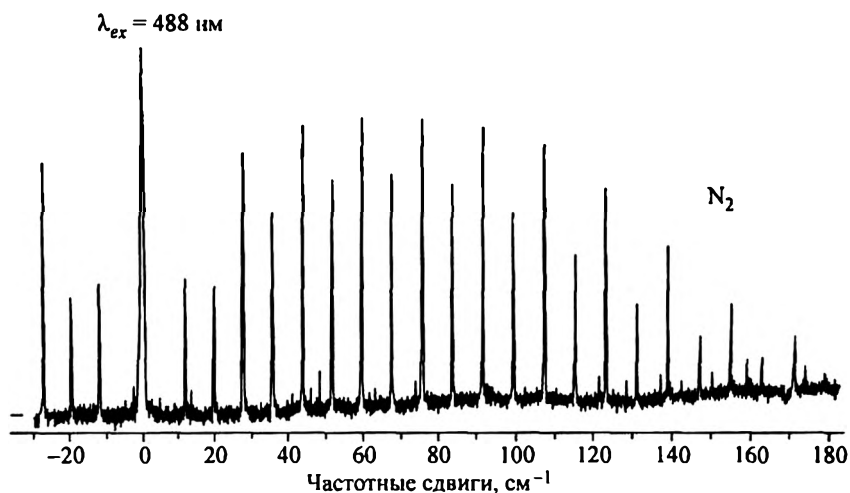


Рис. 2.2. Спектр вращательных состояний молекулярного азота в газовой фазе (по: [15])

чае соответствующая колебательная мода в спектре сопровождается широкими крыльями вращательных состояний, стоксовых (*R*-ветвь) и антистоксовых (*P*-ветвь).

2.5. КОЛЕБАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. ВЕКОВОЕ УРАВНЕНИЕ

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

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} + \frac{\partial U}{\partial q_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, 3N, \quad (2.30)$$

где кинетическая энергия T зависит только от скоростей, а потенциальная U – от координат.

Для одномерного гармонического осциллятора это выражение преобразуется в дифференциальное уравнение

$$m\ddot{x} - fx = 0. \quad (2.31)$$

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

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j. \quad (2.32)$$

Разделяя в этих выражениях диагональные и недиагональные члены, получим:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_{ii} \dot{q}_i^2 + \sum_{ij(i>j)} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad U = \frac{1}{2} \sum_i f_{ii} q_i^2 + \sum_{ij(i>j)} f_{ij} q_i q_j. \quad (2.33)$$

Недиагональные члены в выражении для кинетической энергии определяют влияние изменения геометрии молекулы в целом на приведенную массу при колебании данной i -й связи, а в выражении для потенциальной энергии — влияние изменения j -й связи на силовую постоянную i -связи. Если пренебречь недиагональными взаимодействиями, получаем набор независимых гармонических осцилляторов, где координата меняется по закону

$$q_i = q_{i0} \sin \omega_i t = q_{i0} \sin 2\pi \nu_i t \quad (2.34)$$

с частотой

$$\omega_i = 2\pi \nu = \sqrt{\frac{f_{ii}}{m_{ii}}}. \quad (2.35)$$

Если же недиагональными взаимодействиями нельзя пренебречь, что, как правило, имеет место, можно привести выражения для кинетической и потенциальной энергий к диагональному виду, если исходные координаты q_i записать в виде линейных комбинаций:

$$\xi_\lambda = \sum_i C_{\lambda i} q_i. \quad (2.36)$$

Это так называемые *нормальные координаты*, в которых T и U приобретают вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_\lambda m_\lambda \dot{\xi}_\lambda^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_\lambda f_\lambda \xi_\lambda^2, \quad (2.37)$$

где m_λ и f_λ — новые константы, зависящие от прежних и коэффициентов преобразования $C_{i\lambda}$. Полная энергия колебаний опять равна сумме энергий гармонических осцилляторов с частотами *нормальных колебаний*

$$\omega_\lambda = \sqrt{\frac{f_\lambda}{m_\lambda}}. \quad (2.38)$$

Исходные координаты q_k могут быть выражены через нормальные координаты с помощью обратного преобразования

$$q_k = \sum_\lambda d_{k\lambda} \xi_\lambda. \quad (2.39)$$

При этом для одного определенного нормального колебания ξ_j обратное преобразование дает

$$q_k^{(j)} = d_{kj} \xi_j = d_{kj} \xi_{j0} \sin 2\pi \nu_j t. \quad (2.40)$$

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

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} W_{ji} q_i = 0, \quad (2.41)$$

где W_{ji} — коэффициенты полного взаимодействия, включающие в себя силовые постоянные связей, массы атомов, а также кинематическое и потенциальное взаимодействие связей одновременно. (Под кинематическим и потенциальным взаимодействием подразумевается изменение приведенной массы и силовой постоянной двух соседних колеблющихся атомов соответственно при изменении координат других атомов системы. Таким образом, приведенная масса и силовая постоянная связи пары атомов относятся к диагональным элементам матриц кинетической и потенциальной энергии, а их взаимодействия с другими атомами системы — к недиагональным.) Выражение (2.41) представляет собой систему совместных линейных дифференциальных уравнений второго порядка. Решениями (2.41) являются гармонические колебания с частотой ω и фазой ϵ

$$q_i = q_{0i} \sin(\omega t + \epsilon). \quad (2.42)$$

Если это выражение подставить в (2.41), получаем систему уравнений

$$\sum_{i=1}^{3N} (W_{ji} - \delta_{ji} \omega^2) q_{0i} = 0 \quad (2.43)$$

для амплитуд колебаний. Условием решения системы является равенство нулю определителя $3N$ -го порядка

$$\begin{vmatrix} W_{11} - \omega^2 & W_{12} & \cdots & W_{1,3N} \\ W_{21} & W_{22} - \omega^2 & \cdots & W_{2,3N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ W_{3N,1} & W_{3N,2} & \cdots & W_{3N,3N} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (2.44)$$

В матричном виде соотношение (2.44) можно записать как

$$|W - \lambda E| = 0, \quad (2.45)$$

где $W = T^{-1}U$, T — матрица кинематических коэффициентов, U — матрица силовых постоянных, E — единичная матрица, λ — собственное значение (квадрат частоты нормального колебания

молекулы). Это знаменитое *вековое* уравнение*. Решение векового уравнения имеет $3N - 6$ корней $\lambda^{(i)}$, 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.).

Из выражения (2.42) следует, что каждый атом колеблется около положения равновесия с одинаковой частотой ω_i и фазой ϵ_i . 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.

Несколько слов о расчете колебаний. В прошлом процедура расчета колебаний 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, то частоты колебаний, полученные в результате решения прямой спектральной задачи с данным набором силовых констант, обычно только отдаленно напоминали экспериментальный спектр. 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 ко-

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

лебательного 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 настоящее время 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 квантово-химического расчета молекул. Колебательный спектр, рассчитанный с помощью таких программ, как правило, не отличается от экспериментального в пределах незначительных и вполне приемлемых отклонений.

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.

Элементарные ячейки в кристалле не являются изолированными объектами, а частью всего кристалла, поэтому колебание в кристалле представляет собой не локализованное, как в молекуле, а распространяющееся в решетке возбуждение, которому можно приписать направление и импульс (правильнее – квазиимпульс). Иначе говоря, колебание в кристалле имеет свойства частицы (квазичастицы) и называется *фононом*. На рис. 3.1, а

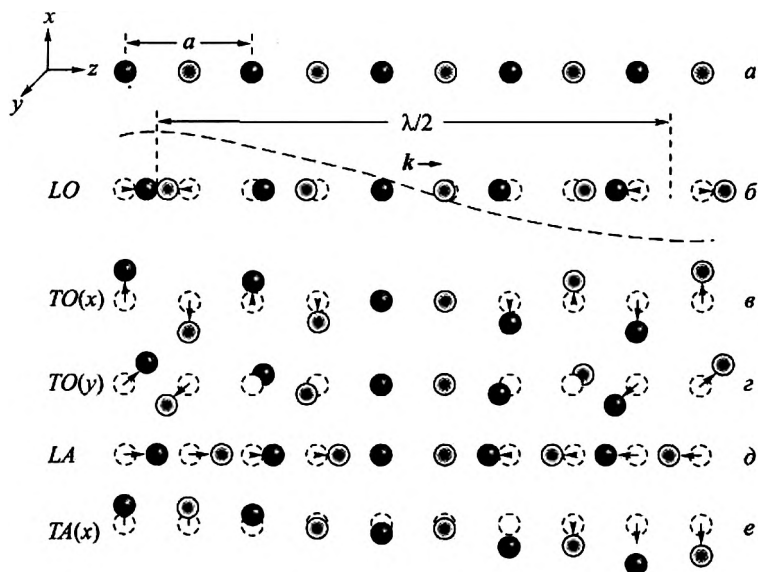


Рис. 3.1. Колебания одномерной двухатомной решетки.

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

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 $k = 2\pi/\lambda$ (т.е. числом длин волн, укладывающихся на отрезке 2π). Волновой вектор фонона указывает направление, в данном случае 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, б, в, г, объединяет одно общее свойство: центр тяжести каждой элементарной ячейки при колебании не смещается, т.е. смещения атомов в ячейке происходят в противофазе и уравнивают друг друга.

Это так называемые *оптические* фононы (их частота сравнима с частотой колебаний электромагнитного излучения в инфракрасной области). Примеры продольных и поперечных *акустических* фононов приведены на рис. 3.1, д, е. В них оба атома смещаются в фазе и задают смещение всей ячейки.

3.2. ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ

Можно рассчитать частоты колебаний одномерной цепочки с атомами массой m_1 и m_2 , связанными константой f (рис. 3.2). Уравнение движения для нее запишется как [7]

$$m_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = f(w_n + w_{n-1} - 2u_n), \quad m_2 \frac{d^2 w_n}{dt^2} = f(u_{n+1} + u_n - 2w_n). \quad (3.1)$$

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

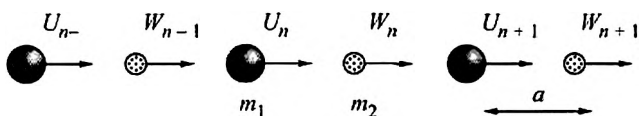


Рис. 3.2. Одномерная цепочка атомов с массами m_1 и m_2 и параметром ячейки a . U и W – смещения атомов от положения равновесия

$$u_n = ue^{inka} e^{-i\omega t}, \quad w_n = we^{inka} e^{-i\omega t}. \quad (3.2)$$

Подставляя эти выражения в (3.1) и решая систему двух однородных линейных уравнений, получим следующее квадратное уравнение относительно ω^2 :

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2f(m_1 + m_2)\omega^2 + 2f^2(1 - \cos ka) = 0. \quad (3.3)$$

В случае малых значений $ka \approx 0$ (т.е. в центре зоны Бриллюэна, см. ниже) получаем два корня уравнения (3.3):

$$\omega_{op}^2 \approx 2f \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \text{ (оптическая ветвь)}, \quad (3.4)$$

$$\omega_{ac}^2 = \frac{\frac{1}{2}f}{m_1 + m_2} k^2 a^2 \text{ (акустическая ветвь)}. \quad (3.5)$$

На границе зоны Бриллюэна при $k = \pi/a$ имеем:

$$\omega_{op}^2 = 2f / m_2, \quad \omega_{ac}^2 = 2f / m_1. \quad (3.6)$$

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 частота 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 «работают» (рис. 3.3, б, в). Это означает, что частота колебаний оптического фонона с $k = \pi/a$

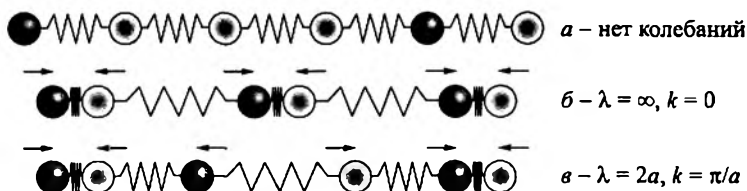


Рис. 3.3. Продольные оптические фононы, принадлежащие центру (б) и краю (в) зоны Бриллюэна

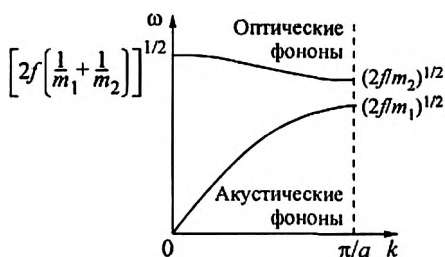


Рис. 3.4. Дисперсионные кривые фононов двухатомной линейной цепочки

ниже, чем того же фонона с $k = 0$, и существует зависимость частоты колебания фононов от их волнового вектора. Такие зависимости назы-

ваются *дисперсионными* и 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.

3.3. ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Векторам a , b , c , составляющим базис решетки кристалла, можно сопоставить векторы $k_a = 2\pi/a$, $k_b = 2\pi/b$, $k_c = 2\pi/c$ соответственно, имеющие размерность обратной длины и составляющие базис *обратной решетки* кристалла в *пространстве волновых векторов*. Область в k -пространстве, построенная в этом базисе, называется *первой зоной Бриллюэна*. Точка $k = 0$ является единственной в зоне Бриллюэна, через которую проходят все элементы симметрии кристалла. Следовательно, ее группа симметрии совпадает с группой симметрии кристалла. Эта 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. 3.5). Дисперсионные кривые для данного кристалла обычно строятся в направлении его высокосимметричных точек.

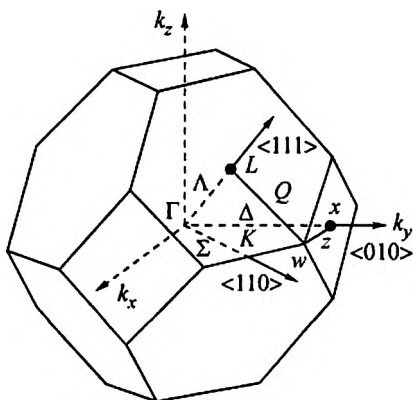


Рис. 3.5. Зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки (например, цинковой обманки ZnS)

3.4 ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Плотностью фоновых состояний $\rho(k)$ называют число фононов, попадающих в интервал Δk в пространстве волновых векторов. Ее удобно выражать как $\rho(\omega) = (d\omega/dk)^{-1}$. Поскольку дисперсионные кривые оптических колебаний имеют наклон $(d\omega/dk)$, равный нулю, при $k = 0$ и $k = \pi/a^*$ (см. рис. 3.4), то в этих точках величина $(d\omega/dk)^{-1} \rightarrow \infty$, а плотность фоновых состояний характеризуется резким максимумом. Эта особенность плотности фоновых состояний имеет большое значение в комбинационном рассеянии света в кристаллах. К ней мы вернемся при обсуждении правил отбора.

3.5. 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 до рассеяния должен быть равен 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 тысяч ангстрем (для возбуждения спектра КР обычно используется когерентное излучение с длиной волны в области 4000–7000 Å), т.е. несколько сотен или даже тысяч периодов решетки. Это означает, что волновой вектор фонона близок к нулю (в шкале волновых векторов фононов) и в рассеянии принимают участие только фононы, принадлежащие центру зоны Бриллюэна. Частота и энергия акустических

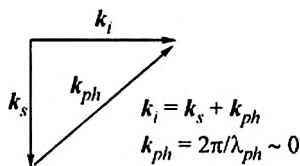


Рис. 3.6. Иллюстрация правила отбора по волновому вектору

*Указанное свойство дисперсионных кривых легко можно понять, если продолжить оптическую ветвь (см. рис. 3.4) в область отрицательных значений k . Фононы с волновым вектором k и $(-k)$ отличаются только направлением распространения, и их энергетические характеристики эквивалентны. Следовательно, отрицательная ветвь должна быть зеркальным отражением положительной ее части и не иметь особенностей при $k = 0$. Аналогичные причины лежат в основе свойств дисперсионных кривых на границе зоны Бриллюэна.

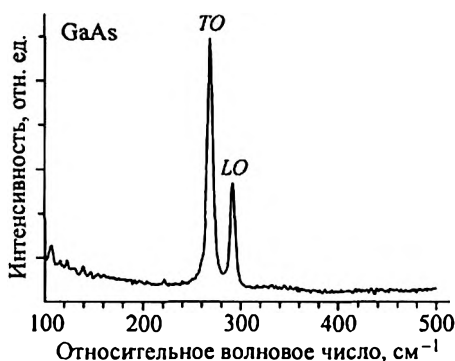
фононов в центре зоны Бриллюэна равна нулю, поэтому в эксперименте наблюдаются только оптические фононы. (Измерение спектра акустических фононов является предметом спектроскопии рассеяния Мандельштама – Бриллюэна).

3.6. 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 двухатомного кристалла. При смещении атомов в крайнее положение (смещении, одинаковом для всех элементарных ячеек, составляющих цепочку) в таком колебании возникает ситуация, в которой подрешетка ионов одного знака смещена относительно подрешетки ионов другого знака (см. рис. 3.1, б), 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. Взаимодействие фонона с создаваемым им макроскопическим полем увеличивает частоту колебания самого продольного фонона. В поперечном оптическом колебании, где ионы смещаются в направлении, перпендикулярном направлению линейной цепочки, макроскопическое поле не возникает. По этой причине в тех кубических кристаллах, где центр инверсии отсутствует и существуют оптические колебания, активные в ИК и КР одновременно (это и есть условие полярности колебания), происходит продольно-поперечное расщепление трижды вырожденной в центре зоны Бриллюэна моды на LO - и TO -компоненты. Одним из наиболее ярких примеров продольно-поперечного расщепления является расщепление оптической моды в III–V – полупроводниковых соединениях (GaAs, GaP и др.; рис. 3.7).

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,

Рис. 3.7. КР-спектр монокристалла GaAs. Трижды вырожденное оптическое колебание расщепляется на поперечную (TO , 269 см^{-1}) и продольную (LO , 291 см^{-1}) моды



электромагнитная и механическая, точно налагаются друг на друга. Это приводит не просто к сильному взаимодействию между фотоном и фононом, но к возникновению некоего состояния в кристалле, которое уже не является ни фотоном, ни фононом. Такие состояния называются *поляритонами*. Решением уравнений для фотон-фононной системы в кристалле являются две дисперсионные ветви (рис. 3.8, толстые 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

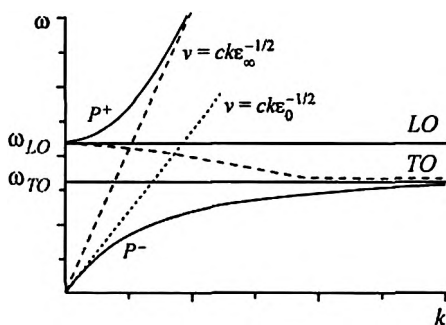


Рис. 3.8. Поляритонные состояния в ионных (полярных) кристаллах.

Толстыми линиями представлены связанные поляритонные состояния, P^+ и P^- , для которых волновой вектор является вещественным, и эти состояния существуют в кристалле. При больших k высокочастотный поляритон P^+ больше напоминают фотон, а низкочастотный P^- — поперечный оптический фонон. При малых k ($< 0.5 \cdot 10^4$ на рисунке) — наоборот, высокочастотный поляритон ближе к продольному оптическому фонону, а низкочастотный — к фотону. Между значениями ω_{TO} и ω_{LO} в кристалле образуется интервал запрещенных частот, в котором волновой вектор имеет чисто мнимые значения (пунктирная кривая), при которых волна затухает в кристалле. Тонкими прямыми линиями на рисунке обозначены дисперсионная зависимость для фотонов ($\omega = ck\epsilon_{-}^{-1/2}$, $\omega = ck\epsilon_0^{-1/2}$) и поперечных оптических фононов ($\omega = \omega_{TO}$) в кристалле в том случае, если бы они не взаимодействовали друг с другом [7]

наклонной прямой, характеризующей дисперсию «чистого», не-взаимодействующего фотона в кристалле. Если бы две волны, электромагнитная и упругая, не взаимодействовали между собой, то дисперсия первой из них описывалась бы наклонной прямой $\omega = ck\epsilon_{\infty}^{-1/2}$, c – скорость света, ϵ_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, k – волновой вектор фотона, а дисперсия второй – прямой $\omega = \omega_{TO}$. Обе эти прямые нанесены на рис. 3.7 тонкими линиями. Таким образом, для каждого значения волнового вектора фотона и фонона в кристалле имеется два поляритона – низкочастотный и высокочастотный. При малых k низкочастотный поляритон больше похож на фотон, а высокочастотный – на фотон. 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. 3.8). Другими словами, падающая волна не проходит в кристалл, что будет регистрироваться в спектре ИК-поглощения как 100 % поглощение во всей этой области. При этом все электромагнитное излучение будет отражаться от кристалла и давать так называемые остаточные лучи. Типичный спектр ИК-отражения приведен на рис. 3.9. Ширина полосы ИК-отражения, а точнее полка, где отражение максимально и приблизительно постоянно, соответствует области больших значений мнимого волнового вектора (см. рис. 3.8, пунктирная линия) вблизи ω_T . 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.

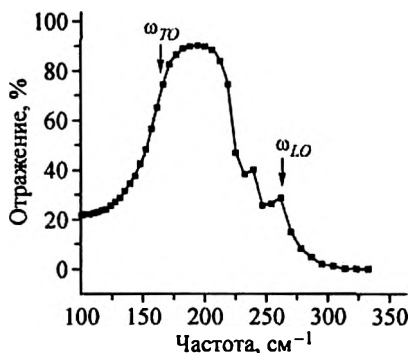


Рис. 3.9. Спектр отражения кристалла NaCl при комнатной температуре [7]

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. В качестве примера рассмотрим колебания молекулы H_2O . Группа симметрии молекулы – C_{2v} (рис. 4.1).

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_α (рис. 4.2).

Причем положительным изменением координат будем считать растяжение связи и увеличение угла, отрицательным – сжатие. Поскольку связи $\text{O}-\text{H}$ 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 (рис. 4.3).

Теперь рассмотрим действие операций симметрии группы C_{2v} на каждое колебание (табл. 4.1).

При повороте молекулы на 2π вокруг оси z (операция C_2) атом

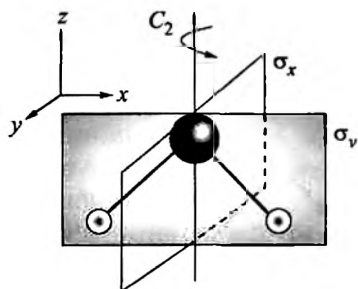


Рис. 4.1. Элементы симметрии молекулы H_2O



Рис. 4.2. Колебательные координаты молекулы H_2O

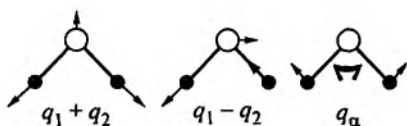


Рис. 4.3. Валентные колебания H_2O в фазе $(q_1 + q_2)$, в противофазе $(q_1 - q_2)$ и деформационные колебания (q_a)

кислорода остается на месте, а атомы водорода меняются местами. Но интерес в данном случае представляет поведение векторов смещения атомов. В колебании $(q_1 + q_2)$ 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. То же самое происходит с колебанием $(q_1 + q_2)$ и при операциях σ_y , σ_x – картина смещений остается неизменной. Таким образом, все операции симметрии группы C_{2v} , включая идентичность E , не меняют формы колебания $(q_1 + q_2)$. Говорят, что это колебание *полносимметрично*, обозначается оно как A_1 . То же самое происходит с деформационным коле-

Т а б л и ц а 4.1

Действие операций симметрии группы C_2 на смещения атомов в различных колебаниях

Операция симметрии группы C_2	$q_1 + q_2$	$q_1 - q_2$	q_a
$E \rightarrow$			
$C_2^z \rightarrow$			
$\sigma_y \rightarrow$			
$\sigma_x \rightarrow$			
	A_1	B_1	A_1

банием H_2O с колебательной координатой q_α (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_x , перпендикулярной плоскости молекулы, и не меняют знака под действием операции идентичности E и отражения в плоскости σ_y , совпадающей с плоскостью молекулы (см. табл. 4.1).

Иначе, $(q_1 - q_2) \xrightarrow{E, \sigma_y} (q_1 - q_2)$ и $(q_1 - q_2) \xrightarrow{C_2, \sigma_x} -(q_1 - q_2)$. 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. Во-первых, 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 . Во-вторых, все три введенные координаты 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. В-третьих, 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_α – другую. В низкосимметричных объектах даже среди координат одного типа, например, деформаций углов, можно выделить отдельные группы, состоящие из одной или нескольких координат, которые также никогда не преобразуются друг в друга под действием всех 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.

Разумеется, в этом случае координаты симметрии строятся внутри каждой отдельной группы эквивалентных колеба-

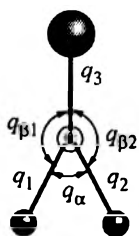


Рис. 4.4. Колебательные координаты молекулы C_2 , симметрии. Координаты внеплоскостных колебаний не показаны

тельных координат. 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 (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 $Q(1)$ под действием операций симметрии означает, что преобразование этой координаты во всех случаях сводится к ее умножению на единичную матрицу первого порядка:

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

Матрицы принято характеризовать их следом, или *характером*, т.е. суммой диагональных элементов. В нашем случае характеры всех матриц преобразования координаты $Q(1)$ одни и те же и равны $(+1)$. Обозначим координату q_α 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).

Т а б л и ц а 4.2

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

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 четырех связей q_i создадим следующие координаты симметрии*:

$$Q(1) = q_1 + q_2 + q_3 + q_4$$

$$Q(2) = q_1 - q_2 + q_3 - q_4$$

$$Q(3) = q_1 - q_2 - q_3 + q_4$$

$$Q(4) = q_1 + q_2 - q_3 - q_4$$

Если мы не сделаем этой процедуры, то описание отклика молекулы на действие операций симметрии оказалось бы слишком сложным даже для такой малой системы, а именно мы должны были бы определить, как каждая из координат q_1, q_2, q_3, q_4 переходит друг в друга при всех операциях симметрии. Введе-

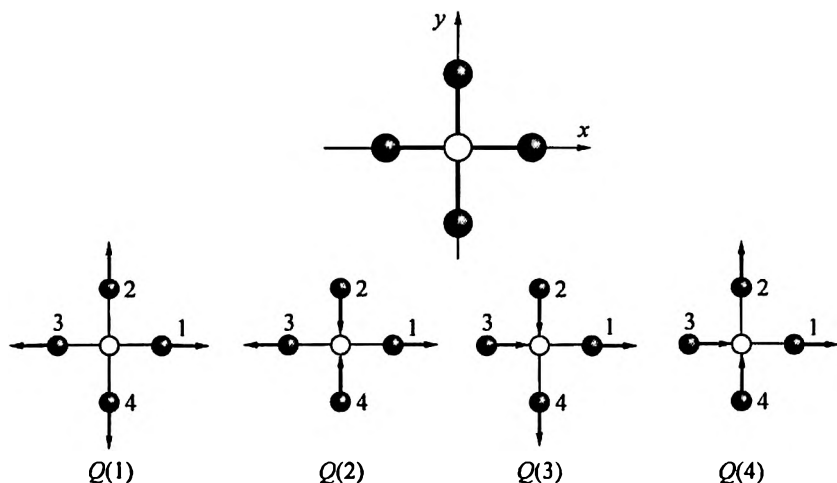


Рис. 4.5. Валентные колебания квадратной молекулы AB_4

*В координатах $Q(3)$ и $Q(4)$ необходимо учитывать смещение центрального иона для того, чтобы центр тяжести молекулы оставался на месте. Учет этого смещения не изменяет, однако, математического описания преобразования координат под действием операций симметрии, и поэтому принятое допущение остается в силе.

ние 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 , σ_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

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

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 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 .

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

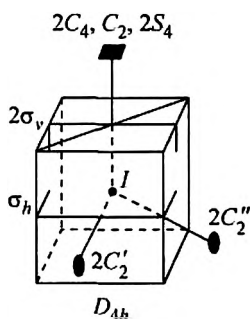
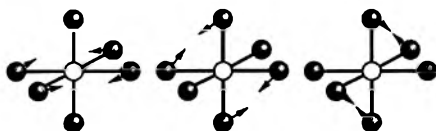


Рис. 4.6. Элементы симметрии группы D_{4h}

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



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 на ± 1 .

4.4. ГРУППЫ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ

Каждая молекула или кристалл обладают 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)*.

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.

$$I = C_2^z \sigma_z = \sigma_z C_2^z.$$

Очевидным следствием правил умножения является то, что существование одних элементов симметрии у объекта влечет за собой наличие других. Отсюда следует также, что из всей 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 относятся к абелевым. Обычно все операции симметрии молекулы оставляют неподвижной одну точку, которая являлась бы центром тяжести молекулы в случае, если в ее вершины помещены атомы одинаковой массы. Поэтому группы симметрии молекул часто называют *точечными*. В кристаллах мы имеем дело с *фактор-группой*, где к обычным операциям симметрии добавляются частичные трансляции.

