

## КОЛЕБАНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ ИЗУЧЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ТЕОРИИ ГРУПП

*М. В. Волькенштейн, Москва*

### Содержание

- § 1. Введение. Нормальные колебания.
- § 2. Колебательные спектры молекул.
- § 3. Основные понятия теории групп.
- § 4. Классификация собственных колебаний молекулы на основе теории групп.
- § 5. Неприводимые представления групп симметрии и их характеры.
- § 6. Вырождение нормальных колебаний.
- § 7. Правила отбора.
- § 8. Некоторые примеры. Ассоциированные молекулы.
- § 9. Область приложимости.
- § 10. Экспериментальный материал.  
Литература.

### § 1. Введение. Нормальные колебания

Теория молекулярных спектров, естественным образом, значительно сложнее теории спектров атомных. Она может по существу считаться законченной только для двухатомных молекул; тут соединенные усилия многочисленных исследователей позволили дать подробную качественную и количественную характеристику спектра в связи со строением молекулы. Правда, что уже и здесь для ряда вопросов приходится ограничиваться приближениями. Для многоатомных молекул задача значительно сложнее, и их теория находится в настоящее время в начальной стадии своего развития. В этом обзоре мы отвлекаемся от электронной и вращательной структуры спектра и ограничиваемся колебаниями молекулы в ее основном, электронно не возбужденном состоянии. Колебания эти находят свое выражение в инфракрасных спектрах и в спектрах Рамана. Теория и тех и других достигала бы своей цели, если бы на основании других физических и химических свойств вещества мы умели бы предсказывать число и численные значения частот спектра, их интенсивность, их поляризационные свойства и т. д. Наибольший интерес представляет, конечно, обратный переход: установление строения молекулы по ее спектру.

Однако уже для двухатомных молекул теоретическое нахождение

свойств единственного колебания наталкивается на большие препятствия. Мы можем трактовать такую молекулу приблизительно как гармонический осциллятор. Тогда она квантуется по соответствующему закону, и значение единственной частоты находится из элементарных соображений. Но предположение об упругом характере связи противоречит способности двухатомной молекулы диссоциировать. Таким образом приходится искать потенциальную функцию, отличную от квадратичной; она получена лишь в известном приближении<sup>1</sup>. Здесь, как и в случае многоатомной молекулы, мы сталкиваемся с необходимостью знания характера связи между атомами. До сих пор квантовая химия не в силах дать нам нужные для этого сведения. Поэтому для многоатомных молекул приходится ограничиваться еще более грубыми приближениями. Обычно, в первом приближении, силы считаются упругими. При этом пользуются одним из трех способов рассмотрения<sup>2</sup>: либо принимают так называемую систему валентных сил, действующих по направлениям валентных штрихов, либо систему центральных сил, действующих между всеми атомами, либо (реже) систему атомных сил—атомы колеблются в потенциальных ямах с сечениями, аналогичными потенциальным кривым для двухатомных молекул, а действие остальных атомов рассматривается как возмущение. Задав тот или иной упрощенный механизм действия сил для простейших молекул, удастся получить наглядные модели колебаний и вычислить значения частот. Нередко результаты находятся в хорошем соответствии с опытом. Здесь будет уместно упомянуть о работах некоторых американских ученых, конструировавших механические модели молекул из металлических шариков, связанных пружинами и изучавших осциллограммы колебаний таких моделей<sup>3</sup>. Получавшиеся при этом спектры колебаний иногда хорошо совпадали с Раман- и инфракрасными спектрами истинных молекул. Однако принципиально невозможно идти дальше по этому пути. Приближенный механизм сил заведомо неверен, сложность расчета быстро возрастает с увеличением числа атомов в молекуле, и по существу расчет возможен лишь для простейших случаев. Достоверность результатов всегда подлежит сомнению.

Другой путь, являющийся с нашей точки зрения более плодотворным, состоит в отказе от нахождения численных значений частот, в отказе от приближенных механических представлений. Такого рода теория исходит исключительно из симметрии молекулы как целого. Она оказывается способной охарактеризовать все те свойства колебаний, которые зависят от симметрии молекулы—правила отбора в спектре Рамана и в инфракрасном спектре, поляризационные отношения в Раман-спектре, степени вырождения нормальных колебаний. Обратное, зная число линий в спектрах и другие только что перечисленные свойства, при помощи такой структурно-симметрической теории удастся дать качественную характеристику строения молекулы, найти симметрию молекулы, что представляет собой несомненное достижение. Настоящий обзор и будет посвящен этой теории.

Колеблющаяся многоатомная молекула в каждое мгновение находится в состоянии весьма сложного колебательного движения. Действительно, колебания отдельных степеней свободы взаимодействуют друг с другом; мы имеем дело с задачей связанных колебаний, простейшим примером которых являются колебания двух маятников, соединенных пружиной. Будем считать силы в первом приближении линейными функциями от смещений частиц из положения равновесия, иными словами, — упругими, подчиняющимися закону Гука. Тогда потенциальная энергия колеблющейся молекулы представится квадратичной функцией от смещений, содержащей помимо квадратов смещений еще и их произведения, соответственно наличию связи между колебаниями отдельных степеней свободы молекулы. Но каждое сложное связанное колебание может быть представлено как результат суперпозиции не действующих друг на друга колебаний, при которых все частицы колеблются в фазе и с одинаковой частотой, — так называемых нормальных колебаний<sup>4,5</sup>. При нормальных колебаниях частицы одновременно проходят через положения равновесия, откуда следует, что отношения ускорений к смещениям у отдельных атомов равны. Такие смещения являются прямолинейными. Общее число  $s$  внутренних степеней свободы для  $N$ -атомной молекулы, если атомы не расположены на одной прямой, равно  $3N - 6$  ( $3N$  минус степени свободы движения молекулы, как целого — 3 вращения и 3 переноса). Таким же будет число нормальных колебаний. Отдельные нормальные колебания ортогональны друг другу: это означает, что формы движения при этих колебаниях таковы, что если один атом при двух нормальных колебаниях колеблется в том же направлении, то другой атом при двух колебаниях колеблется в противоположных направлениях. Работа, производимая силами первого нормального колебания на смещениях второго нормального колебания, равна нулю.

$$\sum_{x, i} m_i x_\lambda^i x_\mu^i = 0 \quad (1, 1)$$

$\lambda, \mu$  — индексы, соответствующие двум нормальным колебаниям,  $i$  — индекс атома,  $m$  — масса,  $x$  — смещение из положения равновесия.

Если обозначить систему смещений

$$x_\lambda^1, y_\lambda^1, z_\lambda^1, x_\lambda^2, y_\lambda^2, z_\lambda^2, \dots, x_\lambda^{3N-6}, y_\lambda^{3N-6}, z_\lambda^{3N-6} \quad (1, 2)$$

посредством  $s^{(\lambda)}$ , где  $\lambda = 1, 2, \dots, 3N - 6$ , то любое смещение частиц при сложном колебательном движении молекулы представится линейной комбинацией.

$$q_1 s^{(1)} + q_2 s^{(2)} + \dots + q_{3N-6} s^{(3N-6)} \quad (1, 3)$$

$q_\lambda$  — нормальные координаты, получаемые из реальных смещений линейным преобразованием, коэффициенты которого определяются схемой [1, 2]. Очевидно, что для отдельного нормального колебания  $\lambda$  представлена только одна нормальная координата  $q_\lambda$ . Совершив такое преобразование, мы уничтожили в выражении потенциальной энергии члены, имеющие вид произведений координат, и привели его на основании соотношений ортогональности [1, 1] к виду

$$U = \frac{\beta_1}{2} q_1^2 + \frac{\beta_2}{2} q_2^2 + \dots + \frac{\beta_{3N-6}}{2} q_{3N-6}^2. \quad (1, 4)$$

Кинетическая энергия представится просто суммой квадратов

$$T = \frac{\dot{q}_1^2}{2} + \frac{\dot{q}_2^2}{2} + \dots + \frac{\dot{q}_{3N-6}^2}{2}. \quad (1, 5)$$

Квантовомеханически это означает представление колебательной функции молекулы в виде произведения функций от отдельных нормальных координат

$$\Psi_{\text{osc}} = \psi(q_1) \psi(q_2) \dots \psi(q_{3N-6}). \quad (1, 6)$$

Собственное значение энергии для отдельного нормального колебания равно

$$E_\lambda = \left( n_\lambda + \frac{1}{2} \right) h\nu_\lambda. \quad (1, 7)$$

Ввиду этого в спектре будут представлены отдельными линиями частоты именно не взаимодействующих нормальных колебаний. Таково свойство всех вообще спектральных приборов, будь то спектрограф для оптических колебаний, волномер для радиоволн, набор резонаторов Гельмгольца для колебаний акустических, что они разлагают сложные колебания в сумму нормальных.

Переносное и вращательное движения молекулы также являются ее нормальными колебаниями с частотой, равной нулю.

Симметрические свойства нормальных колебаний характеризуются законами их преобразования при тех или иных операциях самосо-вмещения в молекуле — вращениях, зеркальных отражениях и вращениях с последующим отражением. В ряде случаев частоты нескольких нормальных колебаний совпадают между собой. Такие колебания называются вырожденными. Как мы увидим, вырождение определяется симметрией молекулы. Зная число и степени вырождения нормальных колебаний, мы сможем сказать, из скольких линий будет состоять спектр. Рассматривая поведение вектора электрического момента и тензора поляризуемости при симметрических операциях, мы сможем сказать, какие из этих колебаний будут активны в инфракрасном и, соответственно, в Раман-спектре. Наконец, поляризационные свойства Раман-линий так же, правда не всегда, определяются симметрическими свойствами нормальных колебаний.

Способ расчета может состоять в решении  $3N$  уравнений аналитической механики для  $3N$  колебаний  $N$ -атомной молекулы (для общности сюда включены вращения и переносы) относительно амплитуд. Уравнения имеют вид

$$\nu^2 m_k a_{k,x} + \sum_{k'=1}^N \sum_{y=x, y, z} A_{kk'xy} a_{k'y} = 0. \quad (1, 8)$$

Здесь  $\nu$  — частота,  $m$  — масса,  $a$  — амплитуда,  $A$  — постоянная. Индексы  $k, k'$  относятся к номеру атома,  $x, y, z$  — координаты в пространстве. Пользуясь упрощениями, вносимыми симметрией, можно ответить на вопрос о числе и кратности частот, о законах трансформации амплитуд для всех допустимых видов симметрии, даже не зная констант  $A_{kk'xy}$ , величины которых определены характером связи. Выражая электрический момент через амплитуды, найдем правила отбора для инфракрасного спектра. Так действовал Брестер<sup>6</sup>, проделавший свои вычисления для всех 32 точечных кристаллических групп симметрии и сумевший дать характеристику инфракрасных спектров кристаллов, полученных по методу остаточных лучей. Плачек<sup>7,8</sup> дополнил работу Брестера расчетами для поляризуемости и создал подробную теорию инфракрасных и, главным образом, Раман-спектров. Однако метод Брестера весьма громоздок и сложен. Наиболее естественным является рассмотрение на основе теории групп, базирующееся на групповых свойствах симметрических операций. Здесь не понадобится знание поведения амплитуд — мы будем исходить только из самых общих свойств симметрии молекулы. Результаты получаются принципиально те же, что и при применении теории Брестера, так как теория групп является лишь переводом теории линейных преобразований на другой, более простой математический язык. Методу применения теории групп к колебаниям многоатомных молекул и будет посвящено дальнейшее изложение.

Прежде чем перейти к теории групп, остановимся вкратце на основных свойствах инфракрасных и, главным образом, Раман-спектров.

## § 2. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Вступая во взаимодействие с материальной средой, свет претерпевает более или менее глубокие изменения. Изменения эти всегда характерны для данной среды и могут касаться частоты, состояния поляризации, амплитуды, фазы, направления распространения — словом, всей совокупности свойств световой волны. Если изменения в инфракрасном поглощении касаются только спектрального состава и интенсивности, то спектр рассеянного света дает нам более подробные сведения о строении частиц среды, так как здесь изменения касаются еще и состояния поляризации, причем законы

этих изменений — поляризационные отношения — тесно связаны со строением вещества.

Колебание системы заряженных частиц, при котором меняется дипольный момент молекулы, связано с испусканием инфракрасных волн длиной от 3 до 20  $\mu$ . Обратное, если такое колебание возбуждено внешней световой волной, то молекула, с одной стороны, поглощает свет в том же интервале длин волн, с другой стороны, рассеивает его, причем наряду со светом, рассеянным без изменения длины волны, определенная часть общей интенсивности приходится еще и на смещенные длины волн — на комбинационное или рамановское рассеяние. Интенсивность света, излучаемого по всем направлениям, пропорциональна четвертой степени частоты и квадрату второй производной электрического момента по времени. Для инфракрасного спектра существенно только изменение электрического момента при колебании — нормальные колебания, не сопровождающиеся таким изменением, запрещены в инфракрасном спектре. Для спектра рассеянного света существенно поведение электронной оболочки при колебаниях молекулы, ее способность деформироваться, ее поляризуемость. Мы можем построить теорию рассеяния на основе принципа соответствия Бора, трактуя излучение классически, но исходя из уравнения Шредингера для рассеивающей среды<sup>8</sup>. При этом строятся матричные элементы электрического момента  $M$  при помощи измененных внешней световой волной собственных функций. Интенсивность смещенной Раман-линии, связанной с переходом из состояния  $n$  в  $k$  состояние, дается выражением

$$J_{nk} = \frac{64\pi^4}{3c^3} (\nu + \nu_{nk})^4 |E_{nk}|^2, \quad (2, 1)$$

где

$$E_{nk} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{(AM_{nr}) M_{rk}}{\nu_{rn} - \nu} + \frac{M_{nr} (AM_{rk})}{\nu_{rk} + \nu} \right\}, \quad (2, 2)$$

вектор  $A$  — амплитуда падающей волны,  $\nu$  — частота ее.

Вычисление матричных элементов электрического момента требует знания  $\psi$ -функций состояния. Однако для многоатомных молекул  $\psi$ -функции неизвестны. Поэтому здесь мы по существу лишены возможности пользоваться формулой [2, 1]. Однако это обстоятельство не должно смущать нас при разборе рассматриваемых проблем. Следуя положениям, высказанным в предыдущем параграфе, мы можем стать на классический путь, отказавшись от знания характера связи между частицами, а следовательно, и от знания  $\psi$ -функций. Если классика неприменима для истолкования атомных спектров и для электронных спектров молекул, связанных с движениями частиц, обладающих малой массой и большими скоростями, — электронов, то, в случае колебаний молекул, мы должны ожидать больших успехов для классической теории. В самом деле, колебание молекулы есть колебание ее ядер, т. е. частиц, обладающих массой, по крайней мере в 1860 раз большей массы электрона,

и движущихся гораздо медленнее последних. Колебания ядер настолько медленны, что мы можем считать электронную конфигурацию в каждое мгновение такой же, как если бы ядра не двигались. Иными словами, „колебания“ электронов настолько быстры, что за время одного колебания ядер электроны успеют очень много раз вернуться в прежнее положение, и мы можем спокойно оперировать со средним состоянием электронной конфигурации.

Предыдущие квантово-механические соображения в равной мере относятся к любой рассеивающей системе. Для колебаний ядер в молекуле мы можем ограничиться упрощенными представлениями. Здесь можно рассматривать Раман-эффект как результат воздействия колебаний ядер на состояние электронной оболочки — периодической деформации этой последней. Внешнее электрическое поле световой волны возбуждает в молекуле некоторый электрический момент:

$$\mathbf{M} = \alpha \mathbf{E}. \quad (2, 3)$$

Причем в общем случае  $\mathbf{M}$  не параллелен  $\mathbf{E}$ , так как поляризуемость  $\alpha$  представляет собой тензор, который можно изобразить в виде эллипсоида. Тензор этот должен быть симметрическим (эрмитовым в случае наличия комплексных элементов — поглощения света), что вытекает из требования соблюдения закона сохранения энергии\*.

Поляризуемость  $\alpha$  характеризует электронную оболочку молекулы. Но колебания ядер периодически ее деформируют. Поэтому  $\alpha$  будет некоторой функцией нормальных координат. Разложение ее в ряд по нормальным координатам  $q_\lambda$  дает:

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \sum_{\lambda=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_\lambda} \right)_0 q_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_\lambda \partial q_\mu} \right) q_\lambda q_\mu + \dots \quad (2, 10)$$

\* Выражение (2,3) можно написать так:

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z, \\ M_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z, \\ M_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z. \end{aligned} \right\} \quad (2, 4)$$

$x$ ,  $y$  и  $z$  — координаты в молекуле.

Вычислим работу, которая получается при действии силы  $E_x$ , возрастающей от 0 до 1, на покоящуюся молекулу:

$$A_1 = \int_0^1 M_x dE_x = \int_0^1 \alpha_{xx} E_x dE_x = \frac{1}{2} \alpha_{xx}. \quad (2, 5)$$

Пусть теперь действует сила  $E_x$  от 0 до 1; ( $E = x \cdot 0$ )

$$A_2 = \int_0^1 M_y dE_y = \int_0^1 (\alpha_{yx} + \alpha_{yy} E_y) dE_y = \alpha_{yx} + \frac{1}{2} \alpha_{yy}. \quad (2, 6)$$

Строя при помощи колебательной функции вида (1,6) матричные элементы для поляризуемости  $\alpha$  (2, 10)

$$\alpha_{nn'} = \int \tilde{\psi}_{\text{osc}} n^{\alpha}(q) \psi_{\text{osc}} n'^{\alpha} d\tau, \quad (2, 11)$$

мы получаем для релеевского несмещенного рассеяния элемент поляризуемости  $(\alpha)_{nn'}^{\alpha}$ , а элементы  $(\alpha)_{\lambda\mu}^{\lambda\mu'}$  дадут нам рамановское рассеяние. Равенство того или иного матричного элемента нулю означает запрет соответствующего колебания в спектре.

Появление новых рамановских частот легко понять, имея в виду периодичность деформаций оболочки и внешнего поля световой волны. Действительно, если подставить в [2, 10] вместо  $q_{\lambda}$  периодические функции

$$q_{\lambda} = q_{\lambda}^{(0)} \sin(2\pi\nu_{\lambda} t + \theta) \quad (2, 12)$$

и подставить вместо  $E$  в (2,3)

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t + \theta_0), \quad (2, 13)$$

то в выражении для  $M$  наряду с членами, меняющимися с частотой  $\nu$ , появятся также члены с частотами  $\nu \pm \nu_{\lambda}$ ,  $\nu \pm 2\nu_{\lambda}$ , ...,  $\nu \pm \nu_{\lambda} \pm \nu_{\mu}$  и т. д. При этом, если ограничиться в разложении (2, 10) членами первого порядка, приняв гармоническое изменение поляризуемости под действием колебаний, то будут наблюдаться лишь частоты  $\nu \pm \nu_{\lambda}$ ,  $\nu \pm \nu_{\mu}$  и т. д., но не обертона и комбинационные частоты. Обертона и комбинационные частоты могут появиться лишь при наличии ангармонического члена в выражении потенциальной энергии молекулы или при наличии производных второго порядка в разложении (2,10). Так как соответствующие члены эти у большинства молекул сравнительно очень малы, то обертона и комбинации на опыте имеют очень малую интенсивность и редко наблюдаются<sup>9</sup>. В этом обзоре мы их почти не будем касаться.

Со свойствами тензора поляризуемости связаны и важнейшие поляризационные отношения в Раман-спектре. Если бы  $\alpha$  была скалярной величиной, то свет, рассеивающийся под прямым углом к направлению падения, был бы полностью поляризован, что поясняется следующим чертежом (рис. 1).

Суммарная работа равна

$$E_1 = A_1 + A_2 = \frac{1}{2} \alpha_{xx} + \frac{1}{2} \alpha_{yy} + \alpha_{yx}. \quad (2, 7)$$

Проделив вычисление в другом порядке, получаем

$$E_2 = \frac{1}{2} \alpha_{xx} + \frac{1}{2} \alpha_{yy} + \alpha_{xy} \quad (2, 8)$$

и по закону сохранения энергии  $E_1 = E_2$  и

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$$

и аналогично

$$\alpha_{xz} = \alpha_{zx}, \quad \alpha_{yz} = \alpha_{zy} \quad (2, 9)$$



Если  $M_1$  параллелен  $E$ , то наблюдатель видит только компоненту  $M_{1z}$ . Если  $\alpha$  не скалярна, то  $M_2$  не параллелен  $E$ , и поэтому наблюдается компонента  $M_{2x}$ . Свет частично деполаризуется. Степень деполаризации  $p$  для данной Раман-линии (отношение интенсивности деполаризованной части к общей интенсивности) характеризует поведение поляризуемости при тех или иных колебаниях и опреде-

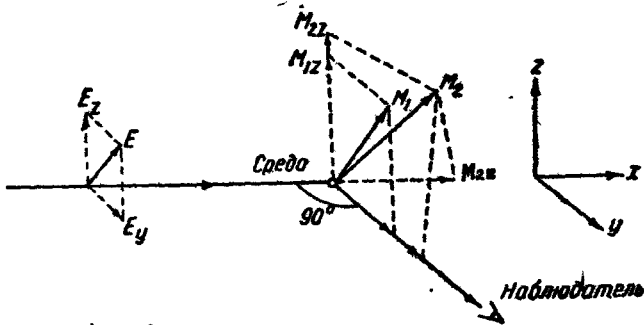


Рис. 1.