4.5. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Как отмечалось выше, набор операций симметрии, характеризующий группу, обладает свойствами алгебраических групп. Оказывается, что набор матриц преобразования колебательных координат и их характеров также должны следовать определенным правилам группы. Для описания этих правил вводится понятие *неприводимых представлений*, принадлежащее теории представлений алгебраических групп. Оно применимо 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{Z} квадратную регулярную матрицу $M(R)$, но не любым способом, а таким, чтобы для любой пары элементов

$$AB = C$$

выполнялось равенство

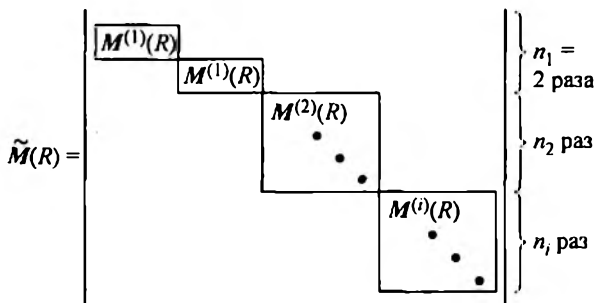
$$M(A)M(B) = M(C).$$

Если к приведенному закону композиции матриц добавить такие их свойства, как ассоциативность умножения, т.е. $M(A)M(B) = M(B)M(A)$, 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 ($3N \times 3N$). Размерность данного представления – $3N$, а компоненты векторов смещения атомов образуют его *базис*. Перейдя к внутренним координатам молекулы, т.е. длинам связей и деформационным углам, мы можем создать еще одно представление размерностью m (m – полное число внутренних координат). Оба эти 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 $M(R)$ порядка m , построенные на базисе внутренних координат, преобразуются к блочному виду (рис. 4.8), где $M^{(1)}(R)$, $M^{(2)}(R)$, $M^{(i)}(R)$ – 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_i раз. Неприводимые представления 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 молекулы, кристалла или атом-

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



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	C_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)
$M_{Q(3), Q(4)}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$
Характеры матриц $M_{Q(3), Q(4)}$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

ные 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) проставлены 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 приложении I.

На примере табл. 4.3 можно заключить, что наборы мат-

риц 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 неприводимых 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 приложении II.

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 $\chi(R)$ каждой из матриц с теми последовательностями, что даны в таблице характеров для представлений 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_u . 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.*

Т а б л и ц а 4.4

Характеры неприводимых представлений группы D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
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_x, R_y)
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_x, T_y)

*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.

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 эквивалентных координат, т.е. координат, которые преобразуются друг в друга под действием операций симметрии. Именно эти координаты в случае правильного чередования их изменений обеспечивают главное условие для 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, характеризующей молекулу, 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, каждый 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_i и в каком количестве встречаются в общем представлении Γ . Оказывается, что для этого совсем не обязательно каждый раз составлять матрицы полного представления $M(R)$, 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_j точечной группы \mathcal{Z} связаны между собой законами преобразования алгебраической группы. С другой стороны, операции симметрии трансформируют нормальные координаты Q_i молекулы, и матрицы преобразования $M^n(R_j)$ подчиняются правилам той же самой алгебраической группы. Набор матриц M^n , соответствующий всем операциям симметрии R_j данной точечной группы, образует неприводимое представление Γ_i этой группы. Все неприводимые представления группы составляют полное представление Γ группы. Характеры матриц преобразования, образующих неприводимое представление, не зависят от базиса представления или химического состава молекулы. Каждое нормальное колебание характеризуется своим собственным набором матриц M_i 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_i точечной группы \mathcal{Z} содержится в полном представлении Γ этой группы.

4.6. СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

Рассмотрим симметрию колебаний ионов в решетке кристалла и внешних колебаний молекул, трансляционных и либрационных (ограниченных поворотов). Для молекул эти колебания наблюдаются в двух случаях: когда молекула является фрагментом кристаллической решетки ионно-молекулярного (молекулярного) кристалла или когда молекула находится в полости кристалла, т.е. является «гостем» в решетке «хозяина». В жидкой фазе трансляции и либрации представляют собой чаще всего очень широкие бесструктурные полосы, а в газе имеют место только вращательные состояния молекул.

Смещение ионов или молекулярных фрагментов в кристалле задается полярным вектором. Компоненты x , y и z полярного вектора преобразуются под действием операций симмет-



Рис. 4.9. Изображение либрационного колебания с помощью аксиального вектора

рии точно так же, как соответствующие оси координат. Следовательно, для нахождения типа симметрии трансляционных колебаний в кристалле достаточно рассмотреть 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 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. Поскольку те и другие компоненты преобразуются независимо друг от друга, их матрицы преобразования – это матрицы первого порядка, а характеры равны ± 1 . 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} .

Характеры матриц преобразования под действием операций симметрии группы C_{2v} на смещения и повороты молекулы воды приведены в табл. 4.5.

Рис. 4.10. Внутренние и внешние колебания H_2O

Каждая из последовательностей характеров матриц преобразования трансляций и либраций под действием операций симметрии соответствует одной из последовательностей характеров неприводимых представлений, содержащихся в таблице характеров группы C_{2v} (приложение II). Последняя колонка табл. 4.5 указывает тип этих представлений.

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.

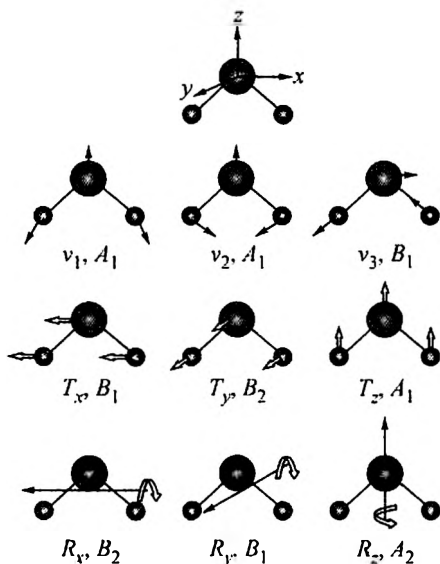


Таблица 4.5

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

Глава 5

АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ПО СИММЕТРИИ

5.1. АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

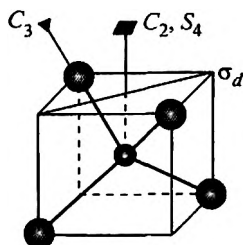
Как было показано выше, чтобы найти число колебательных мод и их симметрию в полном колебательном спектре молекулы или кристалла, мы должны найти, какие неприводимые представления и в каком количестве образуют полное представление данной точечной группы. Набор неприводимых представлений Γ_i для какого-либо соединения группы симметрии \mathcal{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_i неприводимых представлений Γ_i , 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, применим для любых физических систем, обладающих свойствами симметрии, число n_i 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) \mathcal{Z} и $\chi(R)$ – характеры матриц преобразования рассматриваемой молекулы или кристалла.

Рис. 5.1. Элементы симметрии группы T_d



Характеры неприводимых представлений $\chi^{(i)}(R)$ известны для каждой группы и приведены в приложении II. 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_i , 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.

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. приложения I и II). Группа симметрии 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.

Таблица 5.1

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

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
θ_R , градусы	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

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
F_2	3	0	-1	-1	1	T

Шаг 3. Таблица характеров группы T_d (приложение II; табл. 5.2).

Эта таблица требует два комментария. Первое. Символ T указывает симметрию трансляционного смещения (колебания) 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 должно быть умножено на число соответствующих элементов симметрии.

Шаг 4. Подсчет числа неприводимых представлений для тетраэдра SiO_4 :

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

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

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

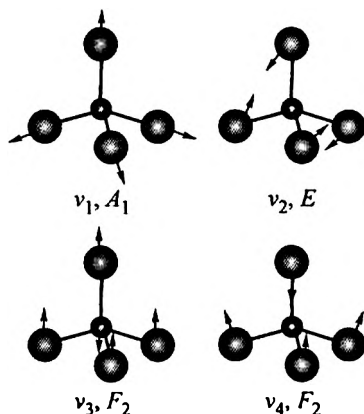


Рис. 5.2. Формы колебаний тетраэдра SiO_4

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

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

Из числа трижды вырожденных колебательных мод типа F_1 и F_2 мы исключили одну либрацию и одну трансляцию соответственно, поскольку последние не относятся к внутренним колебаниям. Окончательно полное колебательное представление есть

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

A_1 , E , и F_2 моды активны в раман-спектрах и только F_2 моды активны в ИК (приложение III).

5.2. АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

Анализ колебаний кристаллов по симметрии может быть сделан на основе общего метода, описанного выше. Это так называемый метод Багавантама – Венкатарайуду, названный по имени индийских физиков, его предложивших [8]. Однако, предложенный метод оказался слишком сложным и неудобным при применении его к анализу колебаний кристаллов. Гораздо более простым и эффективным зарекомендовал себя метод, предложенный Р. Халфордом и основанный на корреляциях между позиционной симметрией элементов структуры в кристаллической решетке и симметрией кристалла [9]. 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 связанными 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 моноатом-

ных ионов и молекулярных фрагментов как целых единиц) и внутренние (валентные и деформационные колебания молекулярных фрагментов).

Общая процедура анализа является следующей: 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 вдоль x , y , z — суть трансляционные смещения, поэтому только те моды, которые относятся к трансляциям в группе местной симметрии, образуют колебания кристалла.* Движения молекулярных фрагментов описываются как смещения и повороты, поэтому в группе позиционной симметрии молекул необходимо отметить неприводимые представления, к которым относятся трансляции и либрации в данной группе. Все эти сведения содержатся в таблицах характеров группы (см. приложение II). 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 $Fd3m = O_h^7$ (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 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 $Fd3m = O_h^7$ (227).

Шаг 3. Корреляции между неприводимыми представлениями группы кристалла и группы пози-

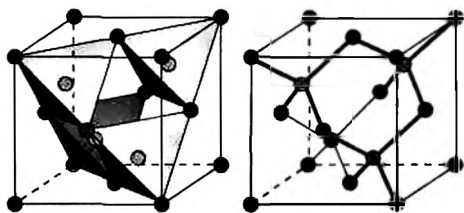


Рис. 5.3. Элементарная ячейка кремния (алмаза, германия)

ционной симметрии можно получить из таблиц корреляций, приведенных в приложении IV.

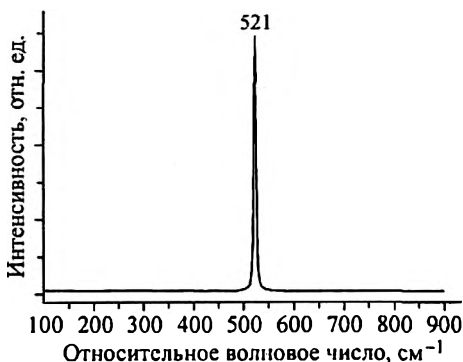
Из таблицы корреляций (табл. 5.3) следует, что смещения T_x , T_y , T_z атома кремния в решетке кристалла кремния образуют одно трижды вырожденное представление F_2 в группе позиционной симметрии. Это представление генерирует два трижды вырожденных представления, т.е. F_{2g} и F_{1u} , в группе кристалла.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

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

Одно из этих представлений, а именно F_{1u} , описывает трансляции T_x , T_y , T_z элементарной ячейки кристалла, т.е. акустические моды в центре зоны Бриллюэна с нулевым волновым вектором (или, иначе, смещение кристалла как целого, что не является колебанием). Это следует из таблицы характеров для группы O_h . Следовательно, для оптических колебаний кремния получаем

$$\Gamma = 1F_{2g} + 1F_{1u}(-1T) = F_{2g}.$$

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 совершенно иная (рис. 5.5), чем у алмаза, поэтому физические свойства этих соединений различаются очень сильно.

Рис. 5.4. Раман-спектр кристаллического кремния

Т а б л и ц а 5.3

Корреляции неприводимых представлений группы T_d и O_h .

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

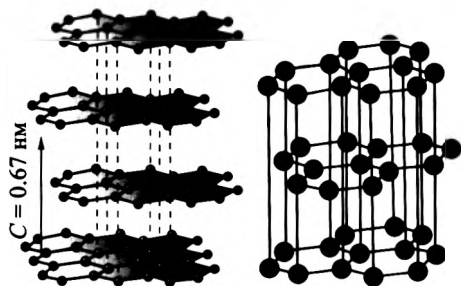


Рис. 5.5. Структура графита

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

Ш а г 2. Позиции атомов углерода и их симметрия приведены в табл. 5.4.

Ш а г 3. Построение таблицы корреляций. Не-

смотря 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. приложение I). По этой причине корреляции между неприводимыми представлениями группы позиционной симметрии и фактор-группы кристалла окажутся для них различными (табл. 5.5).

Т а б л и ц а 5.4

Координаты и симметрия позиций 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	$6m2 = D_{3h}$

Т а б л и ц а 5.5

Таблица корреляций 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'	T_z
A_{2g}	A_2'	A_2'	
B_{1g}	A_1''	A_2''	
B_{2g}	A_2''	A_1''	T_z
E_{1g}	E''	E''	
E_{2g}	E'	E'	
A_{1u}	A_1'	A_1''	T_z
A_{2u}	A_2'	A_2''	
B_{1u}	A_1''	A_1'	
B_{2u}	A_2''	A_2'	T_z
E_{1u}	E'	E'	
E_{2u}	E''	E''	

В колонках, относящихся к группам позиционной симметрии, против неприводимых представлений, описывающих трансляционные смещения атомов углерода в решетке графита, представлены соответствующие символы. Именно эти представления генерируют колебания кристалла. Каждое дважды вырожденное колебание E' в группе позиционной симметрии включает в себя обе трансляции T_x и T_y 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} — трансляцией 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. приложение III). Как видно из табл. 5.5 и рис. 5.5, моды E_{2g} суть валентные колебания углерода в плоскостях, образуемых атомами углерода. Поскольку ячейка образована двумя плоскостями, лежащими 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. 8.) 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 В-моды суть смещения атомов углерода в направлении, перпендикулярном атомным плоскостям, т.е. относятся к деформационным колебаниям С-С связей. Поэтому, если мода E_{2g} регистрируется на частоте около 1600 см^{-1} , то В-моды могут ожидать в области $600\text{--}900 \text{ см}^{-1}$.

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

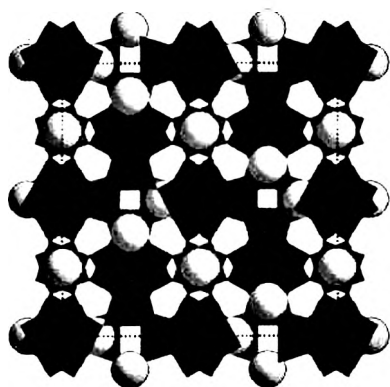


Рис. 5.6. Элементарная ячейка граната

Ш а г 1. Общая химическая формула гранатов $X^{2+}_3Y^{3+}_2(SiO_4)_3$ ($X = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca$; $Y = Al, Cr^{3+}, Fe^{3+}$). 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 перечислена в табл. 5.6. Эта информация может быть получена непосредственно из оригинальных работ по структуре гранатов или из ИТС.

X^{2+} катионы располагаются в центре додекаэдров, образованных атомами кислорода (кружки на рис. 5.6), Y^{3+} занимают октаэдрические позиции, атомы Si расположены в тетраэдрических позициях, а 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.

Позиция X^{2+} является наиболее проблематичной, поскольку не существует прямой корреляции между O_h -группой крис-

Т а б л и ц а 5.6

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>	$1 = C_1$

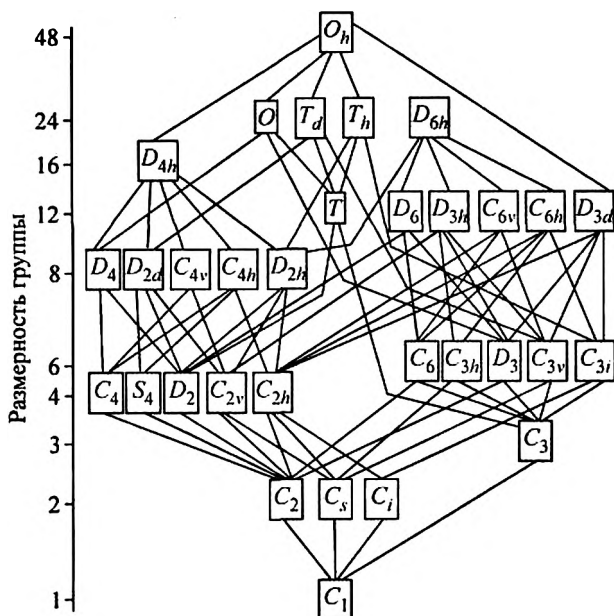


Рис. 5.7. «Дерево» корреляций между различными группами симметрии (из ИТС)

талла и D_2 -группой позиционной симметрии катиона, 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. приложение I) и корреляции через эти группы приведут к ошибочному результату.

Оставшиеся группы, D_{4h} и O , могут обе быть использованы для нахождения корреляций, но первая более удобна для этой цели.

Из таблиц корреляций (см. приложение IV) следует, что корреляции между D_{4h} и D_2 могут быть осуществлены через общие оси C_2^x и C_2^y (приложение I). Ясно, однако, что только

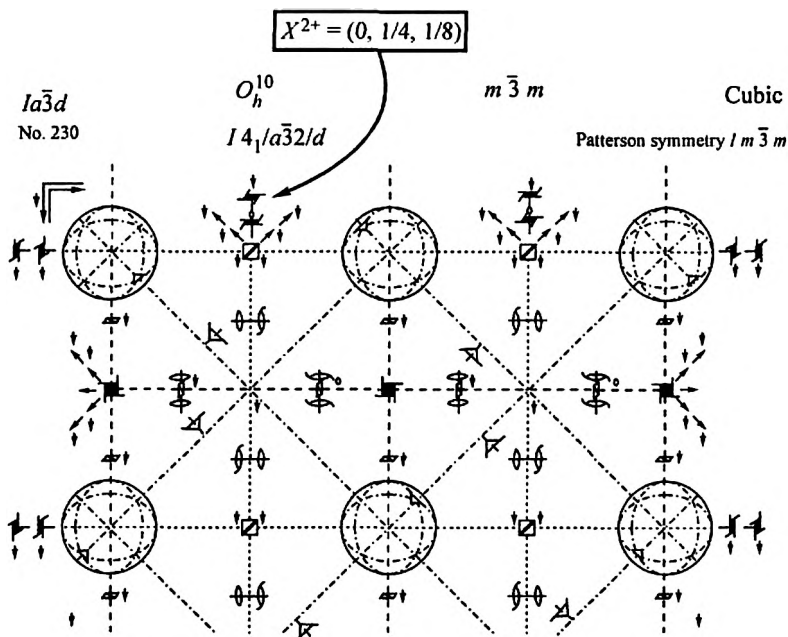


Рис. 5.8. Положение элементов симметрии в группе $Ia\bar{3}d = O_h^{10}$ (фрагмент рисунка из ИТС)

диагональная ось C_2' группы D_{4h} является общей с диагональной осью второго порядка, характеризующей позицию X^{2+} в решетке граната (рис. 5.8). Отсюда таблица корреляций между всеми тремя группами (табл. 5.7-1) выглядит следующим образом.

Т а б л и ц а 5.7-1

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

O_h	D_{4h}	D_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	
A_{1g}	A_{1g}	A	
A_{2g}	B_{1g}	B_1	T_z
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	$A + B_1$	T_z
F_{1g}	$A_{2g} + E_g$	$B_1 + B_2 + B_3$	T_y, T_y, T_x
F_{2g}	$B_{2g} + E_g$	$A + B_2 + B_3$	T_y, T_x
A_{1u}	A_{1u}	A	
A_{2u}	B_{1u}	B_1	T_z
E_u	$A_{1u} + B_{1u}$	$A + B_1$	T_z
F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$B_1 + B_2 + B_3$	T_y, T_y, T_x
F_{2u}	$B_{2u} + E_u$	$A + B_2 + B_3$	T_y, T_x

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

В последней таблице неприводимые представления группы D_2 , образующие колебания X^{2+} катиона в кристалле, подчеркнуты. Каждое подчеркнутое неприводимое представление местной группы дает одно неприводимое представление в группе кристалла, т.е. каждая трансляционная мода в D_2 дает одно колебание в O_h , и мы можем добавить в последнюю таблицу

Таблица 5.7-3

O_h	D_{4h}	D_2		N
A_{1g}	A_{1g}	A		
A_{2g}	B_{1g}	<u>B_1</u>	T_z	1
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	$A + B_1$	T_z	1
F_{1g}	$A_{2g} + E_g$	<u>$B_1 + B_2 + B_3$</u>	T_y, T_y, T_x	3
F_{2g}	$B_{2g} + E_g$	<u>$A + B_2 + B_3$</u>	T_y, T_x	2
A_{1u}	A_{1u}	A		
A_{2u}	B_{1u}	<u>B_1</u>	T_z	1
E_u	$A_{1u} + B_{1u}$	$A + B_1$	T_z	1
F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	<u>$B_1 + B_2 + B_3$</u>	T_y, T_y, T_x	3
F_{2u}	$B_{2u} + E_u$	<u>$A + B_2 + B_3$</u>	T_y, T_x	2

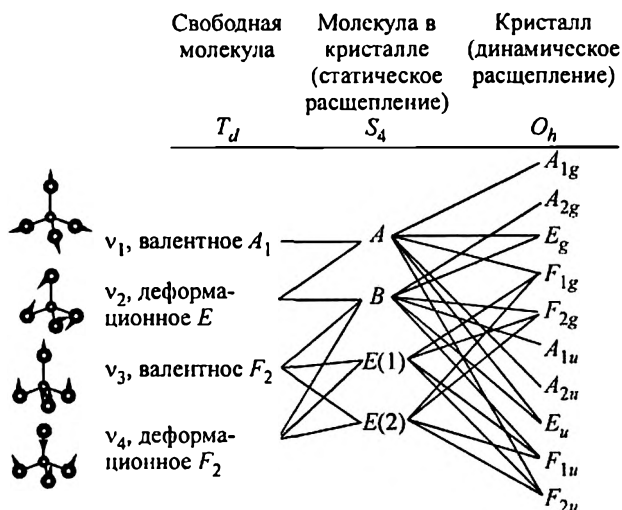


Рис. 5.9. Корреляции внутримолекулярных колебаний тетраэдра SiO_4

группах C_{3i} 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.

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 [5], которая часто встречается в литературе (рис. 5.9).

Представления, коррелирующие между собой, соединены линиями. Эти сведения получены из таблиц корреляций (см. приложение IV). 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 ста-

тического (переход $T_d \rightarrow S_4$) и динамического (переход $S_4 \rightarrow O_h$) расщеплений четырех внутренних колебаний SiO_4 -тетраэдра. Так, мода A_{1g} возникает из одного валентного A_1 и одного деформационного E колебаний молекулы. Мода A_2 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 внутри-молекулярных 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. при-

Т а б л и ц а 5.9

Анализ колебаний кристалла граната $X_3^{2+}Y_3^{3+}(\text{SiO}_4)_3$ по симметрии

	X^{2+}	Y^{3+}	$T(\text{SiO}_4)$	$R(\text{SiO}_4)$	$(\text{Si-O})_{\text{bend}}$		$(\text{Si-O})_{\text{stretch}}$	
					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

ложение III) следует, что моды A_{1g} , E_g и F_{2g} активны в КР, моды F_{1u} активны в ИК.

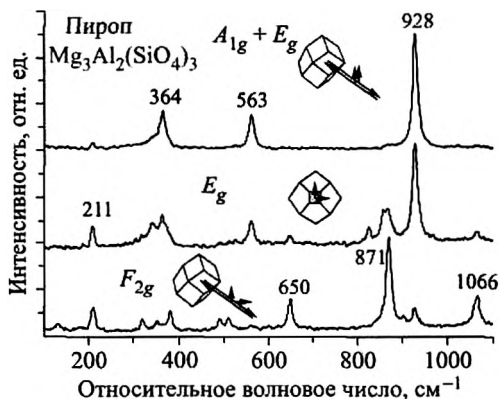
На этом анализ колебаний граната по симметрии закончен.

Может возникнуть вопрос: реально ли сделать отнесение линий в спектре, состоящем из 97 колебательных мод? Попробуем кратко рассмотреть эту проблему [16]. 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 аналогичных полносимметричных мод. Таким образом, мы определили области частот колебаний для поворотных и внутренних колебаний SiO_4 в пиропе (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 – ^{26}Mg (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 SiO_4 .

Рис. 5.10. Поляризованные раман-спектры ориентированных монокристаллов пироба.

Направление распространения света показано длинными стрелками, а направление поляризации по отношению к осям кристалла – короткими. Падающее излучение обозначено синим цветом, рассеянное – красным



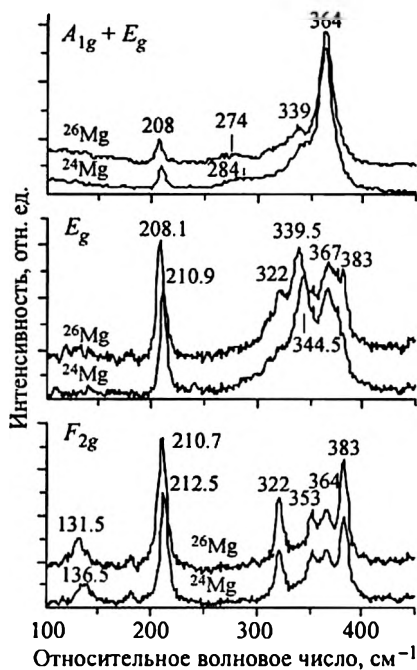


Рис. 5.11. Спектры изотопозамещенных кристаллов пиропа

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 X^{2+} катионов 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 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 $3n - 5$.

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. Так, для всех групп, обозначение которых начинается с символа P (примитивный), элементарная ячейка совпадает с примитивной. В группах A , B или C (базоцентрированные) в одной элементарной содержится 2 примитивные ячейки, в группах F (гранецентрированные) – 4, в группах I (объемноцентрированные) – 2, в группах R (ромбоэдрические) – 3 или 1 (зависит от кристаллографической установки).

Глава 6

РАМАН-ТЕНЗОР И ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

6.1. 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 интегралом

$$M_{if} = \int \psi_i^* M \psi_f dx, \quad (6.1)$$

где M – рассматриваемый момент (дипольный, магнитный, квадрупольный). Матричный элемент M_{if} есть величина постоянная и не должен зависеть от операции симметрии. Поэтому, если при какой-либо операции симметрии M_{if} 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. Поэтому, для того чтобы интеграл (6.1) был отличен от нуля, необходимо, чтобы момент перехода M и волновая функция конечного состояния либо не меняли знака при операциях симметрии, либо меняли его одновременно, так, чтобы их произведение оставалось постоянным по знаку.

В акте ИК-поглощения один фотон исчезает и одно колебание возникает. Следовательно, симметрия волновой функции возбужденного колебания должна в точности соответствовать симметрии падающего фотона, т.е. симметрии вектора его поляризации. Поэтому, 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. В КР ситуа-

ция несколько сложнее. Во-первых, в одном акте рассеяния участвуют два фотона, падающий и рассеянный, каждый из которых, естественно, характеризуется своей собственной симметрией. Кроме того, в комбинационном рассеянии свет взаимодействует не с атомами, а с их электронной системой, и интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату изменения поляризуемости при колебании

$$I \sim |\alpha'_{\rho\sigma}|^2, \quad (6.2)$$

где $(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0$, $(\rho, \sigma = x, y, z)$,

или, в квантово-механическом описании, интенсивность пропорциональна квадрату поляризуемости перехода из начального состояния в конечное через промежуточное состояние r :

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{p}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle}{\omega_i - \omega_L} + \frac{\langle f | \hat{p}_\sigma | r \rangle \langle r | \hat{p}_\rho | i \rangle}{\omega_f + \omega_L} \right\} \quad (6.3)$$

(см. также выражения (1.25), (1.26)). Иначе говоря, поляризуемость перехода характеризуется двумя моментами, p_ρ и p_σ , которые, в свою очередь, определяются направлениями векторов поляризации электрического поля в падающей и рассеянной волне соответственно. Поэтому для выяснения правил отбора в КР необходимо рассмотреть свойства тензора поляризуемости.

6.2. ТЕНЗОР ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И РАМАН-ТЕНЗОР

Известно, что направление вектора индуцируемого дипольного момента P в кристалле или молекуле не совпадает с направлением внешнего электрического поля E (рис. 6.1) и компоненты P являются линейными комбинациями компонент внешнего поля, т.е. для дипольного момента P_x вдоль оси x мы можем записать

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (6.4)$$

и аналогично для других направлений. В общем случае в матричной форме

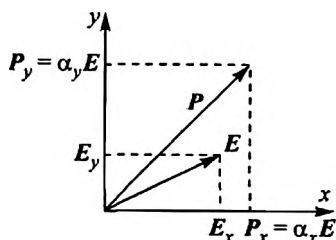


Рис. 6.1. Соотношение между внешним электрическим полем E и наведенным дипольным моментом P кристалла или молекулы

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (6.5)$$

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

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx}, \text{ и } \alpha_{yz} = \alpha_{zy} \quad (6.6)$$

(всего шесть независимых компонент). Производная поляризуемости по нормальной координате, определяющая интенсивность в КР, также является симметричным тензором второго ранга (или раман-тензором, тензором КР). Однако нас интересует не весь тензор КР. Квантово-механическое выражение для поляризуемости перехода относится не ко всему тензору КР, а лишь к его компоненте $\alpha_{\rho\sigma}$. Поэтому, определив симметрию компонент тензора КР в данной точечной группе, мы будем знать, какие типы симметрии колебательных мод из всего набора активны в спектре КР.

Таким образом, для того чтобы установить правила отбора в ИК и КР, мы должны рассмотреть симметрию дипольного момента колебания в ИК и симметрию компонент тензора КР, т.е. выяснить, как меняются эти величины под действием операций симметрии в данной точечной группе.