ляется соотношением между скалярной и анизотропной частями тензора  $\alpha$ . Всякий симметрический тензор состоит из совокупности 6 величин

$$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$$

трансформирующихся как произведение векторов. Действительно, при переходе от системы осей  $x, y, z$  к системе  $x', y', z'$ , мы имеем

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{x'x'} &= \sum_{xy} \alpha_{xx} \cos(x'x) \cos(yx'); \\ \alpha_{x'y'} &= \sum_{xy} \alpha_{xy} \cos(x'x) \cos(y'y'). \end{aligned} \right\} \quad (2, 14)$$

Такой тензор мы можем разложить на две части — скалярную  $\alpha$  (средняя поляризуемость), изображаемую сферой, и анизотропную  $\alpha_{11}$ , причем:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \alpha_1 + \alpha_{11}; \\ \alpha_1 &= \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3}; \\ \alpha_{11} &= \sqrt{\frac{1}{2} [(\alpha_y - \alpha_x)^2 + (\alpha_x - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_y)^2]}. \end{aligned} \right\} \quad (2, 15)$$

$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  — главные значения эллипсоида поляризуемости. Области  $\alpha_I$  и  $\alpha_{II}$  — участвуют в рассеянии аддитивно. Теория дает для степени деполяризации света, рассеянного без смещения (релевского)<sup>8</sup>, при освещении естественным светом

$$\rho_T = \frac{6\alpha_{II}^2}{45\alpha_I^2 + 7\alpha_{II}^2}. \quad (2, 16)$$

Для Раман-эффекта существенна не сама поляризация, а как явствует из разложения (2, 16), ее изменение в зависимости от нормальных координат  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_\lambda}\right)_0$ . Обозначив соответственно  $\left(\frac{\partial \alpha_I}{\partial q_\lambda}\right)_0$  и  $\left(\frac{\partial \alpha_{II}}{\partial q_\lambda}\right)_0$  через  $\alpha'_I$  и  $\alpha'_{II}$

$$\rho_R = \frac{6\alpha_{II}^2}{45\alpha_I^2 + 7\alpha_{II}^2}. \quad (2, 17)$$

Для полносимметрических колебаний молекул, обладающих кубической симметрией  $\alpha_{II} = 0$ ,  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_\lambda}\right)_0 = \alpha_I$  и  $\rho_R = 0$ .

Для того чтобы перейти к теоретико-групповому анализу колебаний, необходимо остановиться на некоторых основных понятиях теории групп.

### § 3. Основные понятия теории групп<sup>10, 11, 12, 13</sup>

С понятием группы мы встречаемся всякий раз, когда имеем дело с некоторой совокупностью элементов, объединяемых общим признаком, причем с любой парой элементов может быть по известным правилам сопоставлен третий элемент, принадлежащий той же совокупности. Этот элемент называется произведением двух элементов пары

$$AB = C, \quad (3, 1)$$

при этом порядок перемножения не всегда безразличен — есть группы, для которых

$$BA = D \neq C. \quad (3, 2)$$

Но  $D$  опять-таки принадлежит той же совокупности.

Для того чтобы наша совокупность представляла собой действительно группу, она должна обладать еще следующими свойствами.

Ассоциативностью закона умножения

$$A(BC) = (AB)C. \quad (3, 3)$$

Должна существовать „единица“ группы, т. е. такой элемент  $E$ , умножение на который оставляет множимый элемент неизменным

$$AE = EA = A. \quad (3, 4)$$

Для каждого элемента группы должен существовать обратный элемент

$$AB = BA = E. \quad (3, 5)$$

Мы говорим, что  $B = A^{-1}$  и обратно.

Следует помнить, что речь идет все время о символическом умножении, т. е. только о некоторой, различной для разных групп операции сопоставления двух элементов третьему.

Важнейшие физические явления и математические операции удовлетворяют условиям группы. Так например, все движения твердого тела в заданной системе координат образуют группу. Условие (3, 1) выражается тем, что переход из положения  $A$  в  $B$  и затем из  $B$  в  $C$  равносильно прямому переходу из  $A$  в  $C$ , образующему символическое произведение двух последовательных переходов. Очевидно, что единичным элементом будет состояние покоя тела, а обратным—обратное его перемещение.

Все движения твердого тела распадаются на переносы и вращения. Любые вращения также образуют группу. Так например, все вращения в плоскости около оси  $z$  образуют группу, каждый член которой может быть изображен обычным преобразованием координат

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \varphi - y \sin \varphi; \\ y' &= x \sin \varphi + y \cos \varphi; \\ z' &= z. \end{aligned} \right\} \quad (3, 6)$$

Можно изобразить любой элемент этой группы матрицей, составленной из коэффициентов преобразования

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3, 7)$$

Символическое произведение двух элементов группы заменится обычным произведением матриц. Условие (3, 1) выразится соотношением:

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & -\sin \varphi_1 & 0 \\ \sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & -\sin \varphi_2 & 0 \\ \sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ & = \begin{pmatrix} \cos(\varphi_1 + \varphi_2) & -\sin(\varphi_1 + \varphi_2) & 0 \\ \sin(\varphi_1 + \varphi_2) & \cos(\varphi_1 + \varphi_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3, 8) \end{aligned}$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \varphi_3.$$

Группа вращений (3, 7) непрерывна, каждому из непрерывного ряда значений угла вращения  $\varphi$  соответствует член группы. Но нам в дальнейшем придется иметь дело преимущественно с конечными, прерывными группами.

Дадим еще некоторые определения. Два элемента  $A$  и  $B$  группы  $G$  называются сопряженными, если в  $G$  есть такой элемент  $C$ , что

$$A = C^{-1}BC, \quad (3, 9)$$

или, что то же самое,

$$CA = BC. \quad (3, 9')$$

Сопряженные элементы иначе называются подобными, причем уравнение (3, 9) означает, что  $B$  при помощи преобразования подобия преобразовано в  $A$ . Так, при помощи преобразования подобия можно привести матрицы (3, 7) к более простой диагональной форме:

$$\begin{pmatrix} \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} -\frac{i}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3, 10)$$

Матрицы, на которые слева и справа умножается матрица (3, 7), действительно обратны друг другу. Чтобы убедиться в этом, достаточно их перемножить — в результате получится единичная матрица.

Легко доказать, что два элемента, подобные третьему, подобны между собой. Всякая группа на основании этого свойства может быть разбита на классы сопряженных между собой и только между собой элементов. Порядком класса называется число заключающихся в нем элементов. Аналогично — порядком конечной группы называется число ее элементов.

Теория групп и все возможности ее применения основываются на имеющей исключительно глубокое значение в естествознании идее изоморфизма<sup>14</sup>. Если с некоторой системой объектов  $G$ , находящихся в определенных соотношениях друг с другом, поставлена в однозначное соответствие другая система объектов  $G^1$ , причем такое же соответствие существует между всеми соотношениями внутри системы  $G$  с соотношениями внутри системы  $G^1$ , то мы говорим, что системы  $G$  и  $G^1$  изоморфны. Нетрудно сузить

это определение, переходя к изоморфизму двух групп. В наиболее общем виде изоморфизм является основой любого приложения математики к физике — система физических объектов  $G$  (явлений, законов) оказывается изоморфной с системой математических объектов  $G^1$  (операций, символов). В нашем случае речь будет идти об изоморфизме группы симметрии молекулы с некоторой группой матриц. Как мы увидим, это соответствие позволяет наиболее простым способом решить трудную задачу о колебаниях молекулы.

В связи с идеей изоморфизма вводится понятие представления группы. Представлением группы называется группа матриц, с ней изоморфная. Так, представлением группы вращений в плоскости около оси  $z$  является группа матриц (3, 7). Упрощения, вносимые представлениями, связаны с тем, что мы можем перейти от символического перемножения к простому перемножению матриц. Через свойства представлений теория групп связывается с теорией линейных преобразований, имеющей большое значение для теоретической физики, так как каждая матрица есть по существу лишь символическое, операторное выражение линейного преобразования — матрица (3, 7) соответствует преобразованию (3, 6). Покажем на примере классификации атомных термов способ применения теории представлений, а тем самым и теории групп, к задаче теоретической физики<sup>12, 13, 15</sup>.

Задана проблема собственных значений — дифференциальное уравнение Шредингера. Не решая его, мы, конечно, не можем найти численных собственных значений энергии и импульса, но на основе теоретико-групповых соображений можем указать число и квантовые числа собственных значений, а значит и степени вырождения соответствующих собственных функций. В этом обстоятельстве сказывается сходство задачи о собственных колебаниях молекулы с задачей об атомных термах. Рассмотрение осуществляется следующим образом.

Уравнение Шредингера обладает инвариантностью относительно определенных симметрических операций  $R_i$  — относительно вращений и отражений координат электронов и относительно перестановок электронов. Если функция  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  является решением уравнения, соответствующим собственному значению  $\epsilon$ , то результат применения линейного преобразования к этой функции  $R_i \psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  также будет решением уравнения, отвечающим тому же эйгенwertу  $\epsilon$ . В силу линейности уравнения любая линейная комбинация таких функций будет его решением. Число  $l$  линейно независимых собственных функций, соответствующих одному и тому же  $\epsilon$ , называется степенью вырождения функции. Любая функция  $R_i \psi$  выражается через  $l$  функций данного  $\epsilon$ :

$$R_i \psi = \sum_{\lambda=1}^l a_{\lambda x}^{R_i} \psi_{\lambda x} \quad (3, 11)$$

Матрицы  $(a_{\lambda\kappa}^{R_i})$  (верхний индекс соответствует тому или иному члену группы симметрических операций) образуют  $l$ -мерное представление группы элементов  $R_i$ . Действительно, каждому члену группы соответствует своя  $l$ -мерная матрица, например произведению элементов  $R_i R_j$ .

$$R_i R_j \psi_\lambda = \sum_{\kappa=1}^l a_{\lambda\kappa}^{R_i} R_j \psi_\kappa = \sum_{\kappa=1}^l \sum_{\mu=1}^l a_{\lambda\kappa}^{R_i} a_{\kappa\mu}^{R_j} \psi_\mu \quad (3, 12)$$

соответствует произведению матриц

$$a_{\lambda\mu}^{R_i R_j} = \sum_{\kappa=1}^l a_{\lambda\kappa}^{R_i} a_{\kappa\mu}^{R_j}. \quad (3, 13)$$

Мы получили представление терма  $\varepsilon$ . Так как  $l$  функций  $\psi_\kappa$  линейно зависимы, представление это неприводимо. Иными словами, не существует такого преобразования подобия, одновременно осуществляемого для всех членов группы, которое привело бы матрицы  $(a_{\lambda\kappa}^{R_i})$  к диагональной или хотя бы к ступенчатой форме (рис. 2).

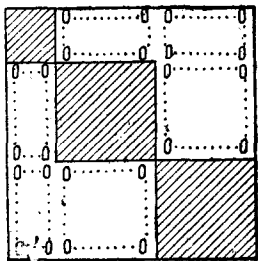


Рис. 2.

В матрице рис. 2 линейно зависимы лишь те функции, которые связаны коэффициентами заштрихованных квадратов — ступенчатая форма означает отсутствие линейной зависимости между функциями отдельных квадратов.

Наоборот, если мы будем рассматривать всю совокупность собственных функций атома, соответствующих всем значениям  $\varepsilon$ , то мы получим приводимое представление, которое некоторым преобразованием подобия можно будет привести к виду рис. 2. При этом неприводимые части матриц будут образовывать неприводимые представления группы, соответствующие разным значениям  $\varepsilon$ , разным термам. Степень вырождения собственных функций дается просто порядком неприводимого представления. Это так называемое необходимое вырождение, которое может быть снято только при нарушении симметрии, при изменении группы  $R_i$  — введением внешнего поля, например. В отличие от этого, случайным вырождением называется совпадение собственных значений  $\varepsilon$  для функций, соответствующих различным неприводимым представлениям. Случайное вырождение может быть снято при изменении энергетических условий в атоме даже при сохранении симметрии, т. е. в отсутствии внешнего поля.

Собственные функции атома с шаровой симметрией — это шаровые функции<sup>15</sup>. Они имеют вид:

$$\psi = P_m^l(\vartheta\varphi) = e^{-im\varphi} P_m^l(\vartheta), \quad (3, 14)$$

где для  $m \geq 0$

$$P_m^l(\vartheta) = P_{-m}^l(\vartheta) = \frac{\sin^m \vartheta}{2^l l!} \frac{d^{l+m} \sin^{2l} \vartheta}{(d \cos \vartheta)^{l+m}}. \quad (3, 15)$$

Применяя к такой функции одну из операций вращения в пространстве, характеризуемую эйлеровыми углами  $\alpha, \beta, \gamma$ , мы в силу  $2l+1$ -кратного вырождения шаровых функций получаем  $(2l+1)$ -мерное представление группы вращения

$$R_{\{\alpha\beta\gamma\}} P_m^l(\vartheta, \varphi) = \sum_{m'=-l}^l D^{(l)}(\{\alpha\beta\gamma\})_{m'm} P_{m'}^l(\vartheta, \varphi). \quad (3, 16)$$

Если выбрать в качестве элемента  $R$  вращение около некоторой оси  $z$  на угол  $\alpha = \varphi$ , то в силу (3,14) мы получим представление в виде

$$D^{(l)}(\{\varphi 0 0\}) = \begin{bmatrix} e^{-il\varphi} & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\varphi} & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & e^{i(l-1)\varphi} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & e^{il\varphi} \end{bmatrix}. \quad (3, 17)$$

Таким образом, если бы мы ввели поле по оси  $z$ , то у нас имело бы место снятие вырождения — вместо одного  $2l+1$ -мерного представления, вместо одного термина, мы получили бы  $2l+1$  одномерных представлений,  $2l+1$  невырожденных термов. Для частного случая  $l=1$  мы имели матрицу (3, 10).

Итак, задача отыскания числа термов и соответствующих им степеней вырождения сводится к отысканию всех неприводимых представлений данной группы. Это осуществляется на основе весьма важных соотношений ортогональности в теории линейных преобразований и следующих отсюда соотношений ортогональности между неприводимыми представлениями и между классами подобных элементов группы. Такие же соотношения имеют место и между так называемыми характерами представлений — суммами их диагональных членов. Значение этих величин определяется тем, что они инвариантны относительно преобразования подобия. В самом деле.

Пусть члены некоторой матрицы  $R$  будут  $r_{kl}$ , члены матриц  $C^{-1}$  и  $C$  —  $\bar{c}_{kl}$  и  $c_{kl}$ . Общий член матрицы  $D = C^{-1} R C$  будет

$$d_{uw} = \sum_l \sum_k \bar{c}_{uk} r_{kl} c_{lw}. \quad (3, 18)$$

Характер — сумма диагональных членов

$$\chi_D = \sum_u d_{uu} = \sum_u \sum_l \sum_k \bar{c}_{uk} r_{kl} c_{lu}. \quad (3, 19)$$

По определению обратной матрицы

$$\sum_u \bar{c}_{uk} c_{lu} = \delta_{lk} = \begin{cases} 1 & k=l \\ 0 & k \neq l \end{cases}. \quad (3, 20)$$

Следовательно

$$\chi_D = \sum_u d_{uu} = \sum_k r_{kk} = \chi_R \quad (3, 21)$$

ч. т. д.

Характер 3-мерного представления группы вращения (3, 7) равен

$$\chi_3 = 1 + 2 \cos \varphi. \quad (3, 22)$$

Характер преобразованной матрицы (3, 10) равен

$$\chi_3 = 1 + e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}, \quad (3, 23)$$

что то же самое.

Характер  $(2l+1)$ -мерного представления группы вращения (3, 17) равен

$$\begin{aligned} \chi_{2l+1} &= \sum_{m=-l}^l e^{im\varphi} = 1 + 2 \cos \varphi + 2 \cos 2\varphi + \dots + 2 \cos l\varphi = \\ &= \frac{\sin \left( l + \frac{1}{2} \right) \varphi}{\sin \frac{1}{2} \varphi}. \end{aligned} \quad (3, 24)$$

В силу инвариантности характера относительно преобразований подобия, характеры всех элементов одного и того же класса равны. Соотношения ортогональности между характерами позволяют разложить любое представление группы на его неприводимые части. Действительно, характер всего представления рис. 2 равен, очевидно, сумме характеров неприводимых, заштрихованных частей. Представим характер в виде такой суммы

$$\chi = a_1 \chi_1 + a_2 \chi_2 + \dots + a_p \chi_p. \quad (3, 25)$$

Коэффициенты  $a_1, a_2, \dots, a_p$  дают нам число повторений в разложении на неприводимые части той или иной неприводимой части. На основе соотношений ортогональности эти коэффициенты вычисляются аналогично коэффициентам Фурье

$$a_m = \frac{1}{n} \sum_R \chi(R) \bar{\chi}_m(R). \quad (3, 26)$$



Суммирование распространяется по всем элементам группы  $R$ ;  $n$ —порядок группы.

Разложение в сумму (3, 25) представляет собой своего рода ряд Фурье.

Таким образом, чтобы найти число и степени неприводимых представлений, надо знать их характеры.

На других соотношениях в теории групп и представлений мы остановимся в дальнейшем изложении.

#### § 4. КЛАССИФИКАЦИЯ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ГРУПП

Многоатомной молекуле всегда свойственна определенная симметрия, т. е. имеется ряд операций вращений, отражений и вращений с последующим отражением, которые оставляют состояние равновесия молекулы неизменным. Симметрические операции образуют группу, что явствует из того обстоятельства, что результат последовательного применения двух таких операций может быть представлен как результат применения третьей операции, относящейся к той же совокупности симметрических элементов. Можно провести классификацию нормальных колебаний молекулы на основе законов их преобразований при выполнении тех или иных симметрических операций. Мы различаем колебания симметрические относительно данной операции, т. е. такие, которые не меняются при ее выполнении, колебания антисимметрические, для которых все смещения меняют знак при выполнении операции, и колебания вырожденные, которые переходят при выполнении симметрической операции в новые колебания с той же частотой. Зная степени вырождения и симметрические свойства колебаний, мы сможем указать, сколько частот будет в инфракрасном и в Раман-спектре молекулы.

Задача нахождения степеней вырождения колебаний по существу аналогична задаче нахождения атомных термов, приведенной в предыдущем параграфе. Место собственных функций у нас заступают нормальные координаты, а значит и колебания, а вместо собственных значений энергии, импульса и т. д. появляются частоты. Теоретико-групповое решение задачи выполнено Вигнером<sup>17</sup>. Оно является наиболее простым.

Пусть в некоторой пространственной системе координат расположено  $N$  материальных точек, образующих ядерный костяк молекулы (рис. 3). Ядра молекулы выполняют некоторое колебательное движение, определяемое совокупностью векторов  $s_k$  (где  $k = 1, 2, \dots, N$ ) смещений отдельных частиц из положения равновесия. Для различных нормальных колебаний эти совокупности векторов различны. Обозначим совокупность векторов, соответствующих  $p$ -ому нормальному колебанию ( $p = 1, 2, \dots, 3, N$ ) через  $s_p$ .

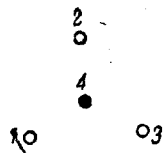


Рис. 3.

Любое смещение молекулы представится линейной комбинацией этих совокупностей (1, 3).

Поскольку речь идет о нормальных колебаниях, величины  $s^{(1)}$ ,  $s^{(2)}$  ортогональны и нормированы. Коэффициенты  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  являются нормальными координатами.