Дипольный момент μ преобразуется под действием операций симметрии как полярный вектор, поэтому, например, μ_x преобразуется так же, как преобразуется ось координат x . Преобразование компонент тензора рассеяния $\alpha_{\rho\sigma}$ происходит как преобразование произведения осей координат, т.е. 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 первых двух колонках табл. 6.1 представлены преобразуемые компоненты и соответствующие им сочетания координатных осей, в последующих четырех – результат действия операций симметрии, и в последней колонке – неприводимые представления, по которым преобразуются компоненты дипольного момента и тензора КР. Чтобы убедиться в этом, необходимо обратиться к таблицам характеров неприводимых представлений (см. приложение II).

Из представленной таблицы следует, что в ИК-поглощении будут активны колебания, имеющие A_1 -, B_1 - и B_2 -типы симметрии, а в КР – колебания всех четырех возможных типов симметрии группы C_{2v} .

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

		E	C_2^z	σ_y	σ_x	
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

Как следует из табл. 6.1, полносимметричное представление A_1 включает в себя диагональные компоненты α_{xx} , α_{yy} и α_{zz} и не включает недиагональные α_{xy} , α_{xz} и α_{yz} . Это означает, что тензор КР для данного типа симметрии состоит только из ненулевых диагональных компонент, различных по величине, 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_{xz} — как B_1 , α_{yz} — как B_2 , поэтому тензоры КР колебаний типа A_2 , B_1 и B_2 в группе C_{2v} имеет вид

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

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.

Раман-тензоры, установленные для всех 32 кристаллических классов, представлены в приложение III.

6.3. 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 встает 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. определение 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. 6.2 (либо, что то же самое, при повороте системы координат на угол θ в противоположную сторону).

В этом случае новые компоненты x' , y' запишутся как

$$x' = x \cos \theta - y \sin \theta,$$

$$y' = x \sin \theta + y \cos \theta,$$

$$z' = z,$$

или, в матричной форме,

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (6.7)$$

Таким образом, матрица

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

является матрицей преобразования компонент полярного вектора при повороте системы координат на угол θ вокруг оси z . Нетрудно убе-

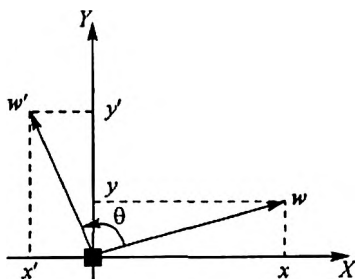


Рис. 6.2. Поворот вектора w вокруг оси z на угол θ

даться, что матрицами преобразования при повороте вокруг осей x или y будут соответственно

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

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

$$R^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.10)$$

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, умножая обе части равенства слева на R^{-1} ,

$$v = R^{-1}T'Rw$$

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:

$$T' = RTR^{-1}, \quad (6.11)$$

где матрицы R и R^{-1} записаны выше.

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 можно записать 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 мы повернем кристалл на 45° вокруг его оси z . При этом раман-тензор полносимметричного колебания не изменится, а тензоры дважды и трижды вырожденных колебаний преобразуются к виду

$$T'(E_g, 1) = RTR^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} b & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{vmatrix}$$

$$T'(E_g, 2) = RTR^{-1} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} -3^{1/2}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & 3^{1/2}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} 0 & -\sqrt{3}b & 0 \\ -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$F_{2g}, 1 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2}d \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d \\ -\frac{\sqrt{2}}{2}d & \frac{\sqrt{2}}{2}d & 0 \end{vmatrix} \quad F_{2g}, 2 \rightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2}d \\ \frac{\sqrt{2}}{2}d & \frac{\sqrt{2}}{2}d & 0 \end{vmatrix}$$

$$F_{2g}, 3 \rightarrow \begin{vmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

И в этом случае полный тензор 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 одного только E_g -колебания в ху-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 (т.е. лабораторных осей) показана на рис. 5.10.

Что дает знание тензора КР для отдельных типов симметрии колебаний? Для неориентированных объектов, т.е. порошков, практически ничего. Но если регистрируется спектр ори-

ентированного 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 в этом случае в спектре КР будут регистрироваться xx (yy , zz) компоненты раман-тензора, которым, как мы теперь знаем, соответствуют только полносимметричные моды колебаний. Другими словами, в данном случае регистрируется спектр полносимметричных колебаний. Для придания этому факту математической формы мы можем записать

$$I(\text{КР}) = A [e_i^\sigma \alpha_{\sigma\rho} e_s^\rho]^2 (\rho, \sigma = x, y, z), \quad (6.12)$$

где A – константа, e_i^σ , e_s^ρ – единичные векторы поляризации падающего и рассеянного излучения вдоль осей σ , ρ кристалла (ср. это выражение с (1.23)).

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 $[e_i^\sigma \alpha_{\sigma\rho} e_s^\rho]^2$ в соотношении (6.12) необходимо усреднять 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.

6.4. 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 основ-

ного 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, поэтому линии обертонов и составных тонов либо очень слабы, либо не регистрируются вовсе.

Правило отбора для процессов второго порядка универсально, справедливо для любых двухчастичных процессов (например, рассеяния с одновременным участием фонона и магнона) и состоит в том, что в рассеянии второго порядка активны те же типы симметрии, что и в рассеянии первого порядка, но при этом тип симметрии обертона или составного тона определяется прямым произведением типов симметрии каждого участвующего колебания. Например, симметрия составного тона $(\omega_i + \omega_j)$ есть

$$\Gamma(\omega_i + \omega_j) = \Gamma(\omega_i) \times \Gamma(\omega_j). \quad (6.13)$$

Прямое произведение $\Gamma(\omega_i) \times \Gamma(\omega_j)$ неприводимых представлений $\Gamma(\omega_i)$ и $\Gamma(\omega_j)$ находится очень просто. Характеристики представления прямого произведения $\Gamma(\omega_i) \times \Gamma(\omega_j)$ равны произведению характеристик $\Gamma(\omega_i)$ и $\Gamma(\omega_j)$. Отсюда, определив характеристики прямого произведения, нетрудно найти, какому представлению (или сумме нескольких представлений) группы они соответствуют.

Пример 1. Найдем симметрию составного тона $\nu_3 + R_2$ молекулы H_2O (т.е. антисимметричного валентного колебания и либрационной моды R_2). Симметрия моды ν_3 есть B_1 , а моды $R_2 - A_2$ (см. рис. 4.10). Выпишем из таблицы характеров группы C_{2v} (см. приложение II) характеры представления B_1 и A_2 (вторая и третья строки табл. 6.2. соответственно)

Последняя строка таблицы 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 .

*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.

Произведение характеров представлений A_2 и B_1 в группе C_2

	E	C_2^z	σ_y	σ_x
$B_1 (v_3)$	1	-1	1	-1
$A_2 (R_2)$	1	1	-1	-1
$B_1 \times A_2$	1	-1	-1	1

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 приложения II 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 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 пред-

Таблица 6.3

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

ставлению 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, рассмотренные 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 «частей» – 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 должно содержать полносимметричное 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 (§ 3.5) 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 сумма близка к нулю. Плотность фононных состояний, однако, максимальная в центре и на концах 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 обла-

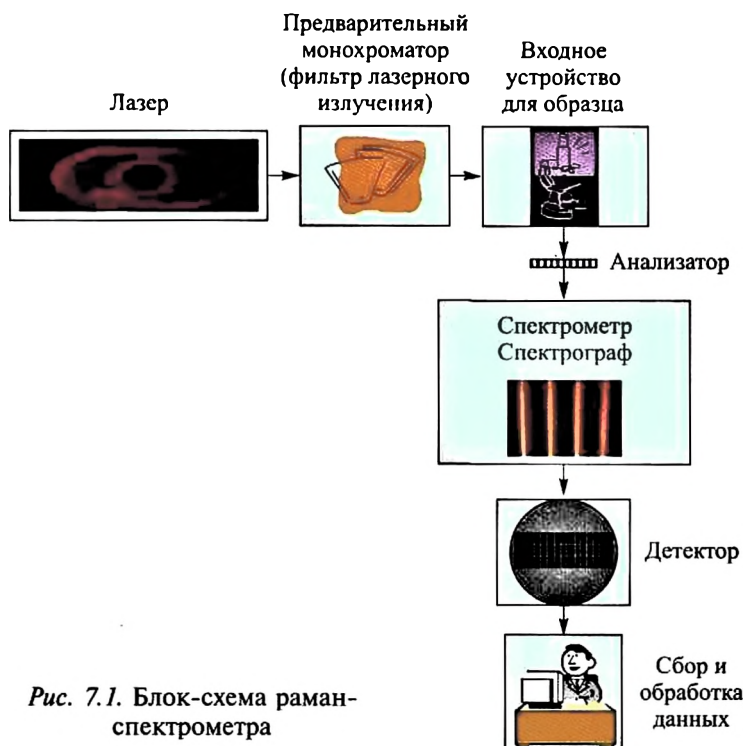


Рис. 7.1. Блок-схема раман-спектрометра

сти спектра, т.е. Ag^+ , Kr^+ , He-Cd , He-Ne -лазеры, поскольку ширина линий генерации этих устройств обычно очень мала ($\sim 10^{-2}$ – 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 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 поляризатор или призма Глана, установленные перед входной щелью спектрометра, служат для анализа поляризации рассеянного излучения.

7.2. ТИПЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ

Существует три типа спектральных устройств различной конструкции, используемых в настоящее время для получения раман-спектров. (Фурье-спектрометры, используемые в спектроскопии КР сравнительно редко, здесь рассматриваться не будут.)

Первый тип, назовем его «классическим спектрометром», представляет сканирующую спектроскопию и состоит обычно из двойного монохроматора (рис. 7.2), в котором спектр разворачивается относительно узкой выходной щели и регистрируется фотоумножителем. К достоинствам такого спектрометра относятся низкий уровень шума (т.е. высокая степень подавления фонового излучения), очень высокое спектральное разрешение (обычно лучше, чем 0.1 см^{-1}), возможность детектирования низких рамановских частот (начиная примерно от 2 – 10 см^{-1}) и корректное воспроизведение формы линии рассеяния. 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 КР-спектроскопии – двухступенчатый спектрометр-спектрограф, широ-

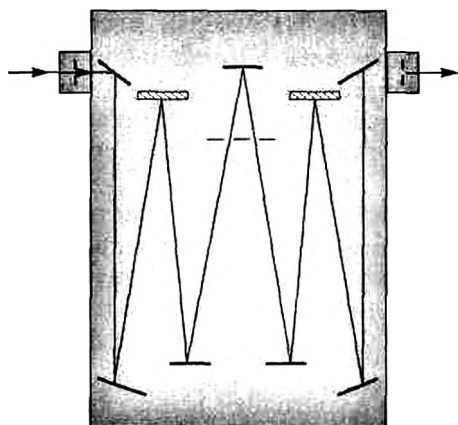


Рис. 7.2. Оптическая схема двойного сканирующего монохроматора

ко используемый последние 20 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 2-ю ступень прибора, «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 при-

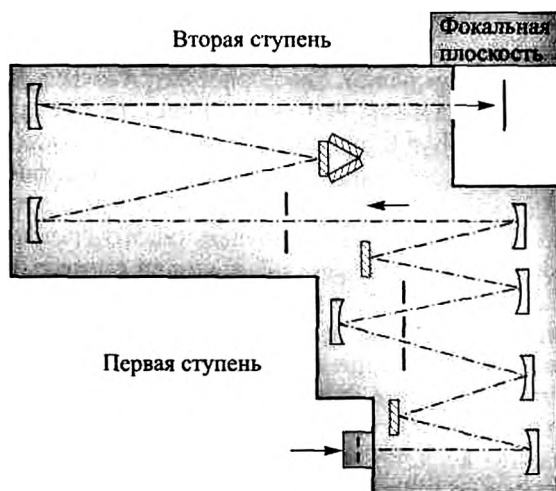


Рис. 7.3. Тройной раман-спектрометр-спектрограф

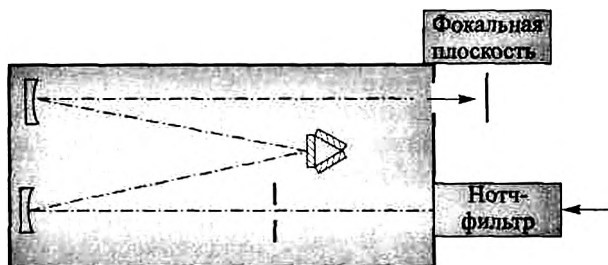


Рис. 7.4. «Рамановский микроскоп» с нотч-фильтром

ближаются 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, поскольку заряд, накапливаемый одним пикселем в процессе регистрации спектра, может частично «растекаться» к двум соседним, 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 начали эксплуатироваться приборы (их обычно называют рамановскими микроскопами), в которых первая ступень заменена на так называемый нотч-фильтр (notch-filter), служащий для отсекания лазерной линии (рис. 7.4). Такой прибор имеет значительно лучшее пропускание, чем двухступенчатый.

7.3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Поляризованные спектры содержат экспериментальную информацию о типе симметрии колебательных мод.

Оптическая схема регистрации спектров КР приведена на рис. 7.5. Стрелки показывают направление поляризации падающего света. Поляризация рассеянного света устанавливается поляроидом (или призмой Глана). На рис. 7.1 и 7.5 эти элементы обозначены как «Анализатор». Поскольку каждый тип симметрии колебательных мод характеризуется своим (индивидуальным) рамановским тензором, то различные сочетания направ-

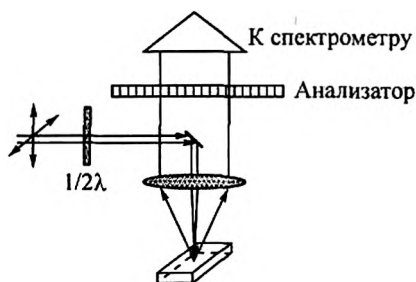


Рис. 7.5. Оптическая схема регистрации КР-спектра

лений 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:

$$\begin{aligned}
 &\begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix} - \text{ромбическая сингония} \\
 &\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix} - \text{тригональная (ромбоэдрическая),} \\
 &\quad \text{тетрагональная, гексагональная} \\
 &\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix} - \text{кубическая}
 \end{aligned}$$

Поэтому полносимметричные моды могут быть зарегистрированы только в спектрах *aa*- (или *bb*-, *cc*-) конфигурации, т.е. при поляризации и падающего, и рассеянного света параллельной оси *a* (*b*, *c*) кристалла.

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

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

Для изменения спектра B_{1g} -мод необходимо установить поляризацию падающего света параллельно оси *x* кристалла, а рассеянного – *y* (или наоборот), т.е. измерить *xy*-компоненту 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 и наоборот). 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. 7.6).

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 вращении системы координат элементы раман-тензора меняются как \cos^2 (см. гл. 6). 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

$$L = \int_{90-\theta}^{90+0} \cos^4 \theta \cdot d\theta$$

Для численной апертуры $A = \sin \theta = 0.6$ входной линзы, $\theta = 37^\circ$, поляризационная «утечка» $L = 0.033$ (3.3 %).

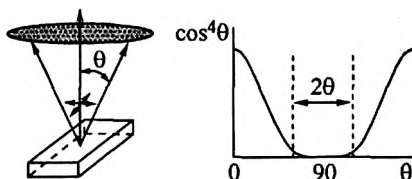


Рис. 7.6. Происхождение и величина поляризационной «утечки»

7.5. 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 удобством и наличием источников когерентного излучения для видимой области. Поэтому 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 электромагнитная волна – полярное колебание (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 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 дли-

ны волны падающего излучения. В случае, когда показатели преломления обеих сред становятся равными при некоторой длине волны ИК-излучения, пропускание таблетки резко (селективно) увеличивается, приводя к появлению в спектре ложной полосы пропускания.

7.6. ФИЗИЧЕСКИЕ РАЗНОВИДНОСТИ РАМАНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Рамановское рассеяние имеет много различных специальных форм. Процесс с участием виртуальных состояний, рассмотренный ранее (см. гл. 1), обычно известен как *спонтанное рамановское рассеяние*. Если энергия падающего излучения приближается к энергии электронного перехода (см. рис. 1.1–1.3), вероятность фотон-электронного взаимодействия резко возрастает, также резко возрастает и вероятность рассеяния фонона. При этом наблюдается так называемое *резонансное рамановское рассеяние*, или «горячая» люминесценция. Резонансное рассеяние особенно интересно тем, что колебательные моды, «актуальные» для данного электронного перехода (т.е. моды, модулирующие интенсивность электронного поглощения), становятся интенсивнее в спектре в десятки и сотни раз. Это помогает лучшему пониманию и колебательного, и электронного спектров.

Если на образец падает монохроматическое излучение большой интенсивности, то может иметь место поглощение двух фотонов в одном акте; при этом наблюдается рассеяние с частотой $2\omega_L \pm \omega_{ik}$ (рис. 7.7). Данный процесс называется *гиперкомбинационным рассеянием*. Правила отбора в гипер-КР отличаются от правил отбора в спонтанном КР, и некоторые «молчащие» (т.е. ненаблюдаемые в спонтанном КР) моды могут регистрироваться в гипер-КР.

Когда в среде распространяются два когерентных пучка света с частотами ω_{01} и ω_{02} , с $\omega_{01} > \omega_{02}$, могут наблюдаться два очень интересных процесса: когерентное антистоксово (CARS) и когерентное 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. 7.8. На первой ста-

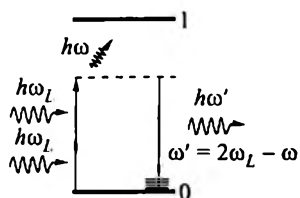


Рис. 7.7. Схема возникновения гиперкомбинационного рассеяния

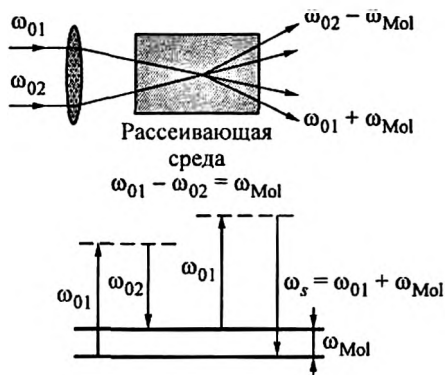


Рис. 7.8. Схема CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)

дии фотон $\hbar\omega_{01}$ возбуждает электрон в виртуальное состояние. Затем квант света $\hbar\omega_{02}$ стимулирует переход электрона на колебательный уровень E_k . 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 $\hbar\omega_s = \hbar\omega_{01} + E_{ik}$. Очевидно, что, меняя ω_{02} так, чтобы охватывалась вся область колебательных состояний, можно получить спектр CARS. Очевидно также, что сами колебательные состояния не принимают участие в процессе, т.е. не появляются и не исчезают. По этой причине CARS по многим важным аспектам сильно отличается от спонтанного рамановского рассеяния. CARS вырабатывает пучок остро направленного рассеянного излучения с малым расхождением. 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.

виртуальное состояние, после чего электрон возвращается в первоначальное состояние с излучением кванта света с энергией $\hbar\omega_s = \hbar\omega_{01} + E_{ik}$. Очевидно, что, меняя ω_{02} так, чтобы охватывалась вся область колебательных состояний, можно получить спектр CARS. Очевидно также, что сами колебательные состояния не принимают участие в процессе, т.е. не появляются и не исчезают. По этой причине CARS по многим важным аспектам сильно отличается от спонтанного рамановского рассеяния. CARS вырабатывает пучок остро направленного рассеянного излучения с малым расхождением. 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.

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. Рассмотрим последовательно эти свойства колебательных мод.

8.1. ЧАСТОТА КОЛЕБАНИЙ

Частота колебаний является главной характеристикой спектральных линий, поскольку, при учете массы колеблющихся атомов, определяет силовую постоянную связей, т.е. тип связи и ее порядок. Существуют элементарные закономерности в образовании частот колебаний. Например, частоты деформационных колебаний приблизительно в два раза меньше частот валентных колебаний тех же связей; частоты колебаний связей двух атомов прямо пропорциональны их кратности и др.

При рассмотрении 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. Наиболее яркими примерами характеристических частот являются колебания O-H- или C-H-связей. Причины характеристичности колебаний этих связей понятны и лежат в основе фундаментальных представлений о природе химических связей. Нас, однако, интересуют не химические аспекты характеристичности колебаний, а спектроскопические, определяемые закономерностями механических колебаний системы атомов. В качестве последних можно выделить несколько моментов.

Первое. Колебательные моды тем характеристичнее, чем меньше они взаимодействуют с другими модами. Взаимодействие мод определяется их симметрией (взаимодействовать могут только моды одной и той же симметрии) и расстоянием между модами на шкале частот. Принято считать, что взаимодей-

ствие обратно пропорционально квадрату разности двух частот, $\Delta\omega^{-2}$. Поэтому чем выше частота колебания, тем более вероятным становится возникновение характеристичности этого колебания. Другими словами, колебания легких атомов с большими силовыми константами связей наиболее часто относятся к характеристичным.

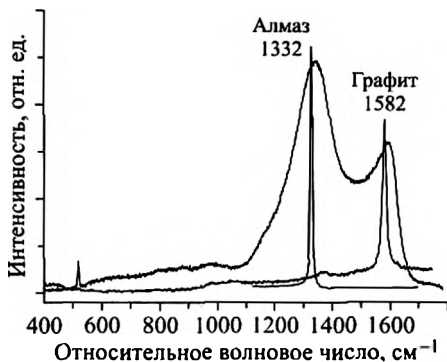
Второе. Количественной мерой характеристичности служит обычно доля участия рассматриваемой связи в данном нормальном колебании. Если эта доля составляет 50 % и выше, то колебание можно считать характеристичным. (Разумеется, чем выше доля, тем характеристичнее колебание.) Доля участия связи в нормальном колебании может быть определена с помощью 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 приложении V приведены частоты характеристических колебаний в наиболее распространенных неорганических и органических соединениях. Как мы видим из приложения V, характеристичными являются частоты колебаний связей CC , CN , CO , CH , NH . Эти связи, входя в состав различных неорганических соединений, также мало меняются по частоте колебаний. Что касается углерода, то этот элемент 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.

В связи с этим исследования различных форм углерода получили большое распространение, и есть необходимость рассмотреть данный вопрос более детально.

На рис. 8.1 представлен типичный раман-спектр пленки, содержащей углерод. Спектр состоит из двух широких полос с частотой в максимуме ~ 1340 и $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$. 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 графите углерод встроен в гексагональную структуру, организуемую sp^2 -орбиталями. Можно было бы сказать, что

Рис. 8.1. Типичный спектр пленки углерода (черным цветом) и спектры кристаллического графита и алмаза



спектр углерода в пленке очень хорошо описывается двумя этими формами. Однако это не так. Было выяснено, что интенсивность низкочастотной полосы углерода при 1340–1350 см⁻¹

зависит от частоты линии возбуждения, т.е. носит резонансный характер. Исследование зонной структуры углерода показало, что эту 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 ($\sigma \rightarrow \pi^*$ переход вблизи точки К), и резонанс по волновому вектору, поскольку наблюдаемый переход относится к непрямым и требует изменения волнового вектора. Эта мода запрещена в чистом графите и становится активной только в условиях разупорядочения последнего [17].

Характеристичность колебаний, обнаруживаемая органическими соединениями, не является, однако, их общим свойством. В качестве примера органической системы с практически полностью отсутствующими характеристическими колебаниями можно привести комплексы фталоцианина (рис. 8.2), где делокализация (ароматичность) электронных орбиталей внутри нескольких колец, составляющих молекулу, делает колебания ниже 1500 см⁻¹ смешанными и сложными.

Заканчивая тему характеристических колебаний, следует упомянуть, что неорганические соединения с их тяжелыми атомами и слабыми силовыми постоянными, как правило, не обладают достаточной характеристичностью, и отнесение линий в колебательных спектрах неорганических соединений часто не отличается той определенностью, которая может быть достигнута при работе со спектрами органических соединений.

В кристаллах факторами, влияющими на частоты колебаний молекулярных фрагментов, кроме обычных, т.е. силовой постоянной и масс атомов, являются расщепления, статическое (кристаллическое) и динамическое (давыдовское). Оба эти явления мы уже рассматривали при обсуждении симметрии коле-

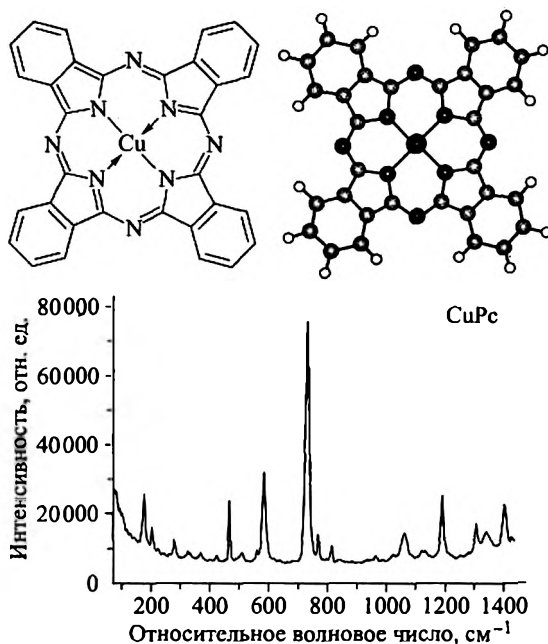


Рис. 8.2. Комплекс фталоцианина меди и его раман-спектр

баний. Первое является результатом понижения симметрии фрагмента в решетке кристалла, а второе – взаимодействием одинаковых по частоте и симметрии (принципиально!) колебательных мод. Порядок величины обоих типов расщеплений показан на рис. 8.3 и 8.4, 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. 8.5, где представлены спектры дисульфидов редкоземельных элементов [19].

В этих кристаллах атомы серы образуют пары («гантели»), расположенные в одном слое и направленные

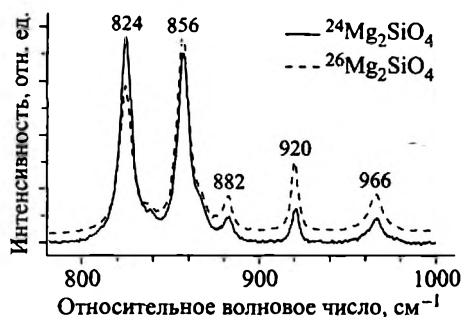


Рис. 8.3. Раман-спектр форстерита, Mg_2SiO_4 , в области валентных колебаний тетраэдра

Изолированный тетраэдр T_d	Статическое расщепление C_s	Динамическое расщепление D_{2h}		Fo	Fa	Mo
	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. 8.4. Статическое и динамическое расщепление валентных колебаний SiO_4 тетраэдра в кристаллах оливинов [18]. Fo – форстерит, Mg_2SiO_4 , Fa – фаялит, Fe_2SiO_4 , Mo – монтицелит, Mn_2SiO_4

ные 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. 8.5). Поскольку в ряду кристаллов изменяется ионный радиус лантанида, то меняется и угол между направлениями осей соседних S–S-пар. Величина динамического расщепления $\nu(A_g) - \nu(B_g)$ как раз зависит от этого угла и равна нулю при $\gamma = 90^\circ$ (т.е. когда соседние пары перпендикулярны друг другу. На рис. 8.5 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 .

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 интенсивности. Примером двухмодового поведения частот служат спектры твердых растворов Si–Ge или GaAs–InAs (рис. 8.6). Отчего за-

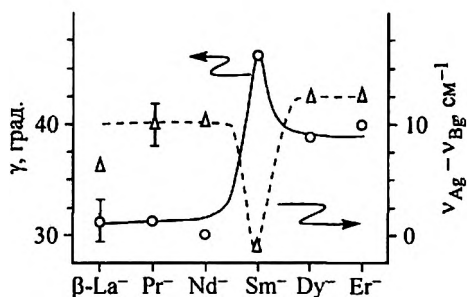
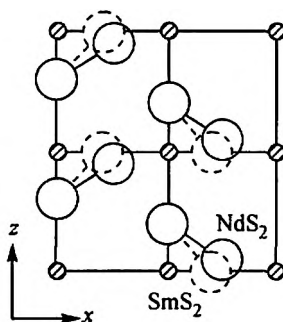
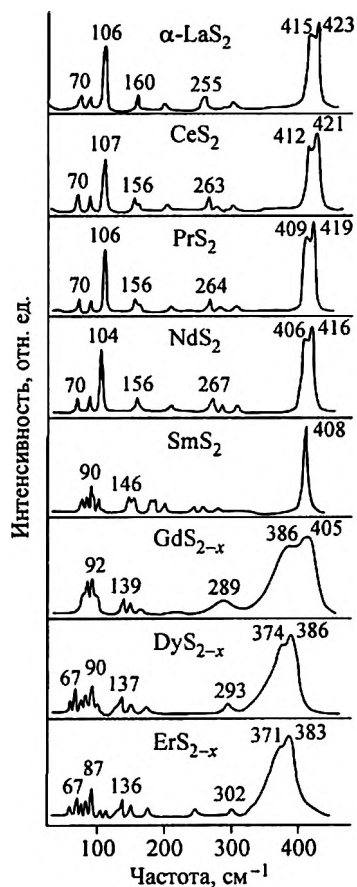


Рис. 8.5. Иллюстрация динамического расщепления колебаний в кристаллах LnS_2

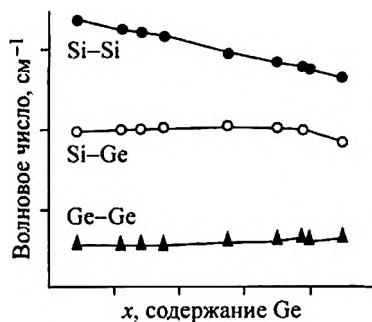


Рис. 8.6. Двухмодовое поведение частот в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Зависимость частот Si-Si-, Si-Ge- и Ge-Ge-колебаний от состава [20]

висит поведение частот? Ответ довольно прост: от того, перекрываются или нет дисперсионные кривые для колебания атомов каждого сорта в своей подрешетке. Если дисперсионные кривые 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.