Молекула обладает симметрией, образующей группу  $G$ . Совершим над молекулой, колеблющейся с частотой  $\nu_p$ , одно из преобразований группы  $R$ . Мы получим смещения  $Rs^{(p)}$ . При этом на место  $k$ -ой частицы стала частица с номером  $l$ . Запишем это в виде  $l = R(k)$  или  $k = R^{-1}(l)$

$$Rs_k = Rs_{R^{-1}(l)}. \quad (4,1)$$

Частота колебания при этом, очевидно, не изменилась. Однако  $Rs^{(p)}$  еще не представляет собой нового нормального колебания с той же частотой  $\nu_p$ . Мы просто повернули здесь молекулу. Но

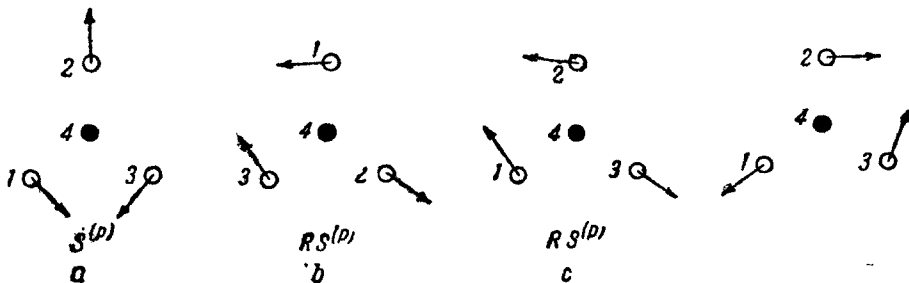


Рис. 4.

если мы заново перенумеруем частицы, подставив  $l$ -ю частицу на место  $k$ -той, то вследствие равнозначности частиц конфигурация не изменится (рис. 4с). Обозначим операцию  $R$  с последующей перенумерацией через  $\bar{R}$ . Тогда

$$Rs_k = Rs_{R^{-1}(l)} = \bar{R}s_l. \quad (4,2)$$

Смещения  $\bar{R}s_l$  образуют систему амплитуд некоторого нового нормального колебания  $Rs^{(p)}$ , обладающего той же частотой  $\nu_p$ , что и  $s^{(p)}$ , т. е. вырожденного с ним совместно. Если всего таких колебаний  $f$  (число  $f$  — степень вырождения, вытекающая из свойств симметрии \*), то

$$\bar{R}s^{(x)} = \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda x} s^{(\lambda)}; \quad x = 1, 2, \dots, f, \quad (4,3)$$

\* На рис. 4  $f = 3$ , соответственно трем поворотам вокруг частицы № 4 на  $\frac{2\pi}{3}$ . Между тем, как будет показано в § 5, максимальная степень

т. е. любое нормальное колебание на  $f$  вырожденных совместно выражается через линейную комбинацию  $f$  колебаний. Выражение (4, 5) совершенно аналогично выражению (3, 11). Ясно, что  $f$ -мерные квадратные матрицы  $D(R)_{\lambda\lambda}$  образуют неприводимые представления группы  $G$ . Действительно, если  $\bar{T}$  операции той же группы:

$$\begin{aligned} \bar{T}R_s^{(\lambda)} &= \sum_{\lambda=1}^f \bar{T}D(R)_{\lambda\lambda} s^{(\lambda)} = \sum_{\lambda=1}^f \sum_{\mu=1}^f D(T)_{\mu\lambda} D(R)_{\lambda\lambda} s^{(\mu)} = \\ &= \sum_{\mu=1}^f D(TR)_{\mu\lambda} s^{(\mu)}. \end{aligned} \quad (4,4)$$

[Ср. с (3, 12)],

т. е. произведение двух матриц, соответствующих элементам группы, даст опять матрицу, соответствующую элементу той же группы. Остальные групповые свойства легко доказываются. Со, что представление неприводимо, следует, как и в § 3, из самого определения вырождения.

Таким образом каждому  $f$ -кратно вырожденному собственному колебанию молекулы соответствует неприводимое  $f$ -мерное представление группы  $G$  симметрических операций. Но верно и обратное — каждому неприводимому представлению группы  $G$  соответствует определенный тип колебаний, причем степень вырождения дается порядком соответствующего представления. Мы имеем столько типов собственных колебаний, сколько группа  $G$  имеет неприводимых представлений.

Если мы будем рассматривать не  $f$  колебаний с частотой  $\nu$ , а вообще все  $3N$  нормальных колебаний, то

$$\bar{R}s^{(x)} = \sum_{\lambda=1}^{3N} \Delta(R)_{\lambda\lambda} s^{(\lambda)}; \quad x = 1, 2, \dots, 3N. \quad (4,5)$$

В силу только что сказанного представление  $\Delta(R)$  приводимо и приводится к виду

$$\Delta(R) = \begin{bmatrix} D^{(1)}(R) & 0 & \dots \\ 0 & D^{(2)}(R) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (4,6)$$

вырождения колебаний для молекулы с аксиальной симметрией равны нулю. Колебания рис. 4 не являются линейно независимыми. Об этом говорится в § 6. Рис. 4 имеет, тем самым, только полсобное, редкое ви-

Как было указано в § 3, для того чтобы определить, какие и сколько неприводимых представлений существуют группе, надо вычислить их характеры и воспользоваться существующими между ними соотношениями ортогональности. Характеры эти, разумеется, различны для разных групп симметрии, но общий вид характера  $\Delta(R)$  может быть получен без дальнейшего.

$$\chi(R) = \sum_{\xi=1}^{3N} \Delta(R)_{\xi\xi}. \quad (4.7)$$

Проведем этот расчет, следуя Вигнеру. Обозначим смещение, при котором только  $k$ -тая частица сместилась на единицу в направлении  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) посредством

$$S_{k\alpha 1}.$$

Очевидно, что

$$(S_{k\alpha l})_{\beta\beta} = \delta_{k\alpha} \delta_{\beta\beta} \begin{cases} 0 & \text{если } k \neq l \text{ или } \alpha \neq \beta, \\ 1 & \text{если } k = l \text{ и } \alpha = \beta. \end{cases} \quad (4.8)$$

Любую совокупность векторов  $s^{(k)}$  можно представить в виде

$$s^{(k)} = \sum_{\beta=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} S_{k\alpha\beta}^{(k)} s_{k\alpha\beta}. \quad (4.9)$$

Обратно, вследствие ортогональности и нормировки векторов

$$S_{k\alpha l} = \sum_{\beta=1}^{3N} S_{k\alpha\beta}^{(k)} S_{l\beta}. \quad (4.10)$$

Применяя к  $S_{k\alpha l}$ , операцию  $\bar{R}$ , мы получаем

$$\bar{R}S_{k\alpha l} = \sum_{\beta=1}^N \sum_{\beta=x,y,z} \bar{\Delta}(R)_{\beta\beta} S_{k\alpha\beta}. \quad (4.11)$$

Причем  $\bar{\Delta}(R)$  — опять-таки представление группы  $G$ . Оно получено преобразованием подобия из  $\Delta(R)$

$$\bar{\Delta}(R) = A^{-1} \Delta(R) A, \quad (4.12)$$

где  $A$  есть матрица  $\begin{pmatrix} s_{k\alpha}^{(k)} \end{pmatrix}$ . Следовательно (ср. стр. 344), характер  $\bar{\Delta}(R)$  равен характеру  $\Delta(R)$

$$\chi(R) = \sum_{\beta} \bar{\Delta}(R)_{\beta\beta}. \quad (4.13)$$

Чтобы вычислить характер в явной форме, необходимо конкретным образом представить себе, что в сущности происходит со смещением  $S_{k\alpha 1}$  при применении к нему операции  $\bar{R}$  (4.13). После операции  $R$  частица

номер  $k$  приобретает компоненты смещения  $R_{zx}$ ,  $R_{xy}$ ,  $R_{yz}$  по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и

$$\bar{R}s_{ka1} = \sum_{\beta=x,y,z} R_{a\beta} s_{R^{-1}(k)\beta 1}. \quad (4,14)$$

Одновременно имеет место (4, 13). Отсюда отдельный диагональный член

$$\bar{\Delta}(R)_{ka; ka} = \begin{cases} 0 & \text{для } R^{-1}(k) \neq k, \\ R_{aa} & \text{для } R^{-1}(k) = k. \end{cases} \quad (4,15)$$

И сумма диагональных членов матрицы  $R_{a\beta}$ , которую мы обозначим через  $H(R)$ ,

$$H(R) = \sum_{\alpha=x,y,z} R_{a\alpha} = \sum_{\alpha=x,y,z} \bar{\Delta}(R)_{ka; ka}, \quad \text{если } R^{-1}(k) = k. \quad (4,16)$$

Мы перешли от вычисления характера  $3N$ -мерной матрицы к трехмерной.

Наконец, если  $u_R$  есть число положений равновесия отдельных частиц, которые  $R$  оставляет неизменным — так называемая собственная симметрия частиц, то

$$\chi'(R) = \sum_{k=1}^N \sum_{\alpha} \bar{\Delta}(R)_{ka; ka} = u_R H(R), \quad (4,17)$$

так как  $u_R$  дает ту долю числа  $N$ , для которой соблюдено условие  $R^{-1}k = k$ .

Спрашивается, чему равно  $H(R) \cdot R$  — это либо вращение, либо отражение, либо вращение с последующим отражением. Как мы видели в § 3 (3,22), характер трехмерного представления группы вращений

$$H(R) = 1 + 2 \cos \varphi_R. \quad (4,18)$$

Если, кроме того, имеет место отражение, то меняется знак. Следовательно

$$\chi'(R) = \pm u_R (1 + 2 \cos \varphi_R). \quad (4,19)$$

Знак  $+$  соответствует чистому вращению, знак  $-$  вращению с последующим отражением.

Не следует забывать, что мы для общности включили в число нормальных колебаний молекулы ее перенос и вращения. На деле нас интересуют не  $3N$ , а  $3N - 6$  внутренних колебаний молекулы. Поэтому можно вычесть из  $\chi'(R)$  характеры неприводимых представлений переноса и вращения. Это — представления, соответственно полярного и аксиального вектора. Оба вектора при вращении трансформируются одинаковым образом, но при зеркальном отражении полярный вектор меняет знак, в то время как аксиальный его сохраняет. Характеры их неприводимых представлений следовательно будут

$$\begin{aligned} & \text{для переноса } \pm (1 + 2 \cos \varphi_R), \\ & \text{для вращения } 1 + 2 \cos \varphi_R. \end{aligned}$$

Вычитая из  $\chi'(R)$ , имеем

$$\chi(R) = \begin{cases} (u_R - 2)(1 + 2 \cos \varphi_R), & \text{если } R \text{ чистое вращение,} \\ -u_R(1 + 2 \cos \varphi_R), & \text{если } R \text{ вращение с отражением.} \end{cases}$$

Таким образом вычислен характер  $\Delta(R)$ . Чтобы определить, какие здесь могут осуществиться колебания, нужно разложить  $\Delta(R)$  на неприводимые представления группы симметрии  $G$ . Как мы видели в § 3 (3,25), это осуществляется через разложение  $\chi(R)$  в ряд Фурье по характерам неприводимых представлений  $\chi_m(R)$ . Для получения численных результатов требуется, следовательно, знать величины  $u_R$ ,  $\varphi_R$ ,  $\chi_m(R)$  и число членов группы. Как эти величины находятся для различных групп симметрии, будет показано в следующем параграфе.

## § 5. НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГРУПП СИММЕТРИИ И ИХ ХАРАКТЕРЫ

Симметрия молекулы — это точечная симметрия. Производя над молекулой симметрическую операцию вращения, вращения с отражением, отражения в точке или в плоскости, мы сохраняем неподвижной по крайней мере одну точку — центр тяжести молекулы.

Иными словами, мы исключаем симметрию переноса, винтового движения, зеркального скольжения, и в этом — основное отличие симметрии молекулы от симметрии кристалла. В самом деле — кристалл представляет собой пространственную решетку и, как показал Шенфлис<sup>18</sup>, существует 230 видов таких решеток. Однако если исключить симметрию переноса и т. д. и рассматривать симметрию единичной ячейки кристалла, то число групп (точечных) симметрии сведется к 32 — соответственно таким же будет число независимых классов, на которые можно разбить 230 пространственных симметрий кристаллических решеток. Точечная симметрия молекулы принципиально совпадает с точечной симметрией единичной ячейки кристалла. Однако совпадение не полное — то обстоятельство, что кристалл является пространственной решеткой, ограничивает порядок осей вращения числами 2, 3, 4, 6 (самосовмещение при поворотах, соответственно на 180, 120, 90 и 60°) и углы пересечения осей величинами 0°, 60°, 70° 31' 44", 90°, 109° 28' 16" и 180°.

Для молекул возможны, кроме того, и оси группы  $J$  икосаэдра, порядка 5 (вращение на 72°), но число групп молекулярной симметрии опять-таки, конечно, и определяется максимальным возможным числом симметрически построенных многогранников.

Полное перечисление молекулярных групп симметрии приведено у Плачека.

Даем сводку основных обозначений элементов симметрии по Шенфлису.

1. Оси симметрии — оси вращения, обозначаются буквой  $C$  с индексами:  $C_p$  — вращения на  $\frac{2\pi}{p}$ ,  $C_\infty$  — непрерывное вращение.

Две перпендикулярных друг к другу оси образуют группу диэдра  $D$ .

2. Плоскости отражения —  $C_s$  или  $\sigma$ ,  $\sigma_d$ . Плоскость, перпендикулярная к оси вращения, —  $\sigma_h$ , параллельная ей —  $\sigma_v$ .

3. Центр отражения — инверсия  $C_i$  или  $i$ .

4. Ось вращения с последующим отражением —  $S_p$ .

Поясним значение вращения с последующим отражением рисунком, заимствованным у Эвальда<sup>18</sup> (рис. 5).

В результате поворота около оси, лежащей в плоскости чертежа на  $90^\circ$ , и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной к плоскости чертежа, направления 1, 2 переходят в равнозначные с ними направления 3, 4. Простым отражением или простым вращением это достигнуто быть не может.

Как мы видели в предыдущем параграфе, классификация колебаний той или иной симметричной молекулы может осуществиться при условии нахождения характеров неприводимых представлений соответственной группы симметрии. Очевидно, что таким же точно способом мы можем найти, какие колебания присущи элементарной кристаллической ячейке данной симметрии. Вычисление характеров неприводимых представлений для точечных

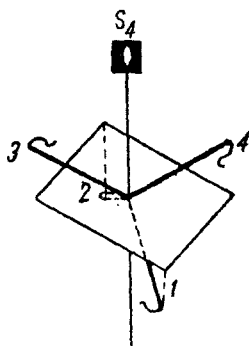


Рис. 5.

кристаллических групп проведено Бете<sup>19</sup>. Перед ним стояла задача определения законов расщепления атомных термов в кристалле. В самом деле, ясно, что, помещая атом в электрическое поле с заданной симметрией, мы получим расщепление термов, зависящее от величины момента вращения в атоме и от симметрии внешнего поля (эффект Штарка). Как указывалось в § 3, уравнение Шредингера инвариантно относительно определенных операций симметрии в атоме, в частности, относительно непрерывного вращения, представляемого матрицами (3, 17). Вырождение атомных собственных функций имеет степень  $2l+1$ , где  $l$  — квантовое число орбитального момента. Однако при введении поля с симметрией ниже, чем сферической, вырождение понижается, уничтожаясь совсем в крайнем случае осевого поля. Нахождение числа и степеней вырождения термов кристалла, на которое расщепится  $(2l+1)$ -кратно выраженный эйгенверт свободного атома, естественным образом осуществится через разложение характера (3, 17), равного согласно (3, 24)

$$\chi = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\varphi}{\sin\frac{1}{2}\varphi} \quad (5,1)$$

в ряд Фурье, по характеристам неприводимых представлений тех или иных групп симметрии. Число и степень этих представлений снова дадут нам число и степени вырождения расщепленных термов. Здесь мы опять видим аналогию методов решения задач об атомных термах и о колебаниях молекулы. Мы можем, следовательно, для наших целей воспользоваться характеристам неприводимых представлений кристаллических групп симметрии, вычисленными Бете.

Рассмотрим способ вычисления на примере одной из кубических групп — группы тетраэдра, дополненной вращениями с последующим отражением  $T_d$ . Это — симметрия тетраэдрических молекул типа  $XU_4$  (метан, четыреххлористый углерод и т. д.)

- 1)  $E$  — идентичность — 1 элемент.
- 2)  $C_2$  — вращения на  $\pi$ , таких осей 3—3 элемента,
- 3)  $\sigma$  — плоскости отражения — их 6.
- 4)  $C_3$  — вращения на  $\frac{2\pi}{3}$ , таких осей 4—8 элементов

и

- 5)  $S_4$  — вращения с последующими отражениями около трех осей  $C_2$  на  $\frac{\pi}{2}$  — 6 элементов.

Поясним это перечисление чертежом (рис. 6). На рисунке изображено по одной из осей  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $S_4$  и заштрихована одна из плоскостей  $\sigma$ .

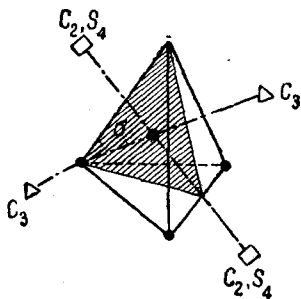


Рис. 6.

По правилам теории групп группа, состоящая из конечного числа  $h$  (в данном случае 24) элементов, должна обладать таким числом  $l$  неприводимых представлений, сколько она содержит классов. Действительно, мы видели (стр. 344), что группа имеет столько различных характеров неприводимых представлений, сколько она содержит классов подобных или сопряженных элементов. Спрашивается, как велико это число  $l$ ?

В теории групп доказывается, что любой конечной группе с  $h$  элементами (у нас — 24) можно сопоставить изоморфную ей группу подстановок  $n$  элементов, причем, так как полная группа подстановок  $n$  чисел содержит  $n!$  подстановок, то

$$h = n! \quad (5,2)$$

и в нашем случае

$$24 = 4!$$

т. е. с элементами нашей группы изоморфны подстановки четырех чисел, например

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix} \text{ и т. д. — всего 24.} \quad (5,3)$$



Всякая подстановка может быть представлена произведением циклических подстановок вида

$$(a \ b \ c \ d). \quad (5,4)$$

Выражение (5,4) обозначает подстановку, переводящую  $a$  в  $b$ ,  $b$  в  $c$ ,  $c$  в  $d$ ,  $d$  в  $a$ . Очевидно, что подстановка (5,3) изобразится циклом

$$(1 \ 2 \ 3 \ 4) \quad (5,5)$$

$a$ , например, подстановка

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 3 & 4 \end{pmatrix} \quad (5,6)$$

произведением циклов

$$(1 \ 2) (3) (4). \quad (5,7)$$

Можно показать, что преобразование подобия число членов цикла не меняется. Поэтому число классов в нашей группе 24 элементов дается числом разных способов представления подстановок вида (5,3), (5,6) и т. д. в виде циклов, именно:

- 1)  $(a \ b \ c \ d)$ , 2)  $(a \ b \ c) (d)$ , 3)  $(a \ b) (c \ d)$ , 4)  $(a \ b) (c) (d)$ ,  
5)  $(a) (b) (c) (d)$

или, что то же самое, число классов  $l$  равно числу способов разбиения числа  $n$  на сумму положительных целых чисел<sup>20</sup>

$$\begin{array}{ll} 1) \ 4 = 4; & 4) \ 4 = 2 + 1 + 1; \\ 2) \ 4 = 3 + 1; & 5) \ 4 = 1 + 1 + 1 + 1. \\ 3) \ 4 = 2 + 2; & \end{array}$$

Таким образом в нашем случае мы имеем 5 классов, что соответствует 5 сортам элементов симметрии, перечисленных на стр. 352.

Число неприводимых представлений будет также  $l$ . Их порядки мы, согласно правилам теории групп, получим, разложив  $h$  на сумму  $l$  квадратов целых чисел — в нашем случае

$$24 = 3^2 + 3^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 \quad (5,8)$$

порядки неприводимых представлений будут 3, 3, 2, 1, 1.

Общее число характеров будет, очевидно, 25, так как каждому из пяти представлений каждого из пяти классов группы соответствует один характер. Характеры вычисляются на основе соотношений ортогональности между классами и представлениями. Бете пользуется соотношениями<sup>21</sup>

$$h_i h_k \chi_i \chi_k = \chi_1 \sum_{j=1}^l c_{ikj} h_j \chi_j, \quad (5,9)$$

где  $h_i$  — число элементов данного класса;  $\chi_i$  — его характер;  $i, k, j$  меняются от 1 до  $l$ ;  $\chi_1$  — характер класса  $E$ , состоящего из одного

элемента — идентичной подстановки (1) (2) (3) (4), представляемой единичной матрицей. Очевидно, что  $\chi_1$  для каждого из представлений равен порядку данного представления, т. е. 3, 3, 2, 1 и 1.  $c_{ikj}$  — целые числа, характеризующие соотношения между классами.

В результате получается следующая таблица характеров для группы  $T_d$  (табл. 1)

ТАБЛИЦА 1

Классы представления	$E(1)$	$C_3(8)$	$C_2(3)$	$\sigma(6)$	$S_4(6)$	В скобках числа эле- ментов в данном классе
$A_1$	1	1	1	1	1	$\chi_1$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$\chi_2$
$K$	2	-1	-2	0	0	$\chi_3$
$F_1$	3	0	-1	-1	1	$\chi_4$
$F_2$	3	0	-1	1	-1	$\chi_5$

$A$  — обозначает одномерное представление,  $K$  — двух,  $F$  — трех-  
мерное.