8.2. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КР

Интенсивность линий в КР анализируется крайне редко. Современные квантово-химические программы расчета колебательных спектров хорошо адаптированы к расчету интенсивности ИК-поглощения и практически не выполняют расчет рамановской интенсивности. Дело в том, что интенсивность линий ИК-спектра пропорциональна дипольным моментам молекулы или кристалла, возникающим при смещении атомов из положения равновесия, и легко рассчитывается, если определены заряды атомов и нормальные колебания, амплитуды которых как раз и задают смещения атомов. В КР интенсивность пропорциональна также дипольным моментам, но возникающим благодаря смещению электронной плотности на связях под действием внешнего поля и ее модуляции при колебании. По этой причине интенсивности линий в спектрах практически не анализируются, за исключением случая резонансного КР кристаллов. Кроме того, формально интенсивность линий в КР пропорциональна квадрату производной поляризуемости межатомных связей, принимающих участие в колебании, а интенсивность полос в ИК – квадрату произвольной дипольного момента.

Однако формы большинства колебательных мод в кристалле обычно очень сложны и могут включать в себя смещения всех атомов элементарной ячейки одновременно. Особенно это проявляется в ИК-спектрах в силу известных особенностей в правилах отбора. Разумеется, смещение каждого атома будет давать вклад в результирующее изменение поляризуемости или дипольного момента. Наиболее корректный анализ интенсивностей колебательных мод в этом случае может быть проведен с помощью неэмпирического квантово-химического расчета колебательных спектров кристаллов, однако такой расчет стал отно-

сительно доступен только в самое последнее время. 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. В силикатах колебания, включающие смещения атомов кислорода в решетке, обычно имеют сравнительно высокую интенсивность как в ИК-, так и КР-спектрах. В то же время низкочастотные колебания катионной подрешетки чаще всего низкоинтенсивны также в обоих типах спектров. Наконец, в спектрах КР окрашенных соединений интенсивность линий зависит от того, насколько возбуждающая лазерная линия отстоит от частоты полосы поглощения кристалла (резонансное КР).

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 минералов могут явиться прежде всего валентные колебания изолированных SiO_4 -групп, а его необходимость можно проиллюстрировать следующим примером.

Хорошо известно, что интенсивность полносимметричных валентных колебаний SiO_4 в спектрах КР пиропса ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)

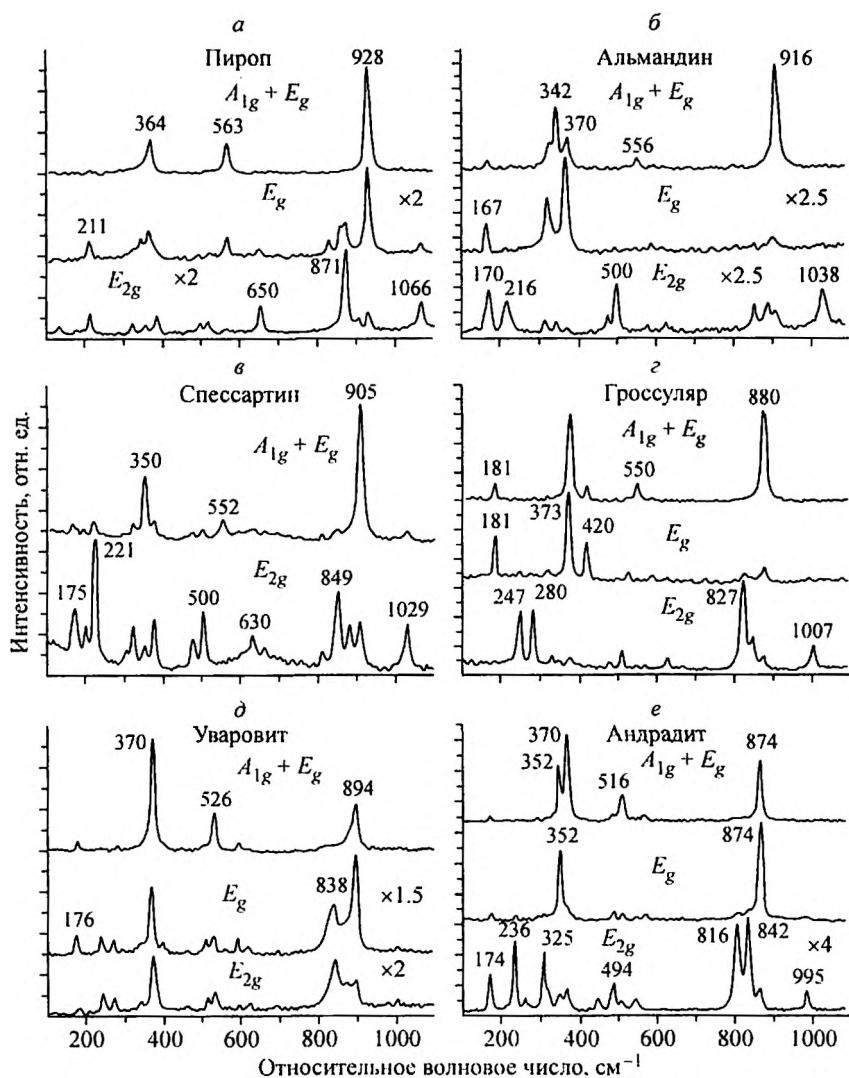


Рис. 8.7. Полносимметричные валентные колебания SiO_4 -тетраэдра ($880\text{--}930\text{ см}^{-1}$) интенсивны в спектрах первых четырех соединений (а, б, в, г) и не регистрируются в спектрах двух последних соединений (д, е). Моды 894 и 874 см^{-1} в них принадлежат дважды вырожденным E_g колебаниям.

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 – гроссуляр, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; д – уваровит, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; е – андрадит, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

достаточно высока (мода 928 см^{-1} , рис. 8.7, *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. 8.7 *д, е*). 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 столько поляризуемостью Si-O связей, сколько 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 частиц, из которого следуют, например, порядок взаимодействия колебательных мод между собой, правила отбора и др.

Рассмотрим предлагаемый метод оценки интенсивностей в спектрах КР на примере кристаллов циркона [21], поляризованные КР-спектры которого приведены на рис. 8.8.

Спектры характеризуются целым рядом особенностей, но нас интересуют лишь те из них, которые имеют отношение к интенсивности валентных колебаний тетраэдра SiO_4 . Согласно

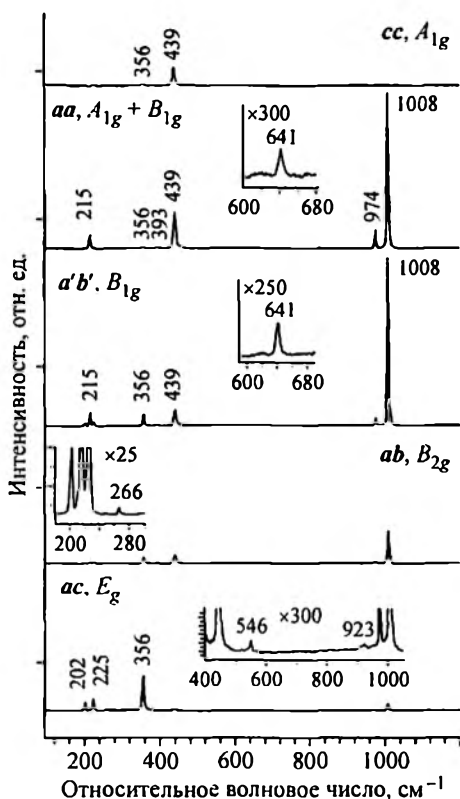
Рис. 8.8. Поляризованные спектры КР кристалла циркона ZrSiO_4 .

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

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. 8.8). Линия полностью симметричного колебания A_{1g} наблюдается на частоте 974 см^{-1} , но ее интенсивность в aa -спектре много выше, чем в cc . Интенсивность B_{1g} колебания 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} на нижней вставке рисунка) 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.

Итак, интенсивность валентных колебаний SiO_4 зависит не только от поляризуемостей связей Si-O , но и 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 Zr-O взаимодействие, рассматривая лишь симметрию



Классификация колебаний циркона ZrSiO_4 ($14_1/\text{amd} = D_{4h}^{19}$, $Z = 4$)

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

валентных электронов циркония. Электронное состояние $\text{Zr} - 4d^25s^2$ 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 циркона преобразуются в D_{2d} точечной группе позиционной симметрии и D_{4h} фактор-группе кристалла по неприводимым представлениям, указанным в табл. 8.2.

В идеальном додекаэдре окружающие циркон атомы кислорода расположены в вершинах куба. В кристалле ZrSiO_4 имеется два кристаллографически независимых набора связей $\text{Zr}-\text{O}$ (рис. 8.9), один из которых образован четырьмя короткими связями, а другой – четырьмя длинными. Длина коротких связей $\text{Zr}-\text{O} - 2.13 \text{ \AA}$, а длинных – 2.27 \AA . Короткие связи образуют почти планарную координацию атомов Zr в ab -плоскости кристалла. Связи из другого набора расположены в ac -плоскости и перпендикулярны первым (рис. 8.9). Следствием такого искажения додекаэдра является более полное уча-

Т а б л и ц а 8.2

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

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

Рис. 8.9. Ближайшее окружение атома Zr в решетке циркона $ZrSiO_4$

стие $d_{x^2-y^2}$ (B_{1g}) и s (A_{1g}) орбиталей металла в Zr-O взаимодействии (рис. 8.10).

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 (см. рис. 8.8), которая имеет ту же симметрию, что и $d_{x^2-y^2}$ орбиталь 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 ac .

Полная интерпретация колебательного спектра циркона приведена в работе [21].

Как уже упоминалось, интенсивность рассеяния может многократно (т.е. в сотни и тысячи раз) возрасти в условиях резонанса, т.е. при приближении частоты линии возбуждения к энергии разрешенного электронного перехода в соединении. Примером практически точного резонанса может служить рассеяние газообразного йода, I_2 , при возбуждении модой TEM_{001} линии 514.5 нм Ag^+ -ионного лазера. Спектр приведен на рис. 8.11. Спектр демонстрирует очень интенсивную линию рассеяния при $\omega = 210\text{ см}^{-1}$ и обертоны 2ω , 3ω , 4ω и т.д. практи-

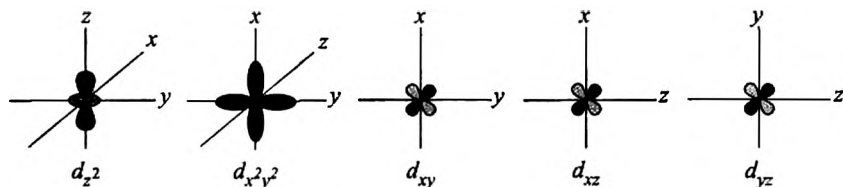
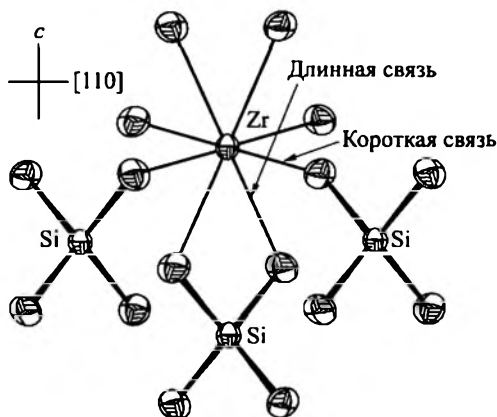


Рис. 8.10. Схематическое изображение d -орбиталей

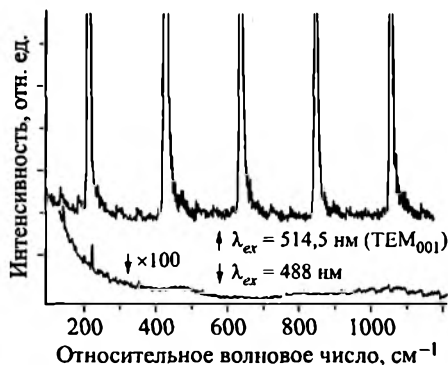


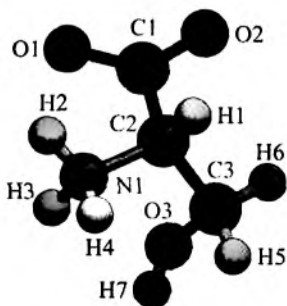
Рис. 8.11. Раман-спектр газообразного I_2 при возбуждении различными линиями аргонового лазера. Оба спектра получены при абсолютно одинаковых условиях регистрации

чески 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.

8.3. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КР

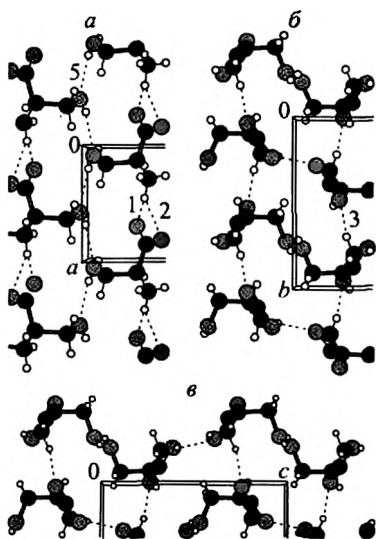
Поляризация линий в спектре КР кристалла задается тензором КР. Это условие соблюдается всегда, но наиболее ярко оно проявляется в высокосимметричных системах, т.е. тетрагональных и выше. Для низкосимметричных соединений, например, моноклинных, знание раман-тензоров различных колебательных мод мало что дает, поскольку, во-первых, число возможных типов симметрии колебаний в них ограничено и, во-вторых, раман-тензоры различных по симметрии колебаний слабо отличаются друг от друга (см. приложение III). Однако в таких системах проявляется еще одно замечательное свойство колебаний, делающее измерение поляризованных спектров КР ориентированных кристаллов чрезвычайно полезным. Дело в том, что поляризованные спектры поддерживают постоянную связь между интенсивностью какой-либо моды и ориентацией соответствующей химической связи в кристалле. В качестве примера рассмотрим спектры кристалла серина [22].



Серин, $(NH_3)^+ - CH(CH_2OH) - (COO)^-$, является одной из важнейших аминокислот, входящих в состав белков. Молекула серина изображена на рис. 8.12, а фрагменты структуры кристалла вдоль направлений *a*, *b* и *c* — на рис. 8.13.

Рис. 8.12. Молекула серина в форме цвететериона

Рис. 8.13. Фрагменты структуры *L*-серина вдоль *a*, *b* и *c* кристаллографических направлений



Поляризованные раман-спектры кристаллов серина при низкой (3 К) и комнатной (295 К) температурах приведены на рис. 8.14. При низкой температуре линия 3468 см^{-1} (превращающаяся в широкую бесструктурную полосу при 295 К, что является отличительным признаком колебания водородносвязанного фрагмента молекулы) интенсивна только в *aa*-спектре. Это означает, что соответствующая данной моде химическая связь направлена вдоль оси *a* кристалла и должна быть отнесена к валентному колебанию O3-H7 в межмолекулярной $\text{O3-H7}\cdots\text{O3}$ водородной связи

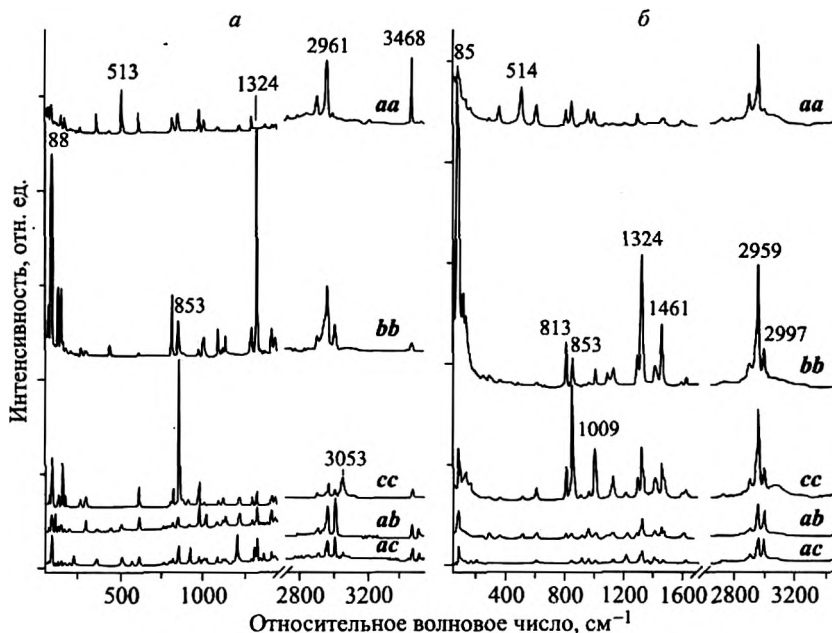


Рис. 8.14. Поляризованные спектры КР ориентированных кристаллов серина при 3 К (*a*) и 295 К (*б*)

(см. рис. 8.13, а). Мода 1324 см^{-1} интенсивна в *bb*-спектре при низкой температуре и относится к колебанию C3–O3 связи (рис. 8.13, в). Мода 853 см^{-1} интенсивна в *сс*-спектре и относится к колебанию C2–C3 связи (см. рис. 8.13, б). 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 C3H5H6 и O3H7 атомы (см. рис. 8.12), слегка поворачивается вокруг C2–C3 связи при повышении температуры образца.

Измеряя поляризованные спектры при повороте образца в различных направлениях, можно было и для других колебательных мод установить соотношение между интенсивностью и направлением соответствующих химических связей молекулы серина в кристалле.

Измерение угловой зависимости интенсивности, т.е. изменения интенсивности линии при повороте кристалла в выбранной кристаллографической плоскости относительно поляризации падающего и рассеянного света, в ряде случаев дает и другую полезную информацию. С помощью угловой зависимости интенсивности может быть установлена, например, ориентация молекул-гостей в полостях решетки кристалла-хозяина или ориентация одиночных C–H, O–H связей в элементарной ячейке.

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

$$\begin{pmatrix} l & & \\ & p & \\ & & q \end{pmatrix}, \quad (8.1)$$

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

$$xx \rightarrow l \cos^2 \theta + q \sin^2 \theta, \quad (8.2)$$

$$yy \rightarrow q \cos^2 \theta + l \sin^2 \theta. \quad (8.3)$$

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

$$I_{xx}(\theta) = (l \cos^2 \theta + q \sin^2 \theta)^2 = l^2 \cos^4 \theta + q^2 \sin^4 \theta. \quad (8.4)$$

(Векторы l и q ортогональны, поэтому перекрестный член $2lq \sin^2\theta \cos^2\theta$ обращается в нуль.) В химических связях (имеются в виду характеристические колебания, например, С–С связи, или колебания С–Н, N–Н, О–Н связей, 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 ОН в кристалле наклонена к кристаллографической оси на угол $\pm\alpha$ (знак « \pm » возникает по условиям симметрии элементарной ячейки), то $I(\theta)$ определяется суммой

$$I(\theta) = D [\cos^4(\theta + \alpha) + \cos^4(\theta - \alpha)], \quad (8.5)$$

где D – константа, и угол α может быть определен из измерения угловой зависимости интенсивности. Примеры измерений угловой зависимости интенсивности линий и извлечения полезной информации будут приведены в последующих главах.

8.4. ШИРИНА СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ

Ширина спектральной линии определяется временем жизни возбужденного колебательного состояния через соотношение неопределенностей Гайзенберга

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar. \quad (8.6)$$

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 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 100–200 см⁻¹. Ширина фоновой моды, вызванной рассеянием на дефектах кристаллической решетки, не зависит от температуры.

Однако в случае нормальных (бездефектных) кристаллов полуширина линий в колебательных спектрах значительно уже, составляет величину порядка 5–10 см⁻¹, и, что самое главное, зависит от температуры. Существует два подхода к теоретическому описанию температурной зависимости ширины линии. В первом из них (см., например [10]) уширение линии происходит благодаря ангармоничности потенциала взаимодействия и возникающей связи данного нормального колебания с другими колебаниями при учете членов разложения потенциала высших порядков. В этом случае зависимость от температуры должна определяться тепловой заселенностью колебательных состояний и, по смыслу, быть обратно пропорциональной фактору Дебая – Уоллера (Debye – Waller) $\exp(-2W)$, где

$$2W = \frac{K^2}{2NM} \sum_q \omega_q^{-1} (2\langle n_q \rangle + 1). \quad (8.7)$$

Фактор Дебая – Уоллера является мерой влияния теплового движения на нарушение периодичности решетки и был впервые использован в теории дифракции рентгеновских лучей. На практике, однако, температурную зависимость ширины колебательной линии часто аппроксимируют квадратичной, кубической или, в общем случае, степенной вида

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + aT^b \quad (8.8)$$

где a и b – константы. Это так называемый тепловой ангармонизм, т.е. уширение линий при температурном разупорядочении решетки как результата тепловых колебаний атомов. Если бы все нормальные колебания решетки были гармоничными, то каждое нормальное колебание существовало бы независимо от других и ширина линии осциллятора не зависела бы от температуры. Однако имеющееся слабое ангармоническое взаимодействие между осцилляторами (нормальными колебаниями), которое формально определяется перекрестными членами в разложении потенциала колебания, приводит к диссипации энергии моды в другие колебания и к уширению спектральной линии, тем большему, чем большее число возбужденных осцилляторов в системе, т.е. чем выше температура кристалла. Существует и другой формализм описания уширения линий с температурой, заключающийся в том, что возбужденное

колебание передает энергию не всем другим колебательным модам, возможным в данной системе, а вполне определенным, т.е. распадается на два или несколько фононов определенной частоты благодаря ангармоническому взаимодействию [23]. И хотя этот процесс полностью аналогичен «тепловому ангармонизму», его математическое описание становится более «адресным». Распад фонона может быть описан как возникновением двух, трех или больше новых колебаний, так и поглощением одних колебаний и возникновением других. Во всех случаях, однако, вероятность распада фонона пропорциональна общему числу в кристалле тех колебаний, что участвуют в процессе распада, в результате чего температурная зависимость ширины линии определяется больцмановским фактором заселенности фононных состояний

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega / 2k_B T) - 1} \right] \quad (8.9)$$

при распаде фонона с частотой ω на два других, эквивалентных по энергии. Если идет распад на два разных по частоте фонона, ω_1 и ω_2 , то ширина линии записывается как

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left[1 + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_1 / k_B T) - 1} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_2 / k_B T) - 1} \right] \quad (8.10)$$

Мы видим, что в обоих теоретических подходах причиной уширения линий является ангармонизм колебаний, а следствием – возрастание ширины линии при увеличении заселенности колебательных состояний, т.е. температуры. Различие состоит в том, что в первом случае уширения линии обусловлены всеми возбужденными колебательными состояниями, а во втором – теми из них, через которые происходит предполагаемый распад фонона. Поэтому второй подход более привлекателен, поскольку позволяет выявить возможные каналы распада и, соответственно, механизм распада фонона. Более того, распад фононов позволяет формально объяснить причину того, почему при всех температурах линии полносимметричных колебаний в спектре обычно уже, чем несимметричных или вырожденных. Действительно, распад полносимметричного колебания может происходить только на колебания одинаковой симметрии, в то время как распад неполносимметричной моды гораздо более свободен в выборе симметрии компонент распада. Следовательно, и время жизни полносимметричного фонона должно быть больше, а линия – уже.

В жидкостях к механизмам уширения линий, описанным выше, добавляется еще один: ориентационное уширение, свя-

занное, как следует из названия, с изменением взаимодействия молекулы с окружением при различных ориентациях молекулы. Ориентационное уширение может быть в 2–4 раза больше, чем уширение линий за счет внутренних причин.

8.5. АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ

До сих пор, рассматривая свойства колебаний, мы имели в виду главным образом гармонический осциллятор, т.е. потенциал, получающийся при ограничении разложения энергии молекулы в ряд по колебательной координате только первым отличным от нуля членом, пропорциональным q^2 . Учет членов кубического и более высших порядков, например, в форме

$$U'(q) = aq^3 + bq^4 \quad (8.11)$$

приводит, естественно, к отклонению потенциала от параболического закона, причем наличие кубического терма делает потенциал несимметричным, а терма в четвертой степени — круче или положе, в зависимости от знака b в (8.11). В большинстве случаев ангармонизм приводит к двум явлениям: схождению уровней энергии при увеличении колебательного квантового числа, т.е. уменьшению расстояния между уровнями энергии по сравнению с первоначальной величиной $\omega = \sqrt{k/m}$, и появлению в колебательном спектре мод высших порядков, обертонов и составных (разностных) тонов. Нарушение правил отбора (см. § 6.1) и появление в спектре мод высших порядков благодаря механической ангармоничности можно понять следующим образом. Если при смещении атома в крайнее положение потенциал становится не квадратичным, а, например, положе квадратичного, то решением уравнения движения в этой крайней области окажется частота колебания ω_l , меньшая частоты ω_k , определяемой в минимуме потенциала. Это означает, что k -я колебательная мода «заходит в зону ответственности» l -й моды с другой частотой, имеет место взаимодействие (смещение) различных колебательных мод и возникновение в разложении колебательной энергии по координате перекрестных членов типа $\frac{\partial^2 U}{\partial \xi_k \partial \xi_l}$ (ξ_k, ξ_l — нормальные координаты).

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 опти-

ческой 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 $\left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \xi_k \partial \xi_l}\right) \xi_k \xi_l$. 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 (пиропы).

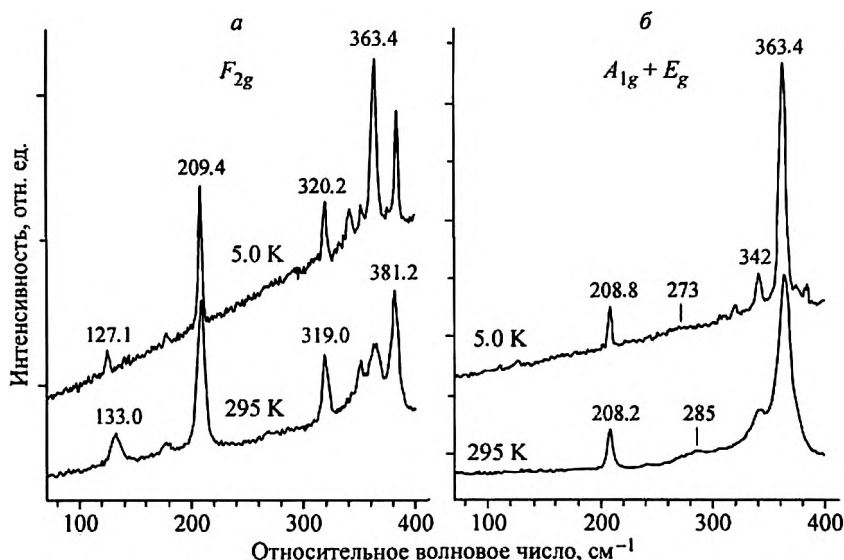


Рис. 8.15. Поляризованные спектры кристаллов пиропы ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) при 5 и 295 К. Трижды вырожденная мода 133 см^{-1} в спектре F_{2g} колебаний (а) относится к трансляционным колебаниям иона Mg^{2+} вдоль длинной связи $Mg-O$ в решетке кристалла, а широкая полоса 285 см^{-1} в спектре $A_{1g} + E_g$ (б) – к обертоны этого колебания [24]

Ион магния занимает в решетке октаэдрическое положение и имеет, соответственно, шесть контактов с ионами кислорода, четыре из которых являются нормальными, а остающиеся два (в *транс*-положении) – слишком длинными. По этой причине частота колебания Mg^{2+} вдоль «нормальных» связей составляет величину около 300 см^{-1} , а вдоль коротких – 133 см^{-1} . Интуитивно ясно, что энергетический потенциал, соответствующий «длинным» контактам, должен быть существенно ближе к квадратичному 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 пироба (рис. 8.15) наряду с линией 133 см^{-1} наблюдается широкая полоса при $\sim 285\text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебанию Mg^{2+} с удвоенной частотой [24]. Частота обертона оказывается даже несколько выше удвоенной частоты основного тона, поскольку состояние с квантовым числом $n = 2$ приходится на область «крутого» потенциала. Другой пример сильной ангармоничности приводится в § 10.1.

Глава 9

РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛАХ И НАНОЧАСТИЦАХ

9.1. 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 искажения 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 (см. рис. 3.3, в). В удвоенной ячейке это колебание становится одинаковым по амплитуде и фазе с таким же суммарным колебанием в соседней ячейке. Иначе говоря, фонон с $k = \pi/a$ в неискаженной решетке становится фононом с $k = 0$ в удвоенной решетке (см. рис. 3.3, б). В результате все дисперсионные кривые перенесутся в «укороченную» зону Бриллюэна так, как это показано на рис. 9.1, т.е. зеркально отразятся в плоскости $k = \pi/2a$. Можно сказать, что в этом случае «зона складывается» и вместо одного оптического фонона в центре зоны мы получаем два оптических и одно акустическое колебание с ненулевой энергией.

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 ([13, вып. 1, с. 256]). При дальнейшем искажении кристаллической решетки и «складывании» зон размер первой зоны Бриллюэна становится очень малым, а

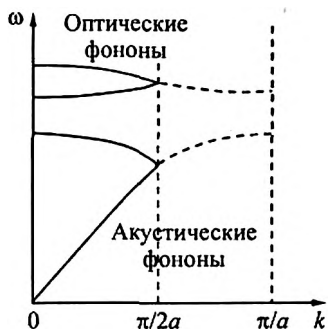


Рис. 9.1. «Складывание» дисперсионных ветвей в результате удвоения элементарной ячейки кристалла

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.

9.2. 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 неодно-

родностей, 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».

9.3. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ФОНОНОВ В НАНОЧАСТИЦАХ

В последнее время огромное внимание уделяется исследованию свойств наночастиц различных соединений. Если рассматривать образование кристалла как сборку из отдельных атомов, начиная с первого атома, 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 соответствующими физическими свойствами (электрическими, оптическими и т.д.), она переходит в ряд 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.

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 [25]:

$$I(\omega) \propto \int \exp\left(-\frac{q^2 D^2}{4}\right) \frac{d\vec{q}}{[\omega(\vec{q}) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (9.1)$$

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.

9.4. 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. 9.2, 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. 9.2, 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, 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,

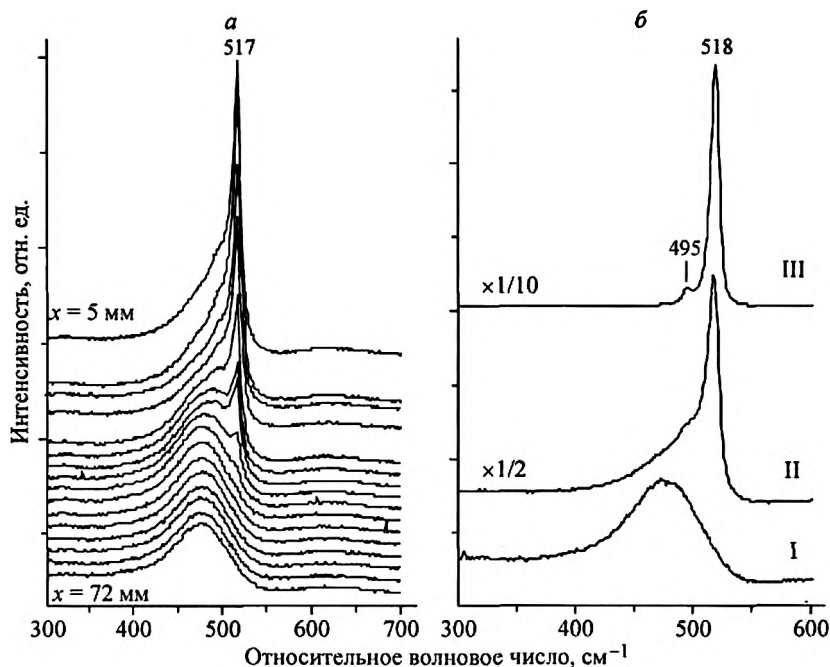


Рис. 9.2. Рамановские спектры аморфно-кристаллических пленок кремния.

a – спектры, полученные в различных точках одной пленки в зависимости от расстояния x от ее края; *б* – характерные спектры пленок

состоящей 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 состоит в следующем [26]. 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

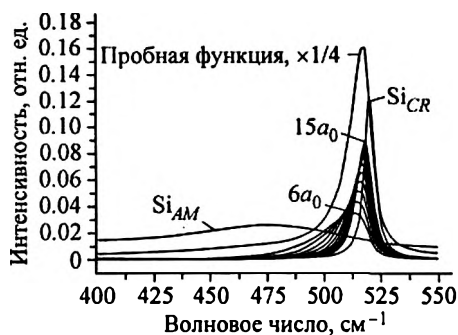
данных с минимальными временными затратами, что позволяет накапливать полученные результаты и по ним делать выводы о среднестатистических свойствах изучаемых образцов.

Так, например, измерения электрофизических и спектральных характеристик пленок аморфно-кристаллического кремния, синтезируемых при отработке технологии получения фото-вольтаических 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 кристаллическости (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 (т.е. 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 (т.е. 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 кристаллическости и распределения нанокристаллов по размерам, был предложен в [27]. Для количественной характерис-

Рис. 9.3. Расчетные контуры рассеяния на частицах различного диаметра и спектр аморфной фазы. Все спектры нормированы к единичной интегральной интенсивности. Точечная линия — пробная функция



тики спектра введем так называемую пробную функцию. Для этой цели рассчитаем из (9.1) контуры линий

для нанокристаллов диаметром $6a_0$ (3.3 нм), $7a_0, \dots, 15a_0$ 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 $15a_0$ 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 остальных образцов, имеет лоренцов контур с частотой в максимуме при 520 см^{-1} и полушириной 6 см^{-1} .

Расчетные контуры изображены на рис. 9.3. На этом же рисунке показана полоса, соответствующая рассеянию аморфной фазой. Эта полоса представлена не расчетным гауссовым или лоренцовым контуром, а огибающей экспериментального спектра чистой аморфной фазы (см. рис. 9.2, а, нижний спектр) с тем, чтобы учесть присутствующее в спектре рассеяние на акустических фонах и рассеяние второго порядка на комбинационных тонах. Основанием для равнозначного нормирования как аморфной, так и нанокристаллической составляющей служит то обстоятельство, что интегральные интенсивности (сечения рассеяния) обеих компонент близки между собой: $I_c/I_a = 0.95$ по данным [28]. (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. 9.3). Теперь степень участия каждой составляющей в экспериментальном спектре можно оценить с помощью процедуры «приведе-

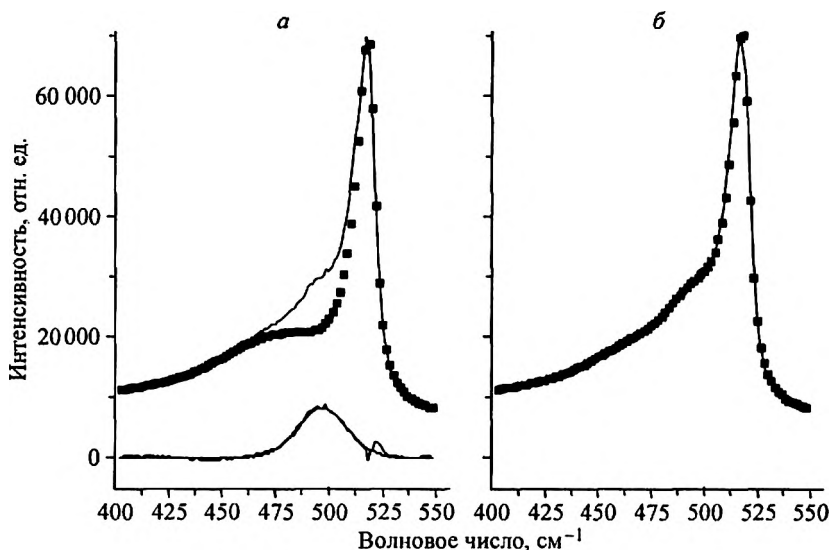


Рис. 9.4. Сравнение восстановленного спектра (точечная кривая) с экспериментальным (сплошная кривая) без учета рассеяния в точке L (а) и с добавлением рассеяния в точке L (б). Нижняя кривая (а) представляет разность между экспериментальным и расчетным спектрами

ния», 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. 9.2, 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. 9.4, а). Разность двух спектров, экспериментального и восстановленного, имеет вид полосы гауссовой формы с частотой в максимуме при 496 см^{-1} и полушириной 23 см^{-1} (рис. 9.4, а, нижняя кривая). Аналогичная особенность, но уже в виде хорошо разрешенной спектральной полосы, проявляется в образце с большим ($\sim 60\%$) содержанием нанокристаллической фазы (см. рис. 9.2, б, спектр III). Кристалл кремния относится к кубической сингонии, и в центре зоны Бриллюэна кремния возможно одно трижды вы-

рожденное колебание F_{2g} , включающее оба поперечных и продольный оптические фононы (§ 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 TO и LO моды, которые в точке L (см. рис. 3.5) имеют значения 493 и ~ 400 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. 9.2, б). 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 регистрацию в нанокристаллах, смещенных по частоте локализованных фононов, принадлежащих центру зоны.

На рис 9.4, 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 делает предложенный метод оценки состава пленок малопригодным, поскольку интенсивность и ширина этой полосы не известны заранее и практически не поддаются оценке.

Глава 10

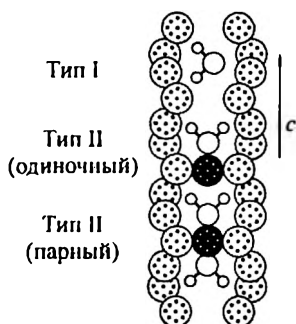
КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ H_2O В ПОЛОСТИ БЕРИЛЛА [29]

В настоящей главе и последующей 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. 10.1).

Полости образованы атомами кислорода решетки берилла (светлые кружки на рис. 10.1). «Дно» и «крышу» полости составляют шестичленные кольца из атомов кислорода, в центре которых могут находиться щелочные катионы (K, Na; темные кружки на рис. 10.1). 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 I), либо в полостях с уже имеющимся щелочным катионом, где образуют ионную связь с последним (H_2O ,

Рис. 10.1. 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

тип II). Спектральные свойства обоих типов молекул воды существенно различаются, что делает возможным их раздельное изучение.

10.1. H_2O , ТИП I

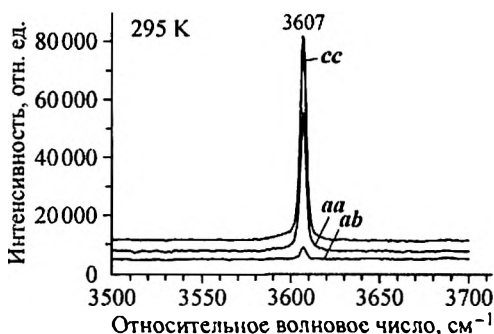
Раман-спектр берилла в области частот колебаний H_2O , тип I (отсутствие в кристалле щелочных катионов) приведен на рис. 10.2. В спектре наблюдается лишь одна линия с частотой 3607 см^{-1} , относящаяся к полносимметричной валентной моде ν_1 (A_1 , см. рис. 4.10). Антисимметричное валентное колебание 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 (подробнее о взаимодействиях H_2O см. гл. 11).

Ориентация молекулы воды типа I в полости может быть легко определена на основании зависимостей, приведенных на рис. 10.3 и 10.4. На рис. 10.3 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. 10.4). 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 поляризации, перпендикулярной оси каналов. Таким образом, молекула H_2O , тип I ориентирована в полости берилла так, как показано на рис. 10.1 по отношению к оси канала и имеет свободную ориентацию в плоскости, перпендикулярной направлению каналов.

Рис. 10.2. Поляризованные спектры колебания молекул H_2O , тип I в полостях берилла при комнатной температуре



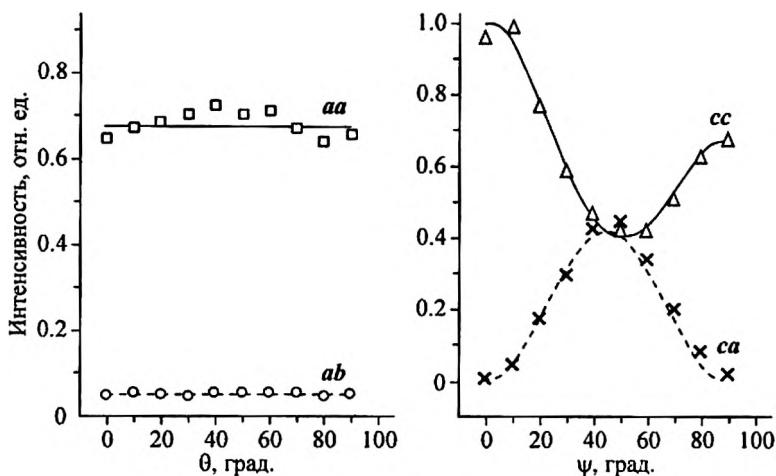


Рис. 10.3. Угловая зависимость интенсивности линии валентного колебания ν_1 3607 cm^{-1} в полости берилла

При понижении температуры кристалла спектры КР значительно меняются (рис. 10.5) и обнаруживают несколько замечательных особенностей.

Прежде всего, мода ν_3 (3704 cm^{-1} при 5 K), не регистрируемая в раман-спектре при комнатной температуре, становится сравнимой по интенсивности с линией полносимметричного колебания ν_1 . Это означает, что изменения поляризуемостей связей О—Н 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. 10.6 показано, как меняется интенсивность моды ν_3 и частота

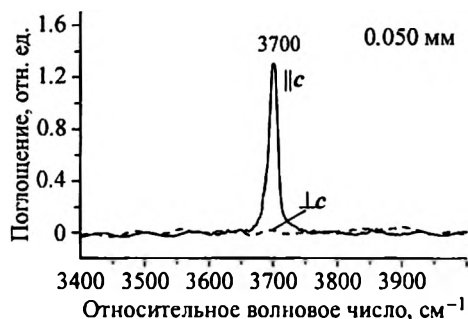


Рис. 10.4. Спектры ИК-поглощения H_2O в берилле. Падающая волна поляризована вдоль (сплошная кривая) и перпендикулярно (точечная кривая) оси c кристалла

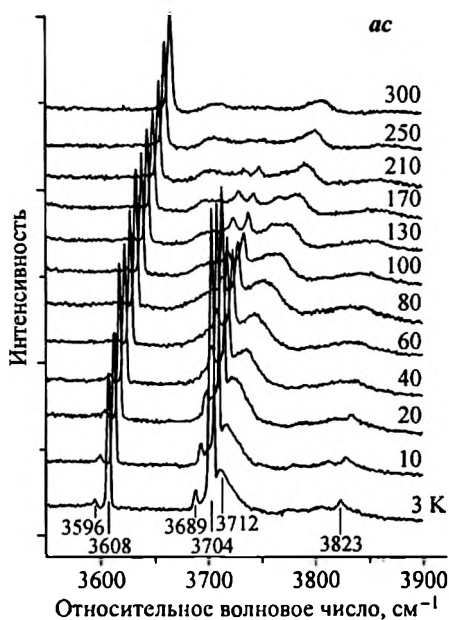
Рис. 10.5. Спектры H_2O в берилле при различных температурах. Каждый последующий спектр сдвинут относительно предыдущего на 5 см^{-1} для лучшей визуализации

моды ν_1 от температуры. Обе зависимости обнаруживают насыщение при $\sim 50 \text{ К}$. 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 ν_3 моды 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 *ас*-спектре одновременно с модой ν_3 симметрии B_1 , то симметрия трансляционного колебания должна быть A_1 для того, чтобы прямое произведение

$$A_1 \times B_1(\nu_3) = B_1$$



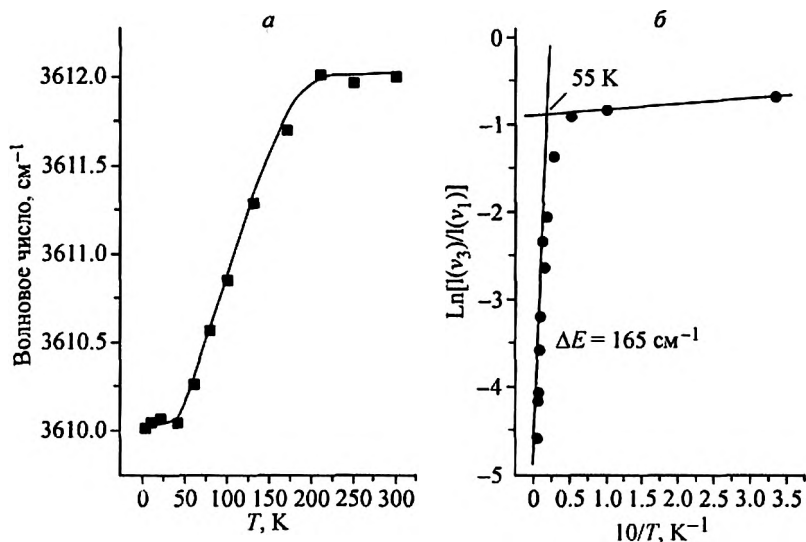


Рис. 10.6. Зависимость частоты колебания ν_1 (а) и отношения интенсивностей ν_3/ν_1 (б) от температуры

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 stokсовой части спектра в высокочастотную, а антистоксовой — в низкочастотную области с повышением температуры является просто результатом теплового заселения возбужденных трансляционных состояний.

На рис. 10.7 показано разложение низкотемпературного спектра на компоненты, из которого следует, что stokсова часть спектра состоит из набора линий $\nu_3 + n\omega$, где $\nu_3 = 3703.7 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega = 6.3 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1, 2, 3, \dots$. 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. со-

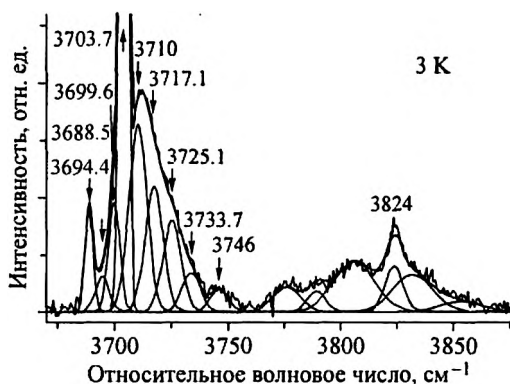


Рис. 10.7. Разложение низкотемпературного КР-спектра на компоненты

стояний есть $2\omega + 0.8$, $3\omega + 2.5$, $4\omega + 4.8$, $5\omega + 10.8$ см^{-1} соответственно. Наблюдаемая нелинейность является следствием ангармоничности потенциала трансляционного H_2O колебания большой амплитуды в полости кристалла. (Валентная ν_3 мода, характеризующаяся 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 [30], что уровни энергии сходятся с ростом квантового числа n (табл. 10.1). Дискретные же состояния, возникающие в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме, определяются следующим выражением [11]

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}, \quad (10.1)$$

где m – масса частицы, a – ширина потенциальной ямы, т.е. разница между размером полости и молекулы. Частота ω трансляционной моды молекулы воды соответствует переходу из основного состояния ($n = 1$) в первое возбужденное состояние ($n = 2$), 2ω соответствует изменению n от $n = 1$ до $n = 3$ и т.д. Предполагая $E_2 - E_1 = 6.3$ см^{-1} , легко подсчитать энергии обертонов высших порядков (табл. 10.1). 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 (10.1) при $a = 2.1$ Å. Это значение вполне разумно для молекулы воды в полости берилла.

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 возбужденно- го состояния	Потенциал			
	Гармониче- ский	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 [30] энергия состояний выражена в единицах от минимального значения энергии потенциальной ямы.

Разложение, представленное на рис. 10.7, 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. 10.8 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. 10.2).

Как видно из табл. 10.2, 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 груп-

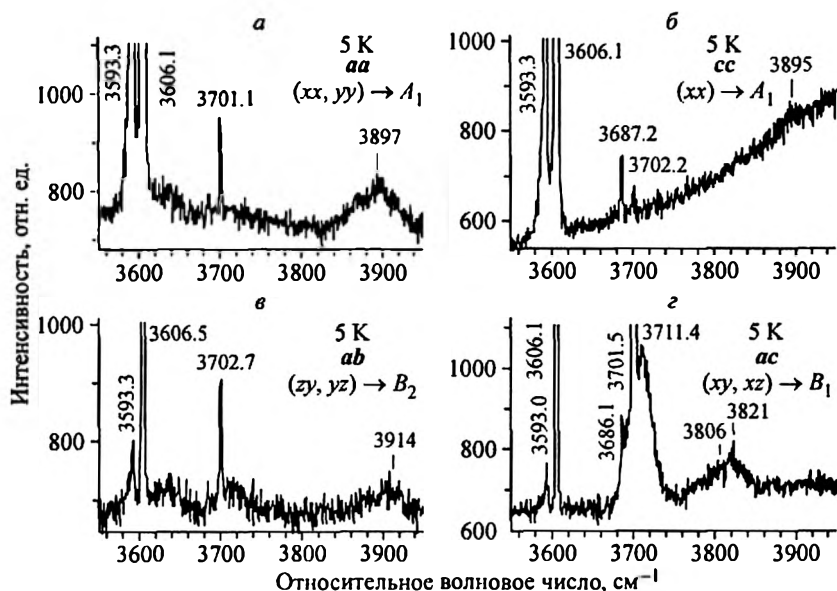


Рис. 10.8. Поляризованные спектры колебаний H_2O , тип I в полостях берилла при 5 K

пе C_{2v} молекулы. Это легко сделать, принимая во внимание ориентацию H_2O , тип I в полости и соотношение между осями кристалла и молекулы (табл. 10.2).

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:

$$aa, cc \rightarrow A_1 = B_1 (\nu_3) \times B_1 \rightarrow B_1 (T_x, R_y)$$

$$ab \rightarrow B_2 = B_1 (\nu_3) \times A_2 \rightarrow A_2 (R_z)$$

$$ac \rightarrow (A_2, B_1) = A_1 (\nu_1) \times (A_2, B_1) \rightarrow A_2 (R_z), B_1 (T_x, R_y)$$

Т а б л и ц а 10.2

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)	$\nu_3 (3702) + 212$	B_2
3821	(ac)	$\nu_1 (3606) + 215$	A_2 или B_1

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 .

10.2. 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. 10.9 показаны поляризованные спектры природных кристаллов берилла, содержащих молекулы H_2O обоих типов, I и II. Полосы 3599 и 3664 см^{-1} относятся соответственно к ν_1 и ν_3 модам молекул H_2O , тип II. То, что антисимметричная ν_3 мода интенсивна в ac -спектре и не наблюдается в ab , однозначно указывает на ориентацию молекулы в полости, показанную на рис. 10.1: колебание ν_3 интенсивно в плоскости, параллельной плоскости молекулы.

В спектрах, приведенных на рис. 10.10, обнаруживается довольно странная особенность: ширина полосы 3599 см^{-1} (ν_1 H_2O , тип II) увеличивается при понижении температуры. Конечно, это

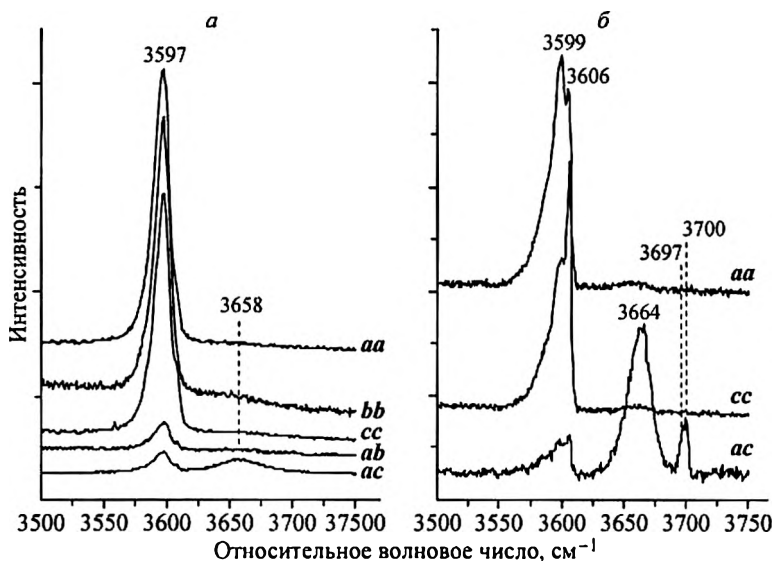


Рис. 10.9. Поляризованные спектры КР кристаллов берилла, содержащих молекулы H_2O обоих типов, I и II.

a — 295 К, b — 3 К

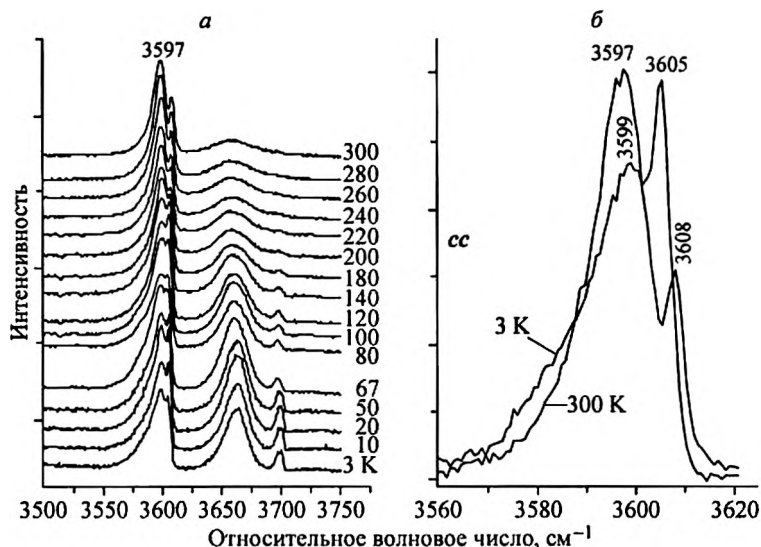


Рис. 10.10. Спектры H_2O .

a — при различных температурах, *б* — *cc*-спектры при 300 К и 3 К

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. 10.11) показывает, что мода ν_1 состоит из четырех компонент (3568, 3581, 3591 и 3599 cm^{-1}) при 3 К и только из двух (3568 и 3598 cm^{-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. 10.1). Иными словами, одна из компонент, 3588 cm^{-1} , принадлежит одиночной молекуле воды, а другая, 3598 cm^{-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. 10.1).

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. 10.12). Момент вращения J вокруг молекулярной оси C_2 может принимать нечетные значе-

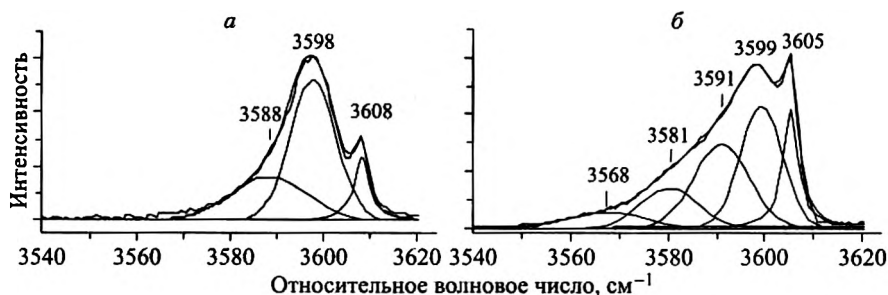
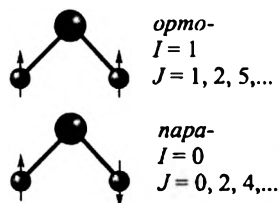


Рис. 10.11. Разложение 300 К- (а) и 3 К-спектров (б) на гауссовы компоненты

ния $J = 1, 3, 5, \dots$ для *орто*-H₂O и четные $J = 0, 2, 4, \dots$ для *пара*-изомеров. Статистический ядерный вес $(2I + 1)$ делает отношение *орто-пара* изомеров равным 3 : 1 при комнатной температуре, что действительно наблюдается в газовой фазе [31]. Переход *пара* \leftrightarrow *орто* запрещен, во всяком случае, в отсутствие столкновений или химического взаимодействия. Свободное вращение молекул H₂O типа II в полостях берилла должно подчиняться правилам отбора для ядерных изомеров.

При понижении температуры *пара*-H₂O переходят в нулевое вращательное состояние ($J = 0$), а *орто*-изомеры вынуждены оставаться в одном из возбужденных вращательных состояний при любой температуре. Атомы водорода *пара*-H₂O, 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*-H₂O должны быть различными при $T < 30$ К, т.е. температуре, соответствующей разнице в энергии низших *орто*- и *пара*- вращательных состояний H₂O [29], 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 C_2 , и их суммарный ядерный спин имеет значение 0 или 1.