Таким образом мы получили все характеры неприводимых представлений группы симметрии  $T_d$ . Чтобы определить отсюда, какие колебания способна выполнять например молекула метана  $\text{CH}_4$ , надлежит выписать еще величины  $\varphi_R$  — углов вращения для тех или иных операций и  $u_R$  числа частиц, остающихся при этих операциях неподвижными. Глядя на рис. 6, мы без труда найдем эти числа.

Отсюда уже легко вычислить характеры приводимых представлений  $\chi'(R)$ , а затем и  $\chi(R)$  (см. § 4). Сопоставим все данные в табл. 2

ТАБЛИЦА 2

$T_d$	$E(1)$	$C_3(8)$	$C_2(3)$	$\sigma(6)$	$S_4(6)$
$U_R$	5	2	1	3	1
$\varphi_R$	0	$\frac{2\pi}{3}$	$\pi$	$\pi$	$\frac{\pi}{2}$
$\pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$	3	0	-1	1	-1
$\chi'(R)$	15	0	-1	3	-1
$\chi(R)$	9	0	1	3	-1

Число и степени вырождения колебаний мы найдем, разлагая  $\chi(R)$  в ряд Фурье по характерам, взятым из табл. 1 — см. (3,25), где

$$\chi(R) = \sum_{i=1}^5 a_i \chi_i(R), \quad (5,10)$$

согласно (3,26)

$$a_i = \frac{1}{24} \sum_{j=1}^5 \chi_j(R) \chi(R) \quad (5,11)$$

или, так как характеры всех элементов данного класса равны друг другу,

$$a_i = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^5 h_i \chi_i(R) \chi(R), \quad (5,12)$$

где  $h_i$  — число элементов класса. Производим вычисление для нашего случая

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{24} (1 \cdot 1 \cdot 9 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot -1) = 1 \\ a_2 &= \frac{1}{24} (1 \cdot 1 \cdot 9 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot -1 \cdot -3 + 6 \cdot -1 \cdot -1) = 0 \\ a_3 &= \frac{1}{24} (1 \cdot 2 \cdot 9 + 8 \cdot -1 \cdot 0 + 3 \cdot -2 \cdot 1 + 6 \cdot 0 \cdot 3 + 6 \cdot 0 \cdot -1) = 1 \\ a_4 &= \frac{1}{24} (1 \cdot 3 \cdot 9 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot -1 \cdot 1 + 6 \cdot -1 \cdot 3 + \\ &\quad + 6 \cdot 1 \cdot -1) = 0 \\ a_5 &= \frac{1}{24} (1 \cdot 3 \cdot 9 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot -1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 3 + \\ &\quad + 6 \cdot -1 \cdot -1) = 2 \end{aligned} \right\} (5,13)$$

Таким образом характер матрицы, представляющей симметрические свойства колебаний молекулы, разлагается в ряд

$$\chi(R) = \chi_1(R) + \chi_3(R) + 2\chi_5(R), \quad (5,14)$$

и сама матрица приводится к ступенчатому виду (рис. 7).

Мы получаем для тетраэдрических молекул вида  $XU_4$  всего 4 колебания, из них 2 вырождены трехкратно, одно двукратно, и одно — невырождено.

#### § 6. ВЫРОЖДЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Мы видели, что в результате существования специфической симметрии молекулы некоторые из ее нормальных колебаний оказываются вырожденными. В разобранном примере молекулы  $XU_4$  мы получили двух- и трехкратное вырождение колебаний.

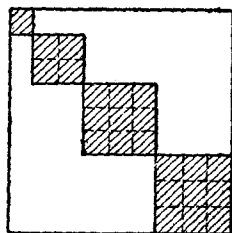


Рис. 7.

Как уже указывалось, вырожденными называются те нормальные колебания, которые обладают одинаковыми частотами и переходят друг в друга при выполнении тех или иных симметрических операций. В силу того, что мы приняли гармонический характер колебаний вблизи положения равновесия (об отклонениях см. далее в § 9), любая суперпозиция вырожденных нормальных колебаний даст нам снова нормальное колебание с той же частотой. Однако от этого степень вырождения не станет равной бесконечности, так как число линейно независимых совместно вырожденных колебаний строго ограничено. Молекула  $XY_2$ , построенная в виде стержня (например  $CO_2$ ), обладает следующими нормальными колебаниями.

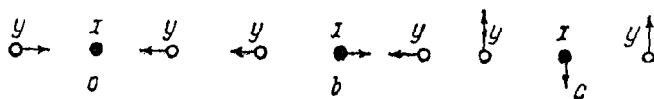


Рис. 8.

Колебание рис. 8а — полносимметричное, оно переходит само в себя (направление всех смещений сохраняется) при выполнении всех свойственных такой молекуле симметрических операций — непрерывного вращения около оси  $YXY$  и отражения в точке  $X$ . Колебание рис. 8б — антисимметрично относительно отражения в точке  $X$  — направления смещений меняют при отражении свой знак. Наконец, вращая рис. 8с около оси  $YXY$ , мы получаем бесконечное число совместно вырожденных колебаний, которые все, однако, могут быть получены суперпозицией двух колебаний, обладающих, очевидно, одинаковой частотой — колебания, изображенного на рис. 8с, и такого же колебания, повернутого на  $90^\circ$ . Таким образом колебание рис. 8с вырождено двукратно.

Самое определение нормального колебания мы должны изменить для случая вырожденных колебаний. Мы определили нормальное колебание (§ 1) как такое, при котором все степени свободы одновременно выполняют гармонические колебания с одинаковой частотой и фазой. Новое определение, правильное для вырожденных колебаний, не требует уже равенства фаз, так как любые колебания, слагаемые из вырожденных даже с разностью фаз, также являются нормальными.

Связанное с симметрией задачи, необходимое вырождение нормальных колебаний свойственно любым физическим колебательным системам. Так колебание конического маятника является суперпозицией двух совместно вырожденных колебаний одинаковой частоты во взаимно перпендикулярных плоскостях. Аналогичным образом, связанные электрические колебания в сложных контурах также могут обладать одинаковыми частотами. Здесь вместо линейных функций от смещений в качестве нормальных координат рассматриваются линейные функции от электрических зарядов. Наличие определенной симметрии должно попрежнему приводить к вырож-

дению нормальных колебаний. Надо думать, что применение теории групп должно и в этих случаях дать существенное упрощение решения этих сложных задач.

Степень вырождения колебаний повышается с повышением симметрии молекулы. Если группа симметрии состоит всего из двух операций (классы  $E$  и  $\sigma, i, C_2$ ), то существуют всего лишь два типа нормальных колебаний — антисимметрических или симметрических относительно отражения  $\sigma, i$  или вращения на  $\pi$  ( $C_2$ ). Соответственно: нормальные координаты трансформируются с изменением или с сохранением знака. Вырождение появляется впервые при наличии элементов симметрии  $C_p$ , где  $p > 2$ , но если других элементов симметрии нет, т. е. симметрия — плоскостная, то вырождение максимально двукратно<sup>22</sup>. Действительно, неприводимое представление группы вращения в плоскости двухмерно и имеет вид

$$D = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi l}{p} & -\sin \frac{2\pi l}{p} \\ \sin \frac{2\pi l}{p} & \cos \frac{2\pi l}{p} \end{pmatrix}. \quad (6,1)$$

$$= 0, 1, 2, \dots, p.$$

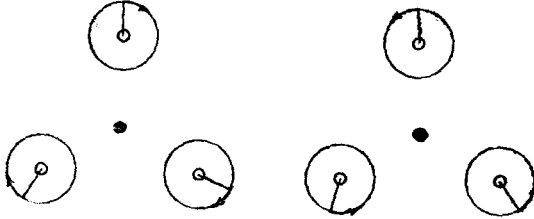


Рис. 9.

Физически такое вырождение выражается в соответствии каждому колебанию, инвариантному относительно поворота на  $\frac{2\pi l_1}{p}$ , при котором достигается самосовмещение другого колебания, инвариантного относительно поворота на  $\frac{2\pi l_2}{p}$  с  $l_2 = p - l_1$ . Другими словами, несущественно, по или против часовой стрелки вращается система. Колебание инвариантно только при значении  $l = 0$  невырождено.

Совместно вырожденными формами нормальных колебаний рис. 4 являются не колебания, изображенные на рисунке, а полученные суперпозицией  $4a + 4d + 4c$  и  $4a + 4c + 4d$  колебания рис. 9. Точки на рис. 9 колеблются по кругам.

Интересно, что эти же вырожденные колебания мы получим, просто изменив направление отсчета времени. Частота при этом изменении останется прежней. Если, например, колебания трех повернутых друг относительно друга на  $120^\circ$  групп происходят с

разностью фаз  $\frac{2\pi}{3}$ , то при изменении направления отсчета времени мы получим другую картину с разностью фаз  $-\frac{2\pi}{3} = \frac{4\pi}{3}$ .

Типы колебаний для группы  $C_p$  описываются целым числом, определенным mod  $p$ , т. е. например для  $p=3$  (как на рис. 9)  $l=1 \equiv 4 \pmod{p}$ , так как  $4-1=p$ .

Для упрощения рассмотрения мы можем объединить совместно вырожденные нормальные координаты  $q_1$  и  $q_2$  в комплексные координаты  $q_1 + iq_2$  и  $q_1 - iq_2$ . При этом представлении (6,1) приводится к виду

$$D = \begin{pmatrix} e^{i\frac{2\pi l}{p}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{2\pi l}{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\frac{2\pi l}{p}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi(p-l)}{p}} \end{pmatrix}. \quad (6,2)$$

Выражение  $q_1 + iq_2$  при выполнении вращения  $C_{(p)}^{(l)}$  просто умножается на  $e^{-i\frac{2\pi l}{p}}$

$$C_p^{(l)}(q_1 + iq_2) = (q_1 + iq_2) e^{-i\frac{2\pi l}{p}}. \quad (6,3)$$

Очевидно, что при  $l = \frac{p}{2}$  ( $p$  — четное)

$$C_p^{\left(\frac{p}{2}\right)}(q_1 + iq_2) = (q_1 + iq_2) e^{-i\pi} = -(q_1 + iq_2). \quad (6,4)$$

Такое колебание мы не можем назвать вырожденным, так как здесь имеет место простая перемена знака нормальной координаты. Это антисимметричное к  $C_p$  колебание. Колебание, симметричное к  $C_p$ , мы получим, как уже сказано, полжив  $l=0$ .