Рис. 10.12. *Орто*- и *пара*-изомеры молекул H₂O

Глава 11

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ H_2O В КРИСТАЛЛАХ

11.1. ТИПЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МОЛЕКУЛ H_2O В КРИСТАЛЛАХ

Одиночные (изолированные) молекулы H_2O в полостях кристаллов оказались очень удобным объектом для исследования свойств водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Дело в том, что молекулы воды в кристаллах заполняют практически весь ряд возможных состояний по числу водородных связей: от H_2O , не связанной с окружением, до H_2O с одной, двумя, тремя и четырьмя водородными связями на молекулу, одинаковыми или различными по силовой константе (рис. 11.1). Это позволяет дифференцировать свойства водородной связи и создать своеобразную «базу

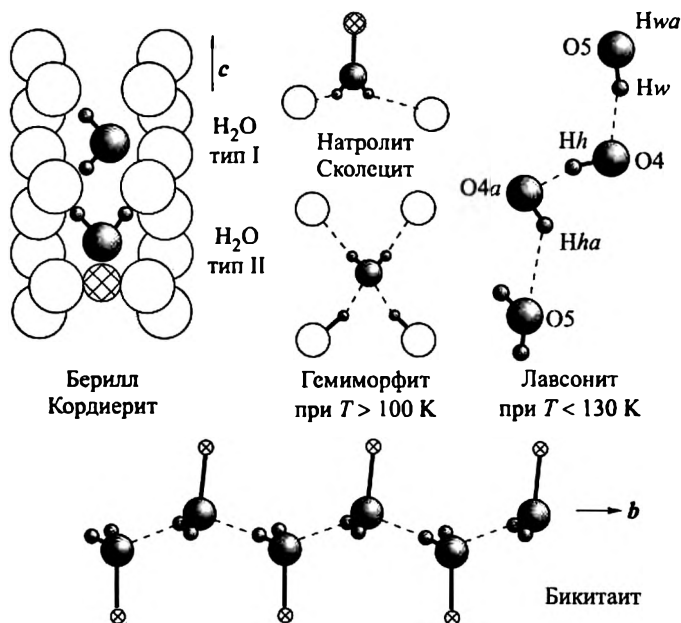


Рис. 11.1. Расположение молекул H_2O и водородные связи в полостях различных кристаллов

данных» свойств водородных связей H_2O и самой молекулы воды в различных условиях. Кроме того, молекулы H_2O в полостях кристаллов упорядочены и ориентированы, что создает благоприятные условия для использования мощного 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. Для молекул воды особенно важна возможность измерения при низких температурах по той причине, что при комнатной температуре водородная связь H_2O с соседними ионами обычно приводит к значительному уширению полос и их перекрыванию (рис. 11.2).

Обычно водородную связь записывают как $\text{A}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$, где А – донорный атом водородной связи, В – акцепторный. Расстояние $\text{H}\cdots\text{B}$ называют длиной водородной связи, а угол между связями $\text{A}\cdots\text{H}$ и $\text{H}\cdots\text{B}$ – углом водородной связи. Третьим (и наиболее известным) параметром водородной связи является расстояние $\text{A}\cdots\text{B}$, поскольку именно это расстояние определяется наи-

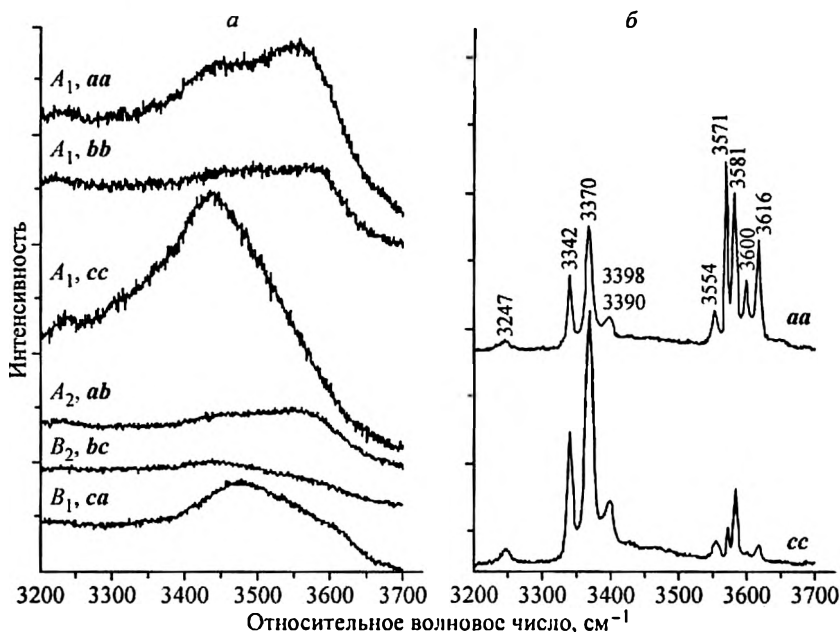
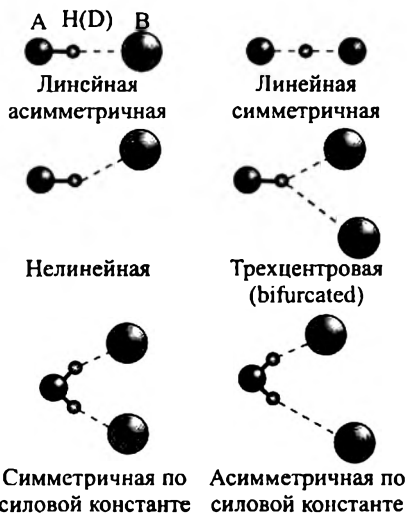


Рис. 11.2. Валентные колебания молекул H_2O в полостях кристалла гемиморфита при комнатной температуре (а) и 4 К (б)

Рис. 11.3. Различные типы водородной связи



более точно из структурного анализа. Различные типы водородной связи показаны на рис. 11.3. Практически все они широко представлены в химических соединениях. Реже других встречаются лишь линейная симметричная связь, где атом водорода находится на середине прямой, соединяющей донорный и акцепторный атомы. Эта связь характеризуется наибольшей энергией (силой водородной связи). Также редко встречается симметричная по силовой константе связь 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 последнее время стало ясно, что водородная связь принципиально ничем не отличается от любой другой химической связи и определяется набором взаимодействий ядер и оболочек, участвующих в связи атомов. Небольшая энергия водородной связи (по сравнению с химической) обусловлена относительно большим расстоянием $\text{OH}\cdots\text{O}$ и малой электронной плотностью у атома водорода и, соответственно, эффектов, с нею связанных (перенос заряда, поляризация и др.). Поэтому здесь мы рассмотрим в основном проявление водородной $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ связи в различных условиях, т.е. проследим, как меняются частота, интенсивность, полуширина линии водородной связи от ее величины, геометрии и некоторых других факторов. Материал, представленный в данной главе, основывается главным образом на результатах работы [32].

11.2. ЧАСТОТА ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ О-Н

Группа симметрии молекулы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{2v}$. В свободной молекуле в газовой фазе длина связи $\text{O}-\text{H}$ равна 0.9572 \AA , 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 $\nu_3(B_1)$ (см. рис. 4.10), активны в

КР и ИК. Частоты внутренних колебаний свободной H_2O хорошо известны как из экспериментальных измерений, так и численных расчетов: 3656.65 (ν_1), 1594.59 (ν_2) и 3755.79 см^{-1} (ν_3).

В полости кристалла берилла (см. рис. 11.1), где молекула H_2O , тип I при комнатной температуре не образует водородной связи, частоты ν_1 и ν_3 , тем не менее, сдвигаются до значений 3606 и 3701 см^{-1} соответственно, т.е. приблизительно на 50 см^{-1} каждая. Молекула H_2O полярная, и ее поведение часто отличается от поведения других молекул при тех же условиях. Однако оказалось, что и неполярные молекулы, независимо от их химического состава, попадая в кристаллическую полость, также обнаруживают небольшой низкочастотный сдвиг по сравнению с частотой в свободном состоянии (табл. 11.1).

В рассматриваемом здесь случае, очевидно, имеет место ван-дер-ваальсово взаимодействие гость-хозяин, характеризующее поляризацией связей включенных молекул. Следствием последней является, по определению, ослабление внутримолекулярных связей и уменьшение частот их колебаний, степень которой можно оценить. Известно, что энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия ~ 1 кДж/моль, водородной связи ~ 10 кДж/моль, типичной химической связи ~ 500 кДж/моль [12]. Это означает, что изменение (уменьшение) частот колебаний неполярных молекул, таких как CO_2 , N_2 , NH_3 , при включении ван-дер-ваальсова взаимодействия должно быть того же порядка, что и отношение энергии ван-дер-ваальсова и химического взаимодействий, т.е. $\Delta\nu \sim 5 \cdot 10^{-3} \nu$. При частотах колебаний ~ 1400 (CO_2), ~ 2300 (N_2) и ~ 2900 см^{-1} (CH_4) $\Delta\nu$ должна быть около 7, 10 и 15 см^{-1} соответственно. Сдвиги такого порядка и наблюдаются в спектрах (табл. 11.1).

Т а б л и ц а 11.1

Частоты КР-активных колебаний различных молекул в полости кристаллов при комнатной температуре*

Соединение	H_2O ν_1/ν_3	CO_2 ν_1	N_2	CH_4 ν_1
Газ	3656.65/3755.79	1388.3	2330.7	2914.2
Берилл	3606/3701 (–50)	1387 (–1)	–	–
Кордиерит	3597/3693 (–60)	1383 (–5)	–	–
Меланофлогит [5 ¹²]	–	1378 (–10)	2321 (–10)	2900 (–14)
Меланофлогит [5 ¹² 6 ²]	–	1378 (–10)	2321 (–10)	2909 (–5)

*В скобках указан сдвиг частоты колебания.

Водородная связь молекул H_2O в жидкой воде уменьшает частоту валентных колебаний свободной молекулы на $\sim 400 \text{ см}^{-1}$. Поскольку водородная связь примерно на порядок сильнее межмолекулярной, можно ожидать смещения частоты ν_1 и ν_3 на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$. Сдвиг такого порядка, т.е. $50\text{--}60 \text{ см}^{-1}$, и наблюдается в кристаллах берилла и кордиерита.

Если в кристалле имеется несколько типов полостей, отличающихся по размеру, то меньшая по размеру полость означает большее ван-дер-ваальсово взаимодействие. В этом случае зависимость сдвига частоты внутримолекулярного колебания от силы ван-дер-ваальсова взаимодействия позволяет оценить по соотношению интенсивностей линий в колебательных спектрах распределение молекул-гостей по различным полостям.

При образовании водородной связи $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ частота колебания $\text{O}\cdots\text{H}$ уменьшается, соотношение между $\nu_{\text{O}\cdots\text{H}}$ и расстоянием $d(\text{O}\cdots\text{O})$, впервые установленное А. Новаком [33], представлено на рис. 11.4.

Несмотря на то, что расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ определяется из рентгеноструктурных данных с достаточной точностью, разброс данных на графике зависимости $\nu_{\text{O}\cdots\text{H}}[d(\text{O}\cdots\text{O})]$ для молекул воды в кристаллах минералов довольно велик, что затрудняет определение расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ по спектрам ИК или КР. Это связано с тем, что размер полостей в кристаллах ограничен, положение включенной молекулы не может быть любым и задается окружением, при этом углы водородных связей $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ варьируются в широких пределах и могут отличаться от оптимальных. В этом случае наблюдаемая частота колебания $\text{O}\cdots\text{H}$ отклоняется от известной зависимости $\nu_{\text{O}\cdots\text{H}}[d(\text{O}\cdots\text{O})]$. Кроме того, молекула H_2O в кристалле образует дополнительную к водородной связь с решеточным катионом (щелочным или щелочно-земельным) через атом кислорода. Эта последняя связь также приводит к изменению частот валентных колебаний, и степень этого влияния может быть различной, что приводит к увеличению разброса данных на графике зависимости $\nu_{\text{O}\cdots\text{H}}[d(\text{O}\cdots\text{O})]$.

Наблюдаемая зависимость $\nu_{\text{O}\cdots\text{H}}[d(\text{O}\cdots\text{O})]$ позволяет условно разделить водородную связь на слабую, среднюю и сильную. Каждая область характеризуется интервалом расстояний $\text{O}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{H}$ и частот $\nu_{\text{O}\cdots\text{H}}$. В табл. 11.2 приведены интервалы значений расстояний $\text{O}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{H}$ и частот $\nu_{\text{O}\cdots\text{H}}$ для каждой из областей силы водородной связи.

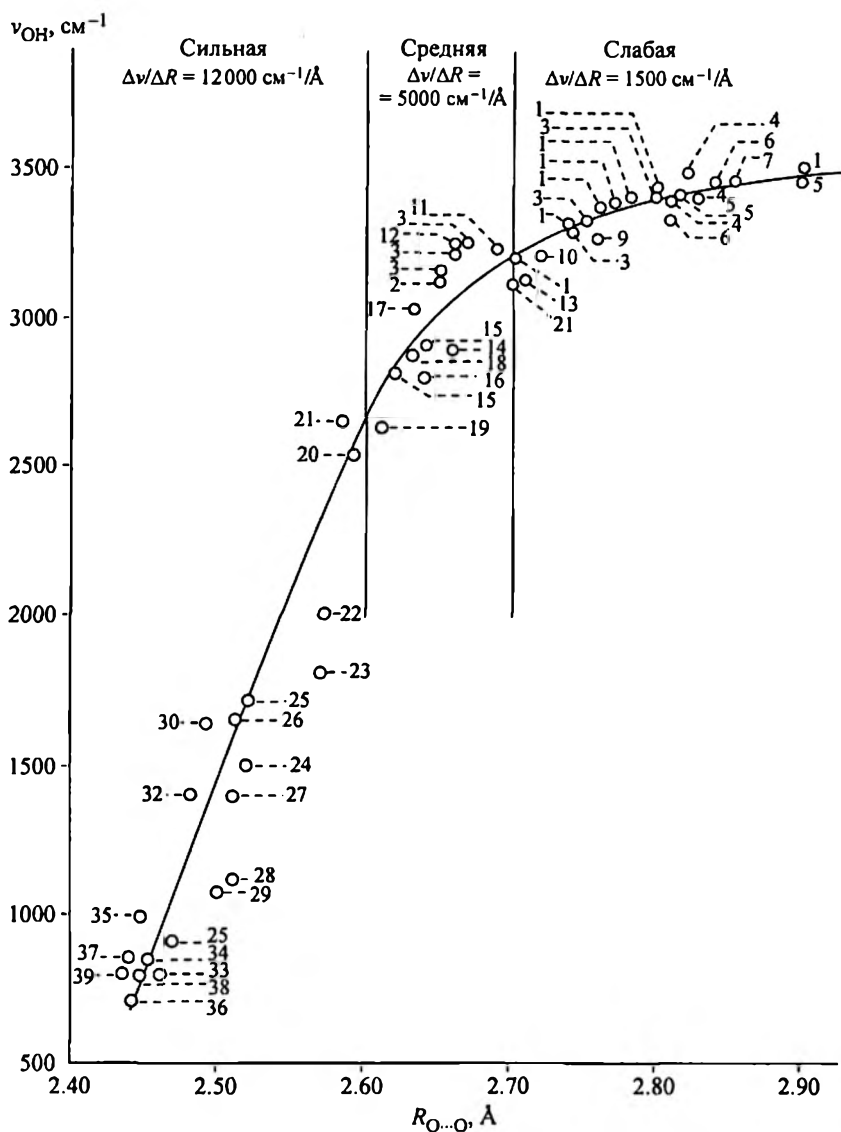


Рис. 11.4. Зависимость частоты валентного колебания ν_{OH} от расстояния $d(O...O)$ для связи $O-H...O$ [33].

Точки 1–6 – гидраты солей, 7 – дигидрат шавелевой кислоты, 8 и 9 – льды VI и I, 33–38 – сильные водородные связи в органических анионах, содержащих атомы водорода

Интервалы значений параметров водородной $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ связи

$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	$\text{O}\cdots\text{O}$, Å	$\text{O}-\text{H}$, Å	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$, cm^{-1}
Слабая	2.7–2.9	0.95–1.0	3200–3500
Средняя	2.6–2.7	1.0–1.05	2700–3200
Сильная	2.45–2.6	1.05–1.22	700–2700

11.3. ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС $\text{O}-\text{H}$

Проблема интенсивности колебательных (ИК и КР) мод H_2O в условиях водородного связывания различной степени все еще не закрыта. На рис. 11.5 представлен неполяризованный 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 $\text{O}-\text{H}$ разнонаправлены и компенсируют друг друга, в то время как в симметричной моде они складываются. 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 большой степени индивидуальными. Что касается интенсивности, то существуют различные, прямо противоположные мнения о зависимости интенсивности от силы водородного связывания.

На рис. 11.6, а представлены поляризованные спектры КР колебаний связей $\text{O}-\text{H}$ в решетке сколецита, где в полости находятся три молекулы воды разной степени водородного связывания с ионами кислорода кристалла-

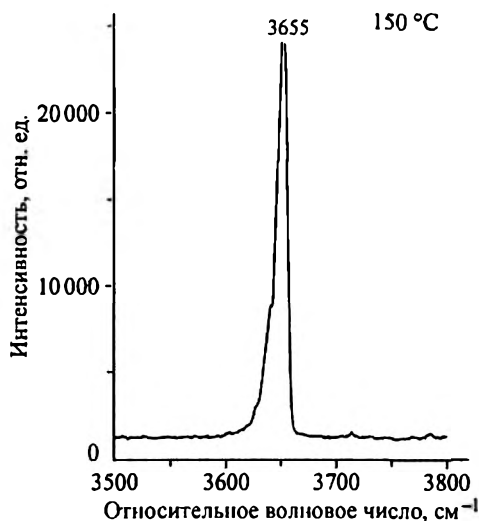


Рис. 11.5. Неполяризованный спектр КР H_2O в газовой фазе в области валентных колебаний

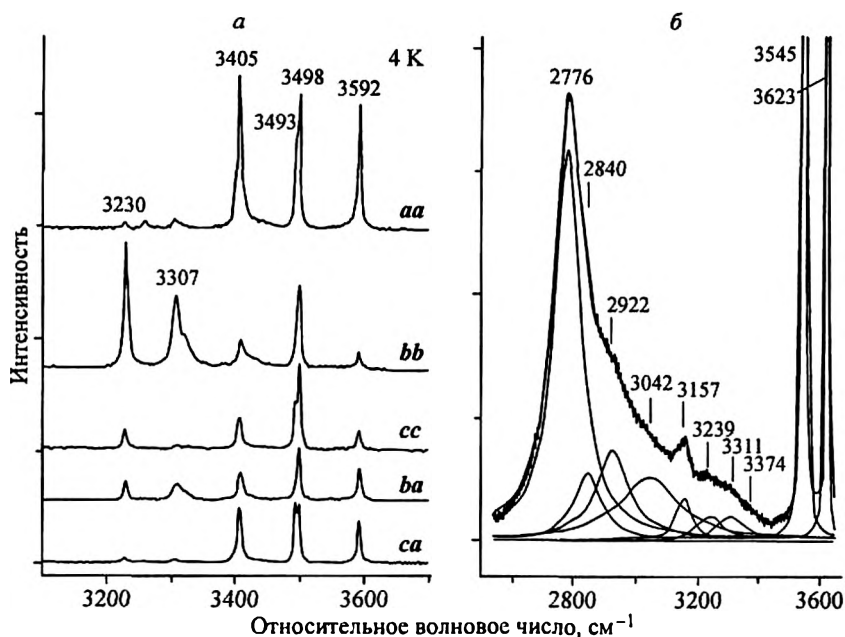


Рис. 11.6. Поляризованные спектры H_2O в сколеците (а) и cc -спектр лавсонита (б) при 4 К

хозяина (см. рис. 11.1). Видно, что драматического изменения интенсивности полос с изменением силы Н-связи не происходит. В лавсоните имеются связи О–Н, принадлежащие как молекуле воды, так и гидроксильным группам (см. рис. 11.1), а разброс в частотах колебаний (силе Н-связи) очень велик – от 2780 до 3620 см^{-1} при 4 К (рис. 11.6, б). Но и здесь монотонной зависимости интенсивности полос от частоты не наблюдается, что следует из поляризованных спектров лавсонита (здесь не приводятся). Таким образом, интенсивность О–Н \cdots О колебаний в раман-спектрах практически не зависит от силы связи в области слабой и средней водородной связи.

11.4. ШИРИНА ПОЛОСЫ КОЛЕБАНИЙ О–Н

Проблема необычайно большой ширины полос поглощения и рассеяния на водородно-связанных колебаниях О–Н (до нескольких сотен обратных сантиметров) является, по-видимому, самой трудной в понимании природы водородной связи. Отмечалось, однако, что в кристаллах при низких температурах

линии могут значительно сужаться и принимать обычные значения в несколько обратных сантиметров.

Прежде всего необходимо отметить, что существует несколько возможных причин уширения полос колебаний А–Н...В. Одна из них относится к разупорядочению Н-связей в растворах и, в отдельных случаях, в кристаллах и здесь не рассматривается. Теоретически ширина спектральной линии определяется временем жизни возбужденного состояния через соотношение неопределенностей (см. (8.6)). При полуширине (ширине на полувысоте) 5 см^{-1} , что является типичным для решеточных колебаний в кристаллах при комнатной температуре, Δt должно быть $\approx 1\text{ пс}$ (10^{-12} с). В последнее время экспериментальному определению времени жизни возбужденного колебания $\nu_{\text{О-Н}}$ уделяется большое внимание. Следует, однако, отметить, что большая часть работ основана на экспериментах с жидкой водой, где может существовать несколько разных типов времен релаксации, и полученные величины лежат в очень широком интервале значений – от 0.09 до 10 пс (последняя величина – расчетная). Таким образом, значительная ширина полос водородно-связанных колебаний вполне может быть объяснена наблюдаемыми временами релаксации, во всяком случае, теми из них, что меньше 1 пс. Проблема заключается в том, каким образом полученная молекулой H_2O энергия при возбуждении валентного колебания передается окружающей среде. Вопрос о каналах распада возбужденного колебания О–Н очень сложен и до настоящего времени окончательный ответ на него не дан, хотя имеется обширная литература по этому вопросу.

На рис. 11.7, а представлена полуширина различных линий О–Н валентных колебаний молекул H_2O в полостях кристаллов при 4 К. Можно видеть, что до некоторого предела полуширина водородно-связанного колебания О–Н практически не меняется и затем начинает быстро увеличиваться при $\nu_{\text{О-Н}}$, меньшей $\sim 3300\text{ см}^{-1}$. На рис. 11.7, б показаны температурные зависимости полуширины линий при 2780 в лавсоните, а на рис. 11.7, в – полос 3370 и 3600 см^{-1} в бикитаите. Мода с частотой 2780 см^{-1} относится к сильной (для молекул H_2O) водородной связи, 3370 – к средней, и 3600 см^{-1} – к очень слабой водородной связи. Полуширина первой моды меняется с температурой незначительно, и ее поведение вполне может быть описано функцией $\text{const} (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^{-1}$ (сплошная линия на рис. 11.7, б), определяющей бальцмановскую заселенность колебания с частотой ω (k_B – константа Больцмана). Эти функции используются при описании процесса распада фонона на колебания с меньшей частотой (соотношения

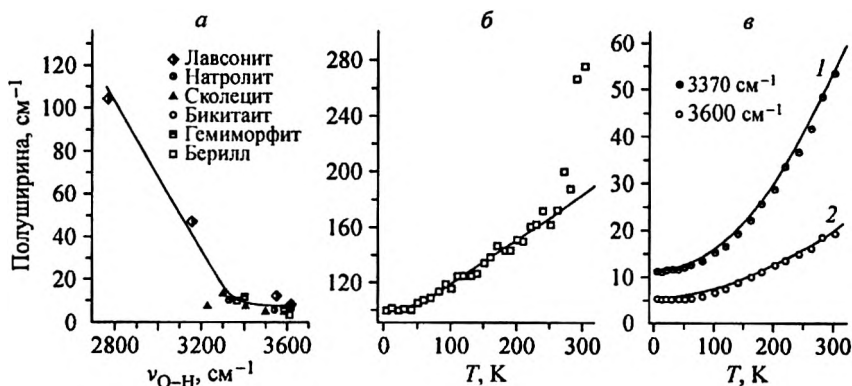


Рис. 11.7. (а) Соотношение между шириной полос и частотой колебания $\nu_{\text{O-H}}$ водородно-связанных мод H_2O в различных кристаллах при 4 К. Сплошная кривая проведена «на глаз»; (б) температурная зависимость полуширины валентного колебания 2780 см^{-1} в лавсоните. Сплошная кривая построена по уравнению (11.1) (см. текст); (в) температурная зависимость полуширины валентного колебания 3400 и 3600 см^{-1} в бикитаите. Кривые 1 и 2 построены по соотношению (11.2) с параметрами, указанными в тексте

(8.8), (8.9)), т.е. процесса, определяющего время жизни колебания и, соответственно, ширину линии. Температурная зависимость полуширины двух других мод, т.е. 3370 и 3600 см^{-1} , описывается степенной функцией $\sim T^b$, где b – константа, т.е. функцией, не имеющей отношения к выраженному механизму распада. Таким образом, рис. 11.7 показывает, что, возможно, существуют два различных механизма уширения водородно-связанных колебаний, один – для относительно сильной водородной связи ($\nu_{\text{O-H}} < 3300 \text{ см}^{-1}$) и другой – для средней и слабой.

Что касается механизма уширения для сильной связи, то необходимо отметить, что, во-первых, он относится к области, где ангармонизм водородной связи и ангармоническое взаимодействие моды О–Н с низкочастотными внешними колебаниями H_2O должны быть очень сильными*; и, во-вторых, сама полуширина линий при низкой температуре оказывается сравни-

*Параметр взаимодействия возбужденного колебания О–Н с решеточными фононами $\chi = \frac{dE}{dR}$ определяется наклоном кривой на рис. 11.4, т.е. изменением частоты $\nu_{\text{O-H}}$ от расстояния О...О водородной связи, которое модулируется низкочастотными решеточными колебаниями. То, что частота моды 2800 см^{-1} в лавсоните попадает в область сильного наклона на рис. 11.4, как раз и означает сильное ее взаимодействие с решеточными фононами.

мой с частотой трансляционных колебаний H_2O в полости. Если в процессе распада рождаются несколько колебаний различной энергии, то время, необходимое для распада, пропорционально половине периода каждого колебания. Следовательно, самые низкочастотные моды оказываются лимитирующими в процессе распада, а ширина наблюдаемой линии пропорциональна их частоте. Ширина линии при распаде на два колебания с частотой ω_1 и ω_2 изменяется с температурой в соответствии с выражением (8.9). Это выражение, однако, плохо описывает экспериментальную зависимость ширины моды 2780 см^{-1} , что не удивительно, поскольку релаксация колебания $\nu_{\text{O-H}}$ намного сложнее, чем распад на два одинаковых или разных фонона, благодаря большой энергии валентного колебания. Поэтому мы попытались описать эксперимент, заменив в выражении (8.9) все возможные экспоненциальные слагаемые одним с коэффициентом пропорциональности A (такая замена оправдана, поскольку при низких температурах наибольшую роль в (8.9) играет только одно слагаемое с минимальной частотой колебания):

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \left[1 + \frac{A}{\exp(\hbar\omega / k_{\text{B}}T) - 1} \right]. \quad (11.1)$$

На рис. 11.7, б сплошная кривая проведена по выражению (11.1) с параметрами $A = 0.25$ и $\omega = 260\text{ см}^{-1}$. Частота 260 см^{-1} соответствует трансляционным колебаниям H_2O в лавсоните, образующей водородную связь с решеткой (см. § 11.6), что свидетельствует о значительной роли низкочастотных трансляционных мод в релаксации колебания $\nu_{\text{O-H}}$ при сильной водородной связи H_2O . Константа $A = 0.25$ показывает, что только четвертая часть всей ширины полосы реагирует на изменение заселенности низкочастотного фонона, а $3/4$ ширины не меняется с температурой. Это, возможно, означает, что либо сильная водородная связь изначально разупорядочена (например, по углу $\text{O-H}\cdots\text{O}$), либо это разупорядочение является свойством возбужденного колебательного состояния $\nu_{\text{O-H}}$.

Наконец, само увеличение частоты трансляционных колебаний H_2O , происходящее по мере возрастания силы водородной связи (см. ниже), означает, что число колебаний, необходимых для распада моды $\nu_{\text{O-H}}$, уменьшается, а вероятность распада в такой же степени возрастает. Таким образом, можно предположить, что в случае сильной водородной связи H_2O вероятность процесса распада $\nu_{\text{O-H}}$ сильно возрастает благодаря ангармоническому взаимодействию с внешними колебаниями, а сам

процесс включает в себя рождение серии колебаний, в том числе и низкочастотных трансляционных мод H_2O .

Зависимость полуширины линий средней и слабой водородной связи H_2O , пропорциональная T^b (см. рис. 11.7, в) характерна для так называемого теплового ангармонизма (см. гл. 8). В случае водородной связи этот эффект реализуется особенно просто и основан на зависимости $\nu_{\text{O-H}}$ от расстояния $d(\text{O}\cdots\text{O})$ и большой разнице в частотах $\nu_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{O}\cdots\text{O}}$. Частота колебания O-H в каждом акте рассеяния определяется мгновенным значением расстояния $d(\text{O}\cdots\text{O})$. Изменение последнего в процессе тепловых колебаний атомов кислорода приводит к возникновению континуума частот $\nu_{\text{O-H}}$, определяющего ширину полосы. (Связь ширины линии с набором расстояний $\text{O}\cdots\text{O}$ обсуждалась еще в работе [34] на ранней стадии исследования свойств водородной связи).