Выбор знака  $q_2$  произволен, и знак  $l$ , согласно (6,3), зависит от него — типы с  $l$  и с  $-l$  тождественны. Для четного  $p$  мы получаем, таким образом,  $\frac{p}{2}$ , для  $p$  нечетного  $\frac{p}{2} - 1$  типов колебаний.

Переходя к более высокой симметрии тетраэдра и октаэдра, мы встречаемся, как следует из расчетов § 5, с трехкратным вырождением. Здесь нормальные координаты трансформируются как трехмерные векторы, по представлениям вида (3,8). Наконец, у молекул группы икосаэдра имеется 4- и 5-кратное вырождение. Более высокого необходимого вырождения у молекул не бывает. Несколько иначе обстоит дело у кристаллов. Колебания кристаллов имеют самое близкое отношение к излагаемым нами вопросам, поэтому уместно будет остановиться на них <sup>23</sup>.

Кристалл можно рассматривать как очень большую молекулу. С точки зрения симметрических соотношений различие между молекулами и кристаллами сводится к тому, что помимо точечной симметрии в кристалле есть еще симметрия переноса вдоль пространственной решетки, которая в комбинации с обычными вращениями и отражениями может дать симметрию винтового дви-

жения и зеркального скольжения. Мы можем подразделить колебания кристалла на внешние и внутренние. Под последними мы будем понимать колебания кристаллических групп, на которые остальные единичные структурные ячейки мало влияют, например колебания ионов  $\text{CO}_3''$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$  и т. д. в кристаллах карбонатов, нитратов и сульфатов. Очевидно, что эти колебания, а также их вырождение аналогичны колебаниям молекулы, с той разницей, что максимальная степень вырождения внутренних кристаллических колебаний равна трем, так как симметрия икосаэдра для кристаллов невозможна. Напротив, внешние кристаллические колебания не имеют аналога у многоатомных молекул, если не считать простого переносного движения молекулы с частотой  $\nu = 0$ . Наиболее упрощенной моделью движения кристалла будет бесконечная линейная цепочка из одинаковых атомов (рис. 10).



Рис. 10.

Атомы могут смещаться только вдоль прямой, нормальным колебанием будет продольная волна, изменяющая фазу на определенную величину  $\varphi$  при прохождении расстояния  $l$  между соседними атомами. Это колебание двукратно вырождено, так как волны — прямая и обратная — распространяются с той же частотой.

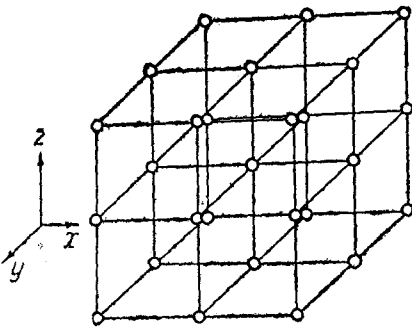


Рис. 11.

Суперпозиция двух вырожденных колебаний дает стоячую волну. Вырождения не будет только при  $\varphi = 0'$  или  $\varphi = \pi$ . Первое значение соответствует переносу кристалла как целого, второе — колебанию соседних частиц во взаимно противоположных направлениях.

$$x_l = a \sin(2\pi\nu t \pm l\varphi). \quad (6,5)$$

При переходе к пространственной модели того же типа (рис. 11) мы встречаемся с восьмикратным вырождением внешних колебаний, соответственно восьми возможным направлениям продольных волн.

При переходе к пространственной модели того же типа (рис. 11) мы встречаемся с восьмикратным вырождением внешних колебаний, соответственно восьми возможным направлениям продольных волн.

	1	2	3	4	5	6	7	8
$x$	+	-	+	+	-	-	+	-
$y$	+	+	-	+	-	+	-	-
$z$	+	+	+	-	+	-	-	-

До сих пор речь шла о необходимом вырождении, т. е. о вырождении, связанном с симметрией задачи. На языке теории групп это означает, что всем совместно вырожденным координатам соответствует одно неприводимое представление, порядок которого равен степени вырождения колебания. Но возможны и такие случаи, когда благодаря особому характеру силовой функции совпадают некоторые из частот таких колебаний, которые необходимым образом не вырождены. Такое вырождение называется случайным<sup>24</sup>. На практике чаще приходится встречаться с такими случаями, когда либо между частотами существует целочисленное отношение (частоты  $\nu_1 = 667,5 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 \cong 2\nu_1 = 1330 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CO}_2$ ), либо сумма двух частот равна третьей (частоты  $\nu_1 = 313 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 459 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3 \cong \nu_1 + \nu_2 = 775 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CCl}_4$ ) и т. д. Подобные совпадения дают резонанс и приводят к существенным осложнениям спектра. Например в случае  $\text{CO}_2$ <sup>9,25</sup> благодаря резонансу случайное вырождение снимается, и частота  $1330 \text{ см}^{-1}$  расщепляется на 2 частоты:  $1285 \text{ см}^{-1}$  и  $1388 \text{ см}^{-1}$ . Это происходит потому, что случайное вырождение не характерно для симметрии молекулы. Введение некоторого возмущения, не изменяющего симметрии системы и поэтому сохраняющего нормальное вырождение, — именно всегда присутствующего ангармонического члена в выражении потенциальной энергии, снимает случайное вырождение. Л. И. Мандельштам дает красивое истолкование соотношений в спектре  $\text{CO}_2$  при помощи классической аналогии с параметрическим резонансом.<sup>26</sup>

## §. 7. ПРАВИЛА ОТБОРА

Для того чтобы от теории перейти к эксперименту и тем самым проверить ее, необходимо узнать, какие из возможных для данной молекулы нормальных колебаний разрешены и запрещены в спектрах правилами отбора.

Инфракрасные спектры определяются поведением вектора электрического момента при колебаниях. Раман-спектры — поведением тензора поляризуемости. Различие в характере этих физических величин создает различие в правилах отбора для того и другого случая. Общим для электрического момента и поляризуемости является то, что они зависят от отдельных нормальных смещений аддитивно, поэтому в инфракрасном и в Раман-спектре появляются отдельные, не влияющие друг на друга нормальные частоты.

Квантово-механически правила отбора находятся при помощи построения матричных элементов перехода между соответствующими уровнями энергии<sup>27</sup>. Так например, матричным элементом перехода между уровнями  $E_n$  и  $E_p$ , связанного с испусканием или поглощением частоты  $\nu_{np}$ , для инфракрасного спектра будет

$$M_{nk} = \int \tilde{\psi}(q) M(q) \psi_k(q) dq. \quad (7,1)$$



Если  $M_{nk} = 0$  то частота  $\nu_{nk}$  запрещена в инфракрасном спектре.

Зависимость правил отбора от симметрии молекулы изучалась многими. Однако наиболее простая классификация может быть осуществлена только при помощи теории групп.

Собственные функции  $\tilde{\psi}_n(q)$  и  $\psi_k(q)$  для уравнения Шредингера, допускающего симметрию группы  $G$ , трансформируются как соответствующие нормальные координаты  $q$ . Введение ангармонического члена не меняет дела, так как симметрия молекулы при этом не нарушается — возмущенные собственные функции трансформируются по тем же представлениям. На этом обстоятельстве и основывается возможность применения теории групп к вопросу об активности колебаний.

Правило теории групп для определения активности колебаний может быть наиболее удобно сформулировано следующим образом<sup>24,45</sup>. Надо построить прямое произведение  $D_n \cdot D_k$  неприводимых представлений  $D_n$  и  $D_k$ , соответствующих собственным функциям  $\tilde{\psi}_n(q)$  и  $\psi_k(q)$  (ср. стр. 342). Прямым произведением в теории групп называется группа, построенная из всех возможных произведений членов двух групп, не содержащих, за исключением единицы, общих элементов, причем каждый элемент одной из групп перестановочен с каждым элементом другой. Такое же определение относится и к представлениям одной группы  $G$ . Прямое произведение может быть вновь разложено на неприводимые составные части.

$$D_n \cdot D_k = D_1 + D_2 + \dots + D_l. \quad (7,2)$$

Так как для колебательного перехода из основного состояния  $0 \rightarrow 1$  функция  $\tilde{\psi}_n(q)$  трансформируется по единичному представлению, то  $D_n = 1$ , и вместо ряда (7,2) мы напишем ряд

$$D_k = D_1 + D_2 + \dots + D_l. \quad (7,3)$$

Здесь справа стоят представления групп симметрии с характерами, вычисленными по Бете (§ 5). Также надо разложить на неприводимые представления группы симметрии  $G$  и представление вектора  $M$  электрического момента  $D_M$ . Это представление трехмерного полярного вектора (3,7), обладающее характером

$$\chi_M = \pm(1 + 2 \cos \varphi). \quad (7,3')$$

Разложение на неприводимые представления осуществляется, как было показано, путем разложения характера в ряд Фурье. Итак,

$$D_M = D_1' + D_2' + \dots + D_l'. \quad (7,4)$$

Если хоть одно из представлений в ряду (7,2) совпадает с хотя бы одним из представлений в ряду (7,4), то переход  $n \rightarrow k$  разрешен, и частота  $\nu_{nk}$  активна в инфракрасном спектре, так как только в этом случае выражение (7,1) не равно нулю\*.

\* Это правило следует из соотношений ортогональности между неприводимыми представлениями и может быть выведено след. образом:

Ван-дер-Варден доказывает теорему<sup>48</sup>, согласно которой при разло-

Такова абстрактно-математическая формулировка физически вполне очевидных соотношений — именно того, что в инфракрасном спектре активны только те колебания, которые связаны с изменением электрического момента молекулы.

Правила отбора для Раман-спектров находятся аналогичным образом путем построения соответствующих матричных элементов

$$\alpha_{nk} = \int \tilde{\psi}_n(q) \alpha(q) \psi_k(q) d\tau. \quad (7,5)$$

Здесь существенна величина поляризуемости —  $\alpha$  и ее изменения в зависимости от изменений нормальных координат  $q$ . Мы видели, в § 2, что  $\alpha$  можно разложить в ряд по степеням  $q$ . Если считать колебания гармоническими, и, следовательно, ограничиться основным тоном, то

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=q_0} q. \quad (7,9)$$

Раман-эффект связан именно со значением  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ . Равенство первой производной нулю — наличие экстремума (минимума или максимума) поляризуемости означает запрет соответствующего