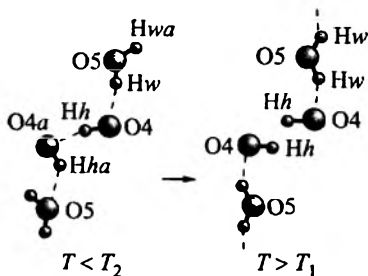
В этом случае можно попытаться описать наблюдаемую зависимость ширины водородно-связанных мод выражением типа (8.7)

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + aT^b, \quad (11.2)$$

где a и b – константы. Сплошная кривая 1 на рис. 11.7, в построена по уравнению (11.2) при $\Gamma(0) = 11.0$, $a = 0.00048$, $b = 2.0$. Можно видеть, что степенная зависимость (11.2) вполне удовлетворительно описывает экспериментальные значения ширины моды 3370 см^{-1} . Показатель степени b несколько завышен относительно ожидаемого значения $3/2$, часто характеризующим тепловые атомные смещения в неорганических соединениях, что неудивительно, если речь идет о тепловых смещениях атомов кислорода вдоль цепочки молекул H_2O , связанных между собой водородной связью, тогда как зависимость $T^{3/2}$ отмечалась для обычной химической связи. Кроме того, в данном случае сама водородная связь ослабевает с повышением температуры ($\nu_{\text{O-H}} = 3372 \text{ см}^{-1}$ при 5 К и 3405 см^{-1} при 295 К), что способствует увеличению амплитуды тепловых колебаний атомов $\text{O}\cdots\text{O}$ и, следовательно, показателя степени в (11.2). Кривая 2 на рис. 11.7, в, описывающая температурное поведение моды 3600 см^{-1} , также проведена по выражению (11.2) с параметрами $\Gamma(0) = 5.2$, $a = 0.0009$, $b = 1.7$. Поскольку мода 3600 см^{-1} соответствует очень слабой водородной связи, то и воздействие ее на коэффициент b также незначительно.

Описание ширины линий средней и слабой водородной связи H_2O тепловым ангармонизмом, а не принятым механизмом распада колебаний, на первый взгляд может показаться странным. Однако здесь нет противоречия. Дело в том, что из-

Рис. 11.8. Структурный фазовый переход в лавсоните при $T_1 = 270$ К. При этом молекула H_2O становится симметричной



меряемое время релаксации сильно зависит от силы водородной связи и различается даже в пределах одной широкой полосы, например для ее высокочастотного и низкочастотного крыльев [35]. Для высокочастотного крыла колебаний О–Н в жидкой воде (т.е. на частоте ~ 3500 cm^{-1}) время релаксации составляет величину ~ 1 пс. Это время соответствует ширине линии ~ 5 cm^{-1} , в то время как наблюдаемая ширина в 10 раз больше, т.е. ~ 50 cm^{-1} (рис. 11.7, в). Иначе говоря, распад возбужденного колебания в области высоких частот О–Н имеет место, как и во всех других случаях, но его скорость недостаточно высока, чтобы перекрыть фактор теплового ангармонизма. Для сильной связи О–Н \cdots О (т.е. для частот в области 2700–3000 cm^{-1}) время релаксации мало, ~ 0.1 пс [36], и теперь уже оно определяет ширину полосы, а не тепловые колебания решетки.

Температурная зависимость полуширины моды 2780 cm^{-1} в лавсоните (см. рис. 11.7, б) обнаруживает еще одну интересную особенность, а именно: полуширина полосы возрастает внезапно примерно на 100 cm^{-1} при $T \geq 270$ К. При этой температуре в кристалле происходит структурный фазовый переход, при котором обе донорные связи О–Н \cdots О молекулы H_2O (т.е. О5–Нw и О5–Нwa, рис. 11.8) становятся равноценными, а сама молекула – симметричной. Кроме того, частоты мод ν_1 (~ 3000 cm^{-1}) и ν_3 (~ 3300 cm^{-1}) в лавсоните при комнатной температуре практически накладываются на частоту $2\nu_2$ (~ 3100 cm^{-1}) удвоенной деформационной моды и усиленной по механизму резонанса Ферми. Это означает, что эффективность канала распада валентных колебаний H_2O с участием $2\nu_2$ может резко возрасти, а ширина полосы – увеличиться, что и наблюдается. Распад возбужденного валентного колебания через обертона деформационной моды широко обсуждается в литературе.

11.5. УГЛОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

Измерение угловой зависимости интенсивности, т.е. изменения интенсивности линии при повороте кристалла в выбранной кристаллографической плоскости относительно поляризации падающего и рассеянного света, в ряде случаев дает полезную

информацию. Один из примеров был приведен в гл. 10 (см. рис. 10.3), где по угловой зависимости интенсивности ν_1 было установлено, что молекулы H_2O разориентированы в плоскости ab в берилле.

Другим интересным примером служит измерение угловой зависимости интенсивности полос в бикитаите. Молекулы воды в канальной полости бикитаита соединены водородной связью в бесконечную цепь, образуя так называемый одномерный лед (см. рис. 11.1). 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. 11.9 представлены угловые зависимости интенсивности валентной полосы OH колебаний при 3400 см^{-1} и деформационной – при 1640 см^{-1} в кристаллической плоскости a^*b , в которой лежат водородно-связанные OH . Угловая зависимость интенсивности деформационных колебаний описывается выражением (8.5) с $\alpha = 37^\circ \pm 2$, что очень хорошо согласуется с обоими структурными данными, 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 производ-

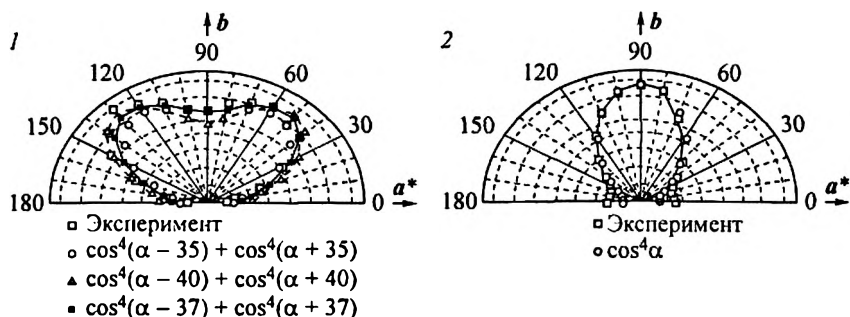


Рис. 11.9. Угловая зависимость интенсивности деформационных (1) и валентных (2) колебаний H_2O в бикитаите

ной 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.

Корреляция между угловой зависимостью деформационных колебаний и направлением связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ однозначно свидетельствует о том, что интенсивность деформационного колебания определяется не изменением угла при колебании, а модуляцией длин связей во фрагменте $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Поэтому интенсивность деформационных колебаний молекул воды резко возрастает при образовании водородной связи.

11.6. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Частоты межмолекулярных колебаний H_2O в кристаллах следует ожидать в диапазонах, хорошо известных для жидкой воды ($0-300\text{ см}^{-1}$ для трансляций и $400-900\text{ см}^{-1}$ для либраций). Прямое наблюдение межмолекулярных колебаний молекул воды в низкочастотных спектрах кристаллов обычно затрудняется большим числом решеточных колебаний кристалла-хозяина, регистрируемых в области $0-1000\text{ см}^{-1}$. Однако межмолекулярные колебания (во всяком случае, трансляции) проявляются всегда в спектре валентных мод в виде комбинаций с последними благодаря ангармоничности колебаний водородно-связанного протона.

На рис. 11.6, б приведен в качестве примера спектр колебаний H_2O в лавсоните, где трансляции $T(\text{H}_2\text{O})$ и либрации $R(\text{H}_2\text{O})$ молекул воды, суммируясь с модой валентного колебания при 2780 см^{-1} , образуют широкий шлейф от 2780 до $\sim 3400\text{ см}^{-1}$. При этом моды при 64 , 147 и 266 см^{-1} относятся к $T(\text{H}_2\text{O})$, а моды 463 , 535 и 598 см^{-1} – к $R(\text{H}_2\text{O})$. Другой пример межмолекулярных колебаний, наблюдаемых в виде комбинаций с валентными модами, показан на рис. 10.7, 10.8, где приведены спектры колебаний H_2O в берилле. Молекулы H_2O в полосах берилла не образуют водородной связи с окружением, поэтому частоты их внешних колебаний низки: $\sim 6\text{ см}^{-1}$ для трансляций и $180-200\text{ см}^{-1}$ – для либраций.

Проблема отнесения линий к основным и составным тонам решается регистрацией спектров при различных температурах в интервале $4-300\text{ К}$. Полосы составных тонов состоят из суммы валентного $\text{O}-\text{H}$ и одного из межмолекулярных колебаний H_2O . При $T = 4\text{ К}$ все колебания находятся в нулевом состо-

янии ($n = 0$), но при повышении температуры заселенность возбужденных состояний с $n > 0$ меняется как $(e^{h\nu/k_B T} - 1)^{-1}$. Частоты ω_i трансляционных колебаний таковы, что их первые возбужденные состояния с $n \geq 1$ начинают заселяться уже при температурах ниже комнатной. Заселение возбужденных состояний означает, что в спектре должны наблюдаться не только суммарные стоксовы тоны $\nu_{O-H} + \omega_i(H_2O)$, но и разностные антистоксовы тоны $\nu_{O-H} - \omega_i(H_2O)$. Появление в спектре при $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$ разностной моды на определенной частоте и является доказательством отнесения соответствующей стоксовой линии к составному колебанию. На рис. 11.10, б приведены спектры колебаний H_2O в натролите при различных температурах, а на рис. 11.10, а – неполяризованный спектр натролита при комнатной температуре.

Две самые интенсивные моды при ~ 3320 и $\sim 3540\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям разных по силовой константе водородных связей $O-H \cdots O$ молекулы H_2O с соседними ионами кислорода (см. рис. 11.1), а слабая линия при $\sim 3220\text{ см}^{-1}$ – к удвоенной частоте деформационного колебания H_2O , усиленной благодаря резонансу Ферми.

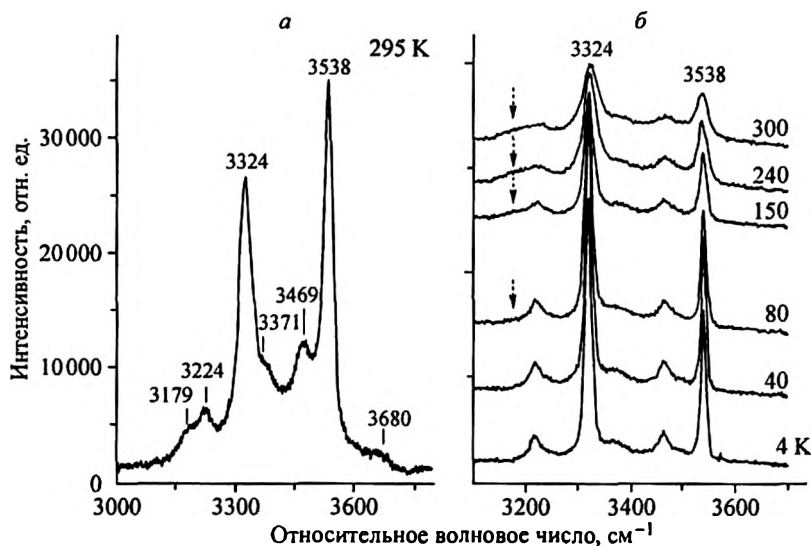


Рис. 11.10. Спектры валентных колебаний H_2O в натролите.

а – неполяризованный спектр при комнатной температуре; б – спектры при различных температурах. Пунктирной стрелкой отмечено появление разностной моды $\nu_{O-H} - \omega_i$.

Мода при 3469 см^{-1} отстоит от интенсивной линии 3320 см^{-1} на 146 см^{-1} . При температуре около 80 К в спектре появляется дополнительная линия при 3179 см^{-1} (отмечена штриховой линией на рис. 11.10, б), и ее интенсивность растет с увеличением температуры. Эта последняя линия отстоит от интенсивной моды 3320 см^{-1} на 144 см^{-1} , но в сторону меньших частот. Таким образом, моды при 3179 и 3469 см^{-1} являются разностной (анти-стоксовой) и суммарной (стоксовой) компонентами составного колебания $\nu_{\text{O-H}} \pm \omega_i$, где $\nu_{\text{O-H}} = 3320\text{ см}^{-1}$, $\omega_i = 145\text{ см}^{-1}$.

Интересно отметить, что рассеяние на составных тонах, наблюдаемое справа от линии 3320 см^{-1} , повторяется в точности и справа от другой основной линии при 3540 см^{-1} , но с интенсивностью много меньшей, чем первое (рис. 11.10, а). Это уменьшение интенсивности отражает ослабление ангармоничности колебания $\text{O-H}\cdots\text{O}$ при 3540 см^{-1} по сравнению с ангармоничностью моды при 3320 см^{-1} . Иначе говоря, степень ангармоничности валентного колебания $\text{O-H}\cdots\text{O}$ строго следует степени водородного связывания, что вполне соответствует существующим представлениям (см., например [37]), а также анализу ширины водородно-связанных мод (см. § 11.4).

Частоты и трансляционных, и либрационных мод молекул H_2O зависят от степени водородного связывания. Очевидно, однако, что связь либрационных мод с силовой константой $\text{O-H}\cdots\text{O}$ более сложна, чем трансляционных, и, кроме того, либрационные моды часто не наблюдаются в спектре составных колебаний. Трансляционные моды намного активнее комбинируют с OH -валентными, их обнаружение обычно не составляет труда, поэтому можно попытаться найти эмпирическую зависимость между частотой трансляционных колебаний и степенью водородного связывания H_2O в кристаллах, как это было сделано для частоты валентного колебания O-H (см. рис. 10.4). Параметрами, характеризующими в данном случае водородную связь наилучшим образом, являются максимальная из наблюдаемых частота $T(\text{H}_2\text{O})$ и одна из двух (минимальная) частота $\nu_{\text{O-H}}$ молекулы H_2O . Максимальной по частоте моде $T_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O})$ отвечает смещение молекулы вдоль водородной связи $\text{O-H}\cdots\text{O}$ в процессе трансляционного колебания. Частота $\nu_{\text{O-H}}$ выбрана главным образом потому, что другой объективный параметр – расстояние $\text{O}\cdots\text{O}$ – менее пригоден, поскольку должен использоваться в паре с еще одним геометрическим параметром – углом $\text{O-H}\cdots\text{O}$, который в кристаллах может варьироваться в широких пределах. На рис. 11.11 представлена зависимость $T_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O})$ от $\nu_{\text{O-H}}$, полученная из результатов измерений раман-спектров нескольких кристаллов.



Рис. 11.11. Корреляция между максимальной частотой трансляционных колебаний H_2O в полости и степенью водородного связывания, выражаемой через частоту валентного колебания $\nu_{\text{O-H}}$

В области слабой водородной связи наблюдается почти линейная зависимость между $T_{\text{max}}(\text{H}_2\text{O})$ и $\nu_{\text{O-H}}$. С усилением H -связи происходит отклонение от линейной зависимости, что, возможно, имеет отношение к возрастанию ангармоничности потенциала водородной связи, однако комментировать этот

вывод преждевременно, поскольку кривая построена на недостаточно большом количестве экспериментальных данных и нуждается в дальнейшем уточнении.

11.7. ИНТЕНСИВНОСТЬ ДЕФОРМАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ О—Н

В свободной молекуле интенсивность рассеяния на деформационном колебании чрезвычайно мала. Например, полоса ν_2 в берилле, где H_2O не образует водородной связи с окружением, не регистрируется. При образовании H -связи интенсивность ν_2 возрастает и становится всего лишь на порядок слабее интенсивности рассеяния на валентных колебаниях $\text{O-H}\cdots\text{O}$, но изменение поляризуемости молекулы при деформационном колебании происходит не за счет изменения угла, а благодаря модуляции длин связей во фрагменте $\text{O-H}\cdots\text{O}$. Это наглядно демонстрирует пример, приведенный в § 11.5, где угловая зависимость интенсивности деформационного колебания водородно-связанной воды в бикитаите обнаруживает направление в кристаллической решетке, совпадающее с направлением единственной связи $\text{O-H}\cdots\text{O}$ (см. рис. 11.9). В случае, когда обе связи O-H молекулы участвуют в образовании H -связи, наиболее привлекательной особенностью ν_2 становится ее заметная интенсивность в перекрестной поляризации, в которой плоскость, образуемая векторами поляризации падающего и рассеянного света, параллельна плоскости молекулы H_2O . Это позволяет оценить ориентацию воды в полости кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

МОНОГРАФИИ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

1. *Raman C.V., Krishnan K.S.* A New Type of Secondary Radiation // *Nature*. 1928. V. 121. P. 501.
2. *Landsberg G., Mandelstam L.* // *Naturwiss.* 1928. V. 16. P. 557, 772.
3. *Long D.A.* The Raman Effect. J. N.Y.: Wiley & Sons Ltd, 2002.
4. *Placzek G.* Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt // *Handbuch der Radiologie* / Ed. E. Marx. Bd. 6. S. 205–374. Leipzig: Akademische Verlag, 1934.
5. *Пуле А., Матве Ж.-П.* Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир, 1973.
6. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
7. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
8. *Багавантам С., Венкатарайуду Т.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам. М.: Иностран. лит., 1959.
9. *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; *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.
10. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Иностран. лит., 1958.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория: В 9 т. М.: Наука, 1963.
12. *Бэкингем Э.* Основы теории межмолекулярных сил. Применение к малым молекулам // *Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров* / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 70.
13. *Рассеяние света в твердых телах* / Под ред. М. Кардоны, Г. Гюнте-родта. М.: Мир, 1979–1986. Вып. 1–4.
14. *Жижин Г.Н., Маврин Б.И., Шабанов В.Ф.* Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984.
15. *Вебер А.* Вращательные спектры КР высокого разрешения в газах // *Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях* / Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982. С. 112.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

16. Kolesov B.A., Geiger C.A. Raman spectra of silicate garnets // *Phys. Chem. Miner.* 1998. V. 25. P. 142–151.
17. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 14095–14107.
18. Kolesov B.A., Geiger C.A. A Raman spectroscopic study of Fe–Mg olivines // *Phys. Chem. Miner.* 2004. V. 31. P. 142–154.
19. Kolesov B.A., Vasilieva I.G. Raman spectra of the rare earth disulfides // *Mater. Res. Bull.* 1992. V. 27. P. 775–781.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Kolesov B.A., Geiger C.A. Low-temperature single-crystal Raman spectrum of pyrope // *Phys. Chem. Miner.* 2000. V. 27. P. 645–649.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В. и др. 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.
29. Kolesov B. Vibrational states of H_2O in beryl: physical aspects // *Phys. Chem. Miner.* 2008. V. 35. P. 271–278.
30. Trost J., Eltschka C., Friedrich H. Quantization in molecular potentials // *J. Phys. B.* 1998. V. 31. P. 361–374.
31. 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.
32. Колесов Б.А. Спектры КР одиночных молекул H_2O , изолированных в полостях кристаллов // *ЖСХ.* 2006. Т. 47. С. 27–40.

33. *Novak A.* Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data // *Structure and bonding*. 1974. V. 18. P. 177–216.
34. *Ландсберг Г.С., Барышанская Ф.С.* Комбинационное рассеяние света в кристаллических гидроокисях и водородная связь // *Изв. АН СССР. Серия физическая*. 1946. Т. 10. С. 509–522.
35. *Wang Z., Pakoulev A., Pang Y., Dlott D.* Vibrational substructure in the OH stretching transition of water and HOD // *J. Phys. Chem.* 2004. A108. P. 9054–9063.
36. *Stenger J., Madsen D., Hamm P. et al.* Ultrafast vibrational dephasing of liquid water // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. P. 27401(1–4).
37. *Соколов Н.Д.* Динамика водородной связи // *Водородная связь* / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КОНЕЧНЫХ ГРУПП
32 КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАССОВ**

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

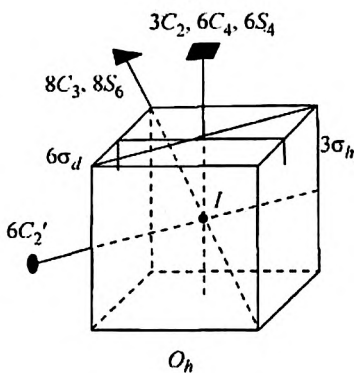
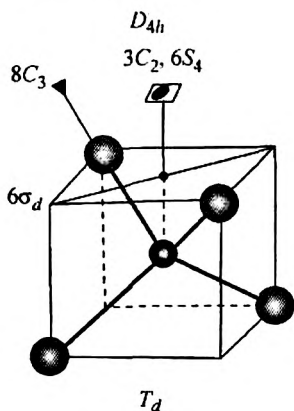
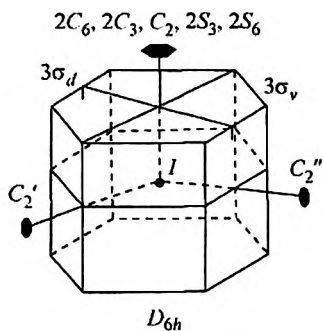
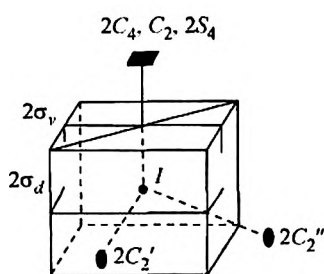
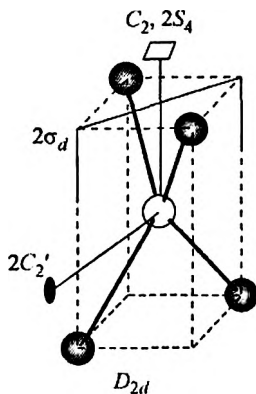
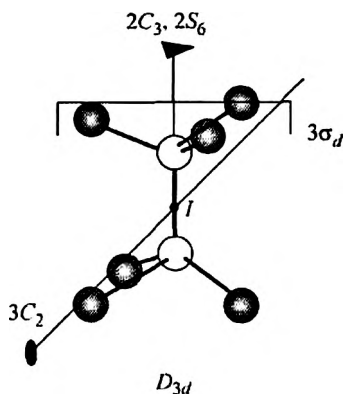
Гексагональная система

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, I	C_2, C_3, I	S_4, C_3, C_2, C_3, I	C_4, C_3, C_2, C_3, I	C_4, C_3, I

Элементы симметрии точечных групп



ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ

1. Характеры неприводимых представлений 32 конечных кристаллографических групп

Обозначения элементов симметрии приведены в приложении I. Для обозначения представлений использованы 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, а u -типа – отрицательный.

Триклинная система

C_1	E
A	1
T, R	

C_1	E	I
A_g	1	1
A_u	1	-1
R		
T		

Моноклиническая система

$C_{1h} \equiv C_s$	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1
$T_x, T_y; R_z$		
$T_z; R_x, R_y$		

C_2	E	C_2
A	1	1
B	1	-1
$T_x, T_y; R_z$		
$T_z; R_x, R_y$		

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_y	σ_x	
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

$D_2=V$	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	
A_1	1	1	1	1	
B_1	1	1	-1	-1	T_z, R_z
B_2	1	-1	1	-1	T_y, R_y
B_3	1	-1	-1	1	T_x, R_x

$D_{2h}=V_h$	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	I	σ_z	σ_y	σ_x	
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_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
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_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x

Тригональная система ($\epsilon = e^{2\pi i/3}$)

C_3	E	C_3	C_3^2	
A	1	1	1	T_z, R_z
$E \begin{cases} E(1) \\ E(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{cases}$			$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$

$C_{3i}=S_6$	E	C_3	C_3^2	I	S_6^5	S_6	
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z
E_g	$E_g(1)$	1	ε	ε^*	1	ε	(R_x, R_y)
	$E_g(2)$	1	ε^*	ε	1	ε^*	
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	T_z
E_u	$E_u(1)$	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	(T_x, T_y)
	$E_u(2)$	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	

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	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	$T_z; R_z$
E	2	-1	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R_x, R_y)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	T_z
E_u	2	-1	0	-2	1	0	(T_x, T_y)

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	$E(1)$	1	i	-1	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$
	$E(2)$	1	- i	-1	

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3	
A	1	1	1	1	R_z
B	1	-1	1	-1	T_z
E	$E(1)$	1	i	-1	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$
	$E(2)$	1	- i	-1	

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	
$E_g \left\{ \begin{array}{l} E_g(1) \\ E_g(2) \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{l} i \\ -i \end{array}$	$\begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array}$	$\begin{array}{l} -i \\ i \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{l} i \\ -i \end{array}$	$\begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array}$	$\begin{array}{l} -i \\ i \end{array}$	(R_x, R_y)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	T_z
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
$E_u \left\{ \begin{array}{l} E_u(1) \\ E_u(2) \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{l} i \\ -i \end{array}$	$\begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array}$	$\begin{array}{l} -i \\ i \end{array}$	$\begin{array}{l} -1 \\ -1 \end{array}$	$\begin{array}{l} -i \\ i \end{array}$	$\begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{l} i \\ -i \end{array}$	(T_x, T_y)

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	T_z
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$

$D_{2d}=V_d=S_{4v}$	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	1	T_z
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$

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	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
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_x, R_y)
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_x, T_y)

Гексагональная система ($\epsilon = e^{2\pi i/3}$, $\omega = e^{2\pi i/6}$)

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	
$E_1 \begin{cases} E_1(1) \\ E_1(2) \end{cases}$	1	ω	$-\omega^*$	-1	$-\omega$	ω^*	$T_x, T_y; R_x, R_y$
$E_2 \begin{cases} E_2(1) \\ E_2(2) \end{cases}$	1	$-\omega$	$-\omega$	1	$-\omega^*$	$-\omega$	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^2	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z
$E' \begin{cases} E'(1) \\ E'(2) \end{cases}$	1	ϵ	ϵ^*	1	ϵ	ϵ^*	T_x, T_y
A''	1	1	1	-1	-1	-1	T_z
$E'' \begin{cases} E''(1) \\ E''(2) \end{cases}$	1	ϵ	ϵ^*	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$	R_x, R_y

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	I	S_3^2	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	
$E_{1g} \begin{cases} E_{1g}(1) \\ E_{1g}(2) \end{cases}$	1	ω	$-\omega^*$	-1	$-\omega$	ω^*	1	ω	$-\omega^*$	-1	$-\omega$	ω^*	R_x, R_y
$E_{2g} \begin{cases} E_{2g}(1) \\ E_{2g}(2) \end{cases}$	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	
$E_{1u} \begin{cases} E_{1u}(1) \\ E_{1u}(2) \end{cases}$	1	ω	$-\omega^*$	-1	$-\omega$	ω^*	-1	$-\omega$	ω^*	1	ω	$-\omega^*$	T_x, T_y
$E_{2u} \begin{cases} E_{2u}(1) \\ E_{2u}(2) \end{cases}$	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	
A_2	1	1	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$T_x, T_y; R_x, R_y$
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
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_2	1	-1	1	-1	-1	1	
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$T_x, T_y; R_x, R_y$
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	
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	T_x, T_y
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	T_z
E''	2	-1	0	-2	1	0	R_x, R_y

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	
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z
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	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	R_x, R_y
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	
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z
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	
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	T_x, T_y
B_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0	

Кубическая система ($\epsilon = e^{2\pi i/3}$)

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$
A_g	1	1	1	1
E	$E(1)$	1	ϵ	ϵ^*
	$E(2)$	1	ϵ^*	ϵ
F	3	0	0	-1

T, R

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
E_g	$E_g(1)$	1	ϵ	ϵ^*	1	1	ϵ	ϵ^*
	$E_g(2)$	1	ϵ^*	ϵ	1	1	ϵ^*	ϵ
F_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
E_u	$E_u(1)$	1	ϵ	ϵ^*	1	-1	$-\epsilon$	$-\epsilon^*$
	$E_u(2)$	1	ϵ^*	ϵ	1	-1	$-\epsilon^*$	$-\epsilon$
F_u	3	0	0	-1	-3	0	0	1

R

T

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
F_2	3	0	-1	-1	1

R

T

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$
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
F_2	3	0	-1	-1	1

T, R

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

R

T

**2. Характеры неприводимых представлений
конечных молекулярных групп с главной осью вращения
5-го порядка ($\epsilon = e^{2\pi i/5}$)**

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	
A	1	1	1	1	1	T_z, R_z
$E_1 \begin{cases} E_1(1) \\ E_1(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^*$ \end{cases}	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$
$E_2 \begin{cases} E_2(1) \\ E_2(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	

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
$E'_1 \begin{cases} E'_1(1) \\ E'_1(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	(T_x, T_y)
$E'_2 \begin{cases} E'_2(1) \\ E'_2(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	T_z
$E''_1 \begin{cases} E''_1(1) \\ E''_1(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$\begin{cases} -1 \\ -1 \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon^2 \\ -\epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon^{2*} \\ -\epsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{cases}$	(R_x, R_y)
$E''_2 \begin{cases} E''_2(1) \\ E''_2(2) \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^* \\ \epsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon \\ \epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} -1 \\ -1 \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon^2 \\ -\epsilon^{2*} \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} -\epsilon^{2*} \\ -\epsilon^2 \end{cases}$	

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	T_z, 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	

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	5σ	
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_{sh}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	
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_x, T_y
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_{sd}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	1	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$	
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_y
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_x, T_y
E_{2u}	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	
A	1	1	1	1	1	
F_1	3	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0	-1	T_z, 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	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	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 $D_{\infty h}$ 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	$2C_{\infty}^{\varphi}$	∞C	
$A_1 (\Sigma^+)$	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	∞C_2	$\infty \sigma_v$	$2S_{\infty}^{\varphi}$	$I \equiv S_2$	
$A_{1g} (\Sigma_g^+)$	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	
...	

ПРАВИЛА ОТБОРА ДЛЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
И ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Система	Класс		Тензор КР				Дип. момент	
			$\begin{vmatrix} a & d & \\ d & b & \\ & & c \end{vmatrix}$		$\begin{vmatrix} & & e \\ & & f \\ e & f & \end{vmatrix}$		$M_x \quad M_y \quad M_z$	
Моноклинная								
	$z \parallel C_2$	2	C_2	A, z		B, x, y	$B \quad A$	
	$z \perp \sigma_h$	m	C_{1h}	A', x, y		A'', z	$A' \quad A''$	
	$z \parallel C_2$	2/m	C_{2h}	A_g		B_g	$B_u \quad A_u$	
Ромбическая (орторомбическая)			$\begin{vmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & d & \\ d & & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & & e \\ & & f \\ e & & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & & \\ & & f \\ & & \end{vmatrix}$		
$x, y, z \parallel C_2^x, C_2^y, C_2^z$	222	D_2	A	B_1, z	B_2, y	B_3, x	$B_3 \quad B_2 \quad B_1$	
	$z \parallel C_2^z, x \parallel \sigma_y$	mm2	C_{2v}	A_1, z	A_2	B_1, x	B_2, y	$B_1 \quad B_2 \quad A_1$
	$z \parallel C_2^z, x \parallel \sigma_y$	mmm	D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	$B_{3u} \quad B_{2u} \quad B_{1u}$
Ромбоэдрическая (тригональная)			$\begin{vmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & \end{vmatrix}$			
$z \parallel C_3$	3	C_3	A, z	E, x	E, y		$E \quad A$	
	$\bar{3}$	C_{3v}	A_g	$E_g, 1$	$E_g, 2$		$E_u \quad A_u$	
$z \parallel C_3, x \parallel C_2$			\downarrow	$\begin{vmatrix} c & & \\ & -c & d \\ & d & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & -c & -d \\ -c & & \\ -d & & \end{vmatrix}$			
	32	D_3	A_1	E, x	E, y		$E \quad A_2$	
	$\bar{3}m$	D_{3d}	A_{1g}	$E_g, 1$	$E_g, 2$		$E_u \quad A_{2u}$	
			\downarrow	$\begin{vmatrix} c & & d \\ & -c & \\ d & & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & -c & \\ -c & & d \\ & d & \end{vmatrix}$			
$z \parallel C_3, x \parallel \sigma_v$	3m	C_{3v}	A_1, z	E, x	E, y		$E \quad A_1$	
Тетрагональная			$\begin{vmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} c & d \\ d & -c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & & e \\ & & f \\ e & f & \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} & & -f \\ & & e \\ -f & e & \end{vmatrix}$		
	$z \parallel C_4$	4	C_4	A, z	B	E, x	E, y	$E \quad A$
		4/m	C_{4h}	A_g	B_g	$E_g, 1$	$E_g, 2$	$E_u \quad A_u$
			\downarrow	\downarrow	\downarrow	$\begin{vmatrix} & & f \\ & & -e \\ f & -e & \end{vmatrix}$		
$z \parallel S_4$	$\bar{4}$	S_4	A	B, z	E, x	E, y	$E \quad B$	

$z \parallel C_4, x \parallel \sigma_v$	4mm	C_{4v}	\downarrow	$\begin{vmatrix} c & \cdot \\ \cdot & -c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ e & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & e \end{vmatrix}$	E	A_1
$z \parallel C_4, x \parallel C_2'$	422 4/mmm	D_4 D_{4h}	\downarrow	\downarrow	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ e & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & -e \end{vmatrix}$	E	A_2
$z \parallel S_4, x \parallel C_2'$	$\bar{4}2m$	D_{2d}	\downarrow	\downarrow	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ e & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & -e \end{vmatrix}$	E_u	A_{2u}
Гексагональная			\downarrow	\downarrow	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ e & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & -e \end{vmatrix}$	E	B_2
$z \parallel C_6$	6	C_6	\downarrow	$\begin{vmatrix} a & \cdot \\ \cdot & b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & c \\ c & d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -d \\ -d & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e & f \\ f & -e \end{vmatrix}$	E_1	A
$z \parallel C_3$	$\bar{6}$	C_{3h}	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & c \\ c & d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -d \\ -d & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e & f \\ f & -e \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{vmatrix}$	E'	A''
$z \parallel C_6$	6/m	C_{6h}	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & c \\ c & d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -d \\ -d & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e & f \\ f & -e \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{vmatrix}$	E_{1u}	A_u
$z \parallel C_6, x \parallel C_2'$	622	D_6	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & c \\ c & d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -d \\ -d & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e & f \\ f & -e \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{vmatrix}$	E_1	A_2
$z \parallel C_6, x \parallel C_2$	6/mmm	D_{6h}	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & c \\ c & d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -d \\ -d & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e & f \\ f & -e \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{vmatrix}$	E_{1u}	A_{2u}
$z \parallel C_3, x \parallel C_2$	$\bar{6}m2$	D_{3h}	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & c \\ c & d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -d \\ -d & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e & f \\ f & -e \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{vmatrix}$	E'	A_2''
$z \parallel C_6, x \parallel \sigma_v$	6mm	C_{6v}	\downarrow	$\begin{vmatrix} \cdot & c \\ c & d \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & -d \\ -d & c \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} e & f \\ f & -e \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} f & -e \\ -e & -f \end{vmatrix}$	E_1	A_1
Кубическая			\downarrow	$\begin{vmatrix} a & \cdot \\ \cdot & a \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} b & \cdot \\ \cdot & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & -\sqrt{3}b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	M
$x, y, z \parallel C_2^x, C_2^y, C_2^z$	23 m3	T T_h	\downarrow	$\begin{vmatrix} a & \cdot \\ \cdot & a \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} b & \cdot \\ \cdot & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & -\sqrt{3}b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	F
$x, y, z \parallel$ осям C_4	432	O	\downarrow	$\begin{vmatrix} a & \cdot \\ \cdot & a \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} b & \cdot \\ \cdot & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & -\sqrt{3}b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	F_u
$x, y, z \parallel$ осям S_4	$\bar{4}3m$	T_d	\downarrow	$\begin{vmatrix} a & \cdot \\ \cdot & a \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} b & \cdot \\ \cdot & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & -\sqrt{3}b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	F_1
$x, y, z \parallel$ осям C_4	m3m	O_h	\downarrow	$\begin{vmatrix} a & \cdot \\ \cdot & a \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} b & \cdot \\ \cdot & -2b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -\sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & -\sqrt{3}b \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \cdot & d \\ d & \cdot \end{vmatrix}$	F_2

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 .

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ТАБЛИЦЫ

Моноклинная система

C_{2h}	C_2	C_s	C_1
A_g	A	A'	A_z
B_g	B	A''	A_z
A_u	A	A''	A_u
B_u	B	A'	A_u

Ромбическая система

C_{2v}	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$				
		C_s	C_s	D_2	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A_1	A	A'	A'	A	A	A	A
A_2	A	A''	A''	B_1	A	B	B
B_1	B	A'	A''	B_2	B	A	B
B_2	B	A''	A'	B_3	B	B	A

D_{2h}	D_2	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
		C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	C_{2h}	C_{2h}	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}	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
	C_2	C_2	C_2	C_s	C_s	C_s
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_2	D_3	C_3	C_2
A_1	A	A'	A_1	A	A
A_2	A	A''	A_2	A	B
E	$E(1) \ E(2)$	$A' + A''$	E	$E(1) + E(2)$	$A + B$

S_6	C_3	C_2
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_{3v}	S_6	C_3	C_{2h}	C_2	C_s	C_i
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	S_4	C_2	C_{4h}	S_4	C_4	C_{2h}	C_2	C_s	C_i
A	A	A	A	A_g	A	A	A_g	A	A'	A_g
B	A	B	A	B_g	B	B	A_g	A	A'	A_g
$E(1)$	B	$E(1)$	B	$E_g(1)$	$E(1)$	$E(1)$	B_g	B	A''	A_g
$E(2)$	B	$E(2)$	B	$E_g(2)$	$E(2)$	$E(2)$	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

C_{4v}	C_4	σ_v C_{2v}	σ_d C_{2v}	C_2	σ_v C_s	σ_d C_s
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	$C_2 \rightarrow C_2(z)$		C_2	C'_2	C_4
		D_2	C_{2v}	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_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	$E(1)+E(2)$	$2B$	$A+B$	$A+B$

D_{4h}	$C_2 \rightarrow C'_2$				S_4	C_4
	D_{2d}	D_{2d}	C_{4v}	D_4		
A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_1	A_g	A
A_{2g}	A_2	A_2	A_2	A_2	A_g	A
B_{1g}	B_1	B_2	B_1	B_1	B_g	B
B_{2g}	B_2	B_1	B_2	B_2	B_g	B
E_g	E	E	E	E	$E_g(1)+E_g(2)$	$E(1)+E(2)$
A_{1u}	B_1	B_1	A_2	A_1	A_u	A
A_{2u}	B_2	B_2	A_1	A_2	A_u	A
B_{1u}	A_1	A_2	B_2	B_1	B_u	B
B_{2u}	A_2	A_1	B_1	B_2	B_u	B
E_u	E	E	E	E	$E_u(1)+E_u(2)$	$E(1)+E(2)$

D_{4h}	C'_2	C'_2	C'_2	C'_2	C_2, σ_v	C_2, σ_d	C'_2	C'_2
	D_{2h}	D_{2h}	D_2	D_2	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	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^v C_{2h}	C_2^w C_{2h}	C_2 C_2	C_2' C_2	C_2'' C_2	σ_h C_s	σ_v C_s	σ_d C_2	C_i
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	C_{3h}	C_3	C_2
A	A	A	A'	A	A'
B	A	B	E'	$E(1) + E(2)$	$2A'$
$E_1(1)$	$E(1)$	B	A''	A	A''
$E_1(2)$	$E(2)$	B	E''	$E(1) + E(2)$	$2A''$
$E_2(1)$	$E(1)$	A			
$E_2(2)$	$E(2)$	A			

C_{6h}	C_{3h}	C_6	C_{3i}	C_3	C_{2h}	C_2	C_s	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	$\sigma_v \rightarrow \sigma(zx)$ C_{2v}	C_2	σ_v C_2	σ_d C_2
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	$\sigma_h \rightarrow \sigma_v(yz)$ C_{2v}	C_2	σ_h C_2	σ_v C_2
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_1''	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}	A_u
A_{2u}	A_2	A_2''	A_2''	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_{3v}	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_{6h}	C_3	D_2	C_2 C_{2v}	C'_2 C_{2v}	C''_2 C_{2v}	C_2 C_{2h}	C'_2 C_{2h}	C''_2 C_{2h}
A_{1g}	A	A	A_1	A_1	A_1	A_g	A_g	A_g
A_{2g}	A	B_1	A_2	B_1	B_1	A_g	B_g	B_g
B_{1g}	A	B_2	B_1	A_2	B_2	B_g	A_g	B_g
B_{2g}	A	B_3	B_2	B_2	A_2	B_g	B_g	A_g
E_{1g}	$E(1)+E(2)$	B_2+B_3	B_1+B_2	A_2+B_2	A_2+B_2	$2B_g$	A_g+B_g	A_g+B_g
E_{2g}	$E(1)+E(2)$	$A+B_1$	A_1+A_2	A_1+B_1	A_1+B_1	$2A_g$	A_g+B_g	A_g+B_g
A_{1u}	A	A	A_2	A_2	A_2	A_u	A_u	A_u
A_{2u}	A	B_1	A_1	B_2	B_2	A_u	B_u	B_u
B_{1u}	A	B_2	B_2	A_1	B_1	B_u	A_u	B_u
B_{2u}	A	B_3	B_1	B_1	A_1	B_u	B_u	A_u
E_{1u}	$E(1)+E(2)$	B_2+B_3	B_1+B_2	A_1+B_1	A_1+B_1	$2B_u$	A_u+B_u	A_u+B_u
E_{2u}	$E(1)+E(2)$	$A+B_1$	A_1+A_2	A_2+B_2	A_2+B_2	$2A_u$	A_u+B_u	A_u+B_u

D_{6h}	C_2 C_2	C'_2 C_2	C''_2 C_2	σ_h C_s	σ_d C_s	σ_v C_s	C_i
A_{1g}	A	A	A	A'	A'	A'	A_g
A_{2g}	A	B	B	A'	A''	A''	A_g
B_{1g}	B	A	B	A''	A'	A''	A_g
B_{2g}	B	B	A	A''	A''	A'	A_g
E_{1g}	$2B$	$A+B$	$A+B$	$2A''$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_g$
E_{2g}	$2A$	$A+B$	$A+B$	$2A'$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_g$
A_{1u}	A	A	A	A''	A''	A''	A_u
A_{2u}	A	B	B	A''	A'	A'	A_u
B_{1u}	B	A	B	A'	A''	A'	A_u
B_{2u}	B	B	A	A'	A'	A''	A_u
E_{1u}	$2B$	$A+B$	$A+B$	$2A'$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_u$
E_{2u}	$2A$	$A+B$	$A+B$	$2A''$	$A'+A''$	$A'+A''$	$2A_u$

Кубическая система

T	C_3	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_{3i}	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_s	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_s
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	$3C_2$	$C_2, 2C'_2$	C_2	C'_2
O	D_2	D_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	$B_1+B_2+B_3$	$A+B_2+B_3$	$A+2B$	$2A+B$

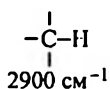
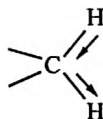
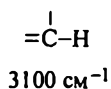
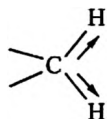
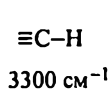
O_h	O	T_d	T_h	D_{4h}	D_{3d}
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A_{1g}	A_{1g}
A_{2g}	A_2	A_2	A_g	B_{1g}	A_{2g}
E_g	E	E	$E_g(1)+E_g(2)$	$A_{1g}+B_{1g}$	E_g
F_{1g}	F_1	F_1	F_g	$A_{2g}+E_g$	$A_{2g}+E_g$
F_{2g}	F_2	F_2	F_g	$B_{2g}+E_g$	$A_{1g}+E_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_u	A_{1u}	A_{1u}
A_{2u}	A_2	A_1	A_u	B_{1u}	A_{2u}
E_u	E	E	$E_u(1)+E_u(2)$	$A_{1u}+B_{1u}$	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	$B_{2u}+E_u$	$A_{1u}+E_u$

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ

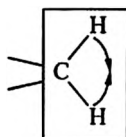
Частоты колебаний двух-четырёхатомных молекул
в газовой фазе (за исключением Cl_2)

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 (<i>жидкость</i>)
O_2	1555
CO	2140
NO	1877
N_2	2330
CO_2	667 (ν_2) 1286, 1388 (ферми-компоненты $2\nu_2$ и ν_1) 1349 (ν_3)
CS_2	655 (ν_1)
H_2S	2611 (ν_1)
NH_3	3336 (ν_1)
CH_4	2914 (ν_1)
SiH_4	2180 (ν_1)

Частоты валентных и деформационных колебаний C—H и CH₂ групп

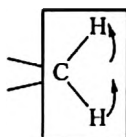


Симметричное,
2853 см⁻¹

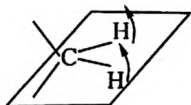


Плоскостное ножничное
(Scissoring), 1450 см⁻¹

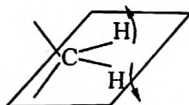
Антисимметричное,
2926 см⁻¹



Плоскостное маятниковое
(Roking), 720 см⁻¹



Внеплоскостное веерное
(Wagging), 1350 см⁻¹



Внеплоскостное крутильное
(Twisting), 1250 см⁻¹

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 ₃ O 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	n-алканы
830–930	симметричное COC валентное	алифатические эфиры
990–1010	дыхательное трехчленного цикла	метазамененные 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	n-алканы
1188–1196	симметричное CO ₂ валентное	алкил сульфаты
1205	C ₆ H ₅ –C колебание	алкил бензолы
1200–1230	колебание кольца	паразамещенные бензолы
1251–1270	CH деформационное плоскостное	cis-диалкил этилены
1295–1305	CH ₂ крутильное	n-алканы
1175–1310	CH ₂ крутильное и маятниковое	n-алканы
1290–1314	CH деформационное плоскостное	trans-диалкил этилены
1330–1350	CH деформационное	изопропильная группа
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	алифатическис кетоны
1720–1740	C=O валентное	алифатические альдегиды
2100–2160	C≡C валентное	алкил ацетилены

1	2	3
2232–2251	$C\equiv N$ валентное	алифатические нитрилы
2231–2301	$C\equiv C$ валентное	диалкил ацетилены
2560–2590	SH валентное	тиолы
2849–2861	CH_2 симметричное валентное	<i>n</i> -алканы
2883–2884	CH_3 симметричное валентное	<i>n</i> -алканы
2912–2929	CH_2 антисимметричное валентное	<i>n</i> -алканы
2965–2969	CH_3 антисимметричное валентное	<i>n</i> -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: Academic Press, 1991.

Характеристические частоты колебаний распространенных связей

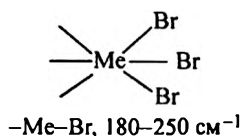
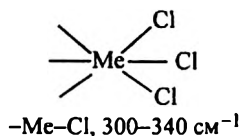
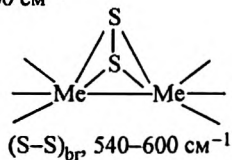
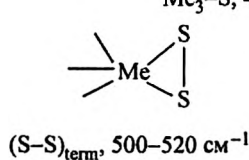
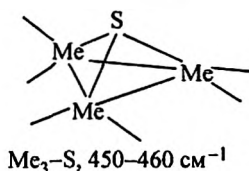
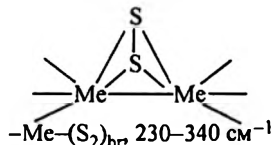
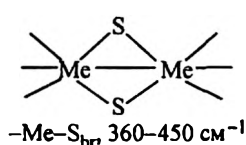
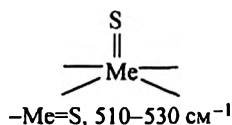
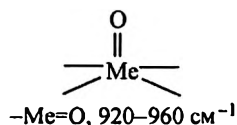
Связь	Частота, cm^{-1}
$C=C$, $C=N$	1600–1700
$C\equiv C$	2150
$-S-H$	2570
$-NH_2$	3300 (симметричная) 3400 (асимметричная)
$-NO_2$	1350 (симметричная) 1550 (асимметричная)
$-CH_3$	2872 (симметричная) 2962 (асимметричная)
$Si-H$	2200 (валентная) 800–950 (деформационная)
$=C=O$	1700
$-C\equiv N$	2100
$\equiv C-F$	1000–1400
$\equiv C-Cl$	540–785
$\equiv C-Br$	510–650
$\equiv C-I$	485–600
$-Me-O-$ (Me–металл)	450–600, мостиковый кислород в оксидах

Частоты колебаний изотопов аналогов молекул H₂O (газ), см⁻¹

	n_1	n_2	n_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.

Колебания связей Ме-халькоген, Ме-галоген и S–S в металло-кластерных соединениях (Ме–Мо, W, Re), см⁻¹



Fedin V.P., Kolesov B.A., Mironov Yu.V., Fedorov V.E. // Polyhedron. 1989, V. 8. P. 2419–2423.

Fedin V.P., Sokolov M.N., Mironov Yu.V., Kolesov B.A., Tkachev S.V., Fedorov V.E. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 167. P. 39–45.

Fedin V.P., Mironov Yu. V., Sokolov M. N., Kolesov B.A., Fedorov V. E., Yufit D. S., Struchkov Yu. T. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 174. P. 275–282.

Fedin V.P., Sokolov M.N., Geras'ko O.A., Kolesov B.A., Fedorov V.E., Mironov A.V., Yufit D.S., Slovohotov Yu.L., Struchkov Yu.T. // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 175. P. 217–229.

Fedin V.P., Kolesov B.A., Mironov Yu.V., Geras'ko O.A., Fedorov V.E. // Polyhedron 1991. V. 10. P. 997–1005.

Частоты колебаний монокристаллов полупроводниковых кристаллов, см⁻¹

C, алмаз кубический	1332
C, алмаз гексагональный (лонсдэйлит)	1324*
Si	521
Ge	301

*Smith D.C., Godard G. Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

Частоты оптических фононов диатомных полупроводниковых кристаллов со структурой типа цинковой обманки (T_d^2)

	TO, см ⁻¹	LO, см ⁻¹
SiC ¹	783–796	829
ZnS ²	274	349
ZnSe ²	206	252
ZnTe	179	206
CdTe ²	140	171
BN ³	1055	1285
BP ²	829	829
AlP ²	440	501
AlSb ²	319	340
GaN ⁴	562	748
GaP	367	403
GaAs	269	292
GaSb		229
InP	307	343
InAs	215	234
InSb ⁵	185	197

¹Karch K., Pavone P., Windl W., Schutt O., Strauch D. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50, N 23. P. 17054–17063; Nakashima S., Tahara K. // Phys. Rev. B 40. 1989. N 9. P. 6339–6433; Feldman D.W., Parker, J.H., Choyke W.J., Patrick L. // Phys. Rev. 1968. V. 173, N 3. P. 787; Olego D., Cardona M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25, N 2. P. 1151–1160.

²Уилкинсон Г.Р. Спектры комбинационного рассеяния ионных, ковалентных и металлических кристаллов // Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А. Андерсона. М.: Мир, 1977. 586 с.

³Shimada K., Sota T., Suzuki K. // Phys. Rev. 1999. V. 84, N 9. P. 4951–4958.

⁴Zi J., Wan X., Wei G., Zhang K., Xie X. // J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 6323–6328.

⁵Price D.L., Rowe J.M., Nickov R.M. // Phys. Rev. B3. 1971. V. 4 1268–1279.

Частоты оптических фононов диатомных полупроводниковых кристаллов со структурой типа вюрцита (C_{6v}^4)

	A_1		E_1		E_2	
	LO	TO	LO	TO	1	2
BN ¹	1258	1006–1053	1281	1053–1085	476	989
AlN ²	663	514	821	614	303	426
GaN ³	710–735	533	741	558	145	560–579
InN ⁴	586	447	593	476	87	488
BeO ^{5,6}	1085	678	1095	722	684	340
ZnO ⁶	574		583			
ZnS ⁶	352	274	352	274	55	
CdS ⁶	305	234	307	243	43	256

¹Shimada K., Sota T., Suzuki K. // J. Appl. Phys. V. 84, N 9. P. 4951–4958.

²Carlone C., Lakin K.M., Shanks H.R. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 4010.

³Akasaki I., Amano H. // Properties of Group III Nitrides /Ed. J.H. Edgar. EMIS Datareviews Series. 1994. N 11. P. 30–34;

Siegle H., Kaczmarczyk G., Filippidis L., Litvinchuk L., Hoffmann A., Thornsens C. // Phys Rev. B. 1997. V. 55, N 11. P. 7000–7004; Zi J., Wan X., Wei G., Zhang K., Xie X. // J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 6323–6328.

⁴Davydov V.Yu., Emtsev V.V., Goncharuk A.N., Smirnov A.N., Petrikov V.D., Mamutin V.V., Vekshin V.A., Ivanov S.V., Smirnov M.B., Inushima T. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P.3297–3299.

⁵Loh E. // Phys. Rev. 1968. V. 166, P. 673.

⁶Arguello C.A., Rousseau D.L., Porto S.P.S. // Phys. Rev. 1968. V. 181. P. 1351.

Колебания кристаллов минералов

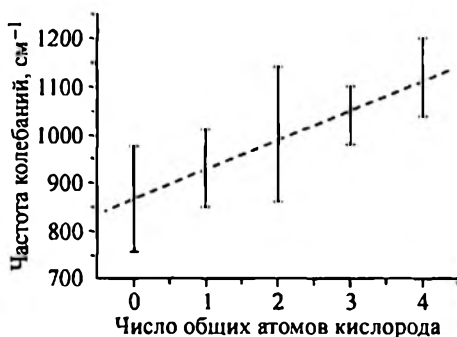
Весь спектр колебаний силикатов ($50\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) может быть условно разделен на следующие области:

- $50\text{--}300\text{ см}^{-1}$ — 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 .

Характеристические частоты колебаний молекулярных фрагментов в кристаллах минералов, см^{-1}

$[\text{CO}_3]^{2-}$	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, $\text{Ca}_5(\text{Fe}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$)

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 силикаты.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. РАМАНОВСКОЕ (КОМБИНАЦИОННОЕ) РАССЕЯНИЕ СВЕТА. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КРАТКОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ	7
1.1. Упругое и неупругое рассеяние света	—
1.2. Элементарная теория рассеяния на колебаниях	9
1.3. Полуклассический и квантово-механический подходы	12
Глава 2. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ	18
2.1. Гармонический осциллятор в классической механике	—
2.2. Амплитуда колебаний	19
2.3. Квантово-механический гармонический осциллятор	20
2.4. Вращательные состояния двухатомных молекул	22
2.5. Колебания многоатомных молекул. Вековое уравнение ...	24
Глава 3. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛОВ	29
3.1. Типы фононов в кристаллах	—
3.2. Дисперсия фононов	30
3.3. Зоны Бриллюэна	32
3.4. Плотность фононных состояний	33
3.5. Правила отбора по волновому вектору	—
3.6. Эффекты взаимодействия в полярных кристаллах	34
Глава 4. СИММЕТРИЯ КОЛЕБАНИЙ	37
4.1. Симметрия колебаний молекул, координаты симметрии и эквивалентные координаты	—
4.2. Матрицы преобразования колебательных координат	40
4.3. Вырожденные и невырожденные колебания	41
4.4. Группы симметрии молекул и кристаллов	43
4.5. Неприводимые представления	44
4.6. Симметрия колебаний кристаллов	49
Глава 5. АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ ПО СИММЕТРИИ	52
5.1. Анализ колебаний молекул	—
5.2. Анализ колебаний кристаллов	55
5.3. Число колебаний	68
Глава 6. РАМАН-ТЕНЗОР И ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ	70
6.1. Физические причины возникновения правил отбора	—

6.2. Тензор поляризуемости и раман-тензор	71
6.3. Преобразование раман-тензора	74
6.4. Правила отбора для процессов второго порядка	78
Глава 7. ТЕХНИКА РАМАН-СПЕКТРОСКОПИИ	82
7.1. Блок-схема раман-спектрометра	—
7.2. Типы спектральных устройств для раман-спектроскопии ..	83
7.3. Поляризационные измерения	85
7.4. «Утечка» поляризации	87
7.5. Физические и технические особенности ИК- и раман-спектроскопии	—
7.6. Физические разновидности рамановского рассеяния	89
Глава 8. ЧАСТОТА, ИНТЕНСИВНОСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ШИРИНА ЛИНИЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ	91
8.1. Частота колебаний	—
8.2. Интенсивность линий в спектрах КР	97
8.3. Поляризация линий в спектрах КР	104
8.4. Ширина спектральной линии	107
8.5. Анггармонизм колебаний	110
Глава 9. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СТЕКЛАХ И НАНОЧАСТИЦАХ	113
9.1. Фононный спектр в дефектных кристаллах. «Складывание» зон	—
9.2. Бозонный пик	114
9.3. Локализация фононов в наночастицах	115
9.4. Моделирование спектра рассеяния на наночастицах кремния	116
Глава 10. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ H_2O В ПОЛОСТИ БЕРИЛЛА ...	122
10.1. H_2O , тип I	123
10.2. H_2O , тип II	130
Глава 11. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ H_2O В КРИСТАЛЛАХ	133
11.1. Типы водородных связей молекул H_2O в кристаллах	—
11.2. Частота валентных колебаний O—H	135
11.3. Интенсивность полос O—H	139
11.4. Ширина полосы колебаний O—H	140
11.5. Угловая зависимость	145
11.6. Межмолекулярные колебания	147
11.7. Интенсивность деформационных колебаний O—H	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	151
ПРИЛОЖЕНИЯ	155
Приложение I. Структура и элементы симметрии конечных групп 32 кристаллических классов	157
Приложение II. Таблицы характеров	159
Приложение III. Правила отбора для комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения	169
Приложение IV. Корреляционные таблицы	171
Приложение V. Характеристические частоты колебаний	179

Научное издание

Колесов Борис Алексеевич

**РАМАН-СПЕКТРОСКОПИЯ
В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
И МИНЕРАЛОГИИ**

Редактор *Ф.Х. Сагалаева*

Художественный редактор *С.М. Маслакова*

Дизайн обложки *Н.Б. Быковская*

Оператор электронной верстки *Е.Н. Зими́на*

Подписано в печать 25.06.09. Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 12,0. Уч.-изд. л. 14,0.

Тираж 330 экз. Заказ № 198.

630090, Новосибирск, Морской просп., 2

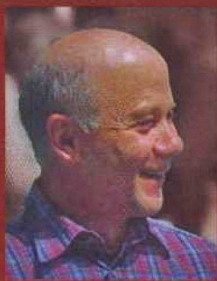
Е-mail: psb@ad-sbras.nsc.ru

Тел.: (383) 330-80-50

Отпечатано в Издательстве СО РАН

Интернет-магазин Издательства СО РАН

<http://www.sibran.ru>



КОЛЕСОВ

Борис Алексеевич

Доктор химических наук,
специалист в области спектроскопии
комбинационного рассеяния света
неорганических соединений,
заведует лабораторией оптических
методов исследования

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

Занимался исследованием структуры
и свойств координационных,
кластерных, клатратных соединений,
полупроводниковых
и сверхпроводниковых кристаллов.

Выполнен цикл работ по изучению состояний
молекул воды в кристаллах минералов:
берилле, гемиморфите, бикитаите, лавсоните и др.

В последнее время основное внимание
уделяет исследованию слабых водородных связей
в молекулярных кристаллах.

Автор и соавтор более 150 публикаций
в международных и отечественных
научных журналах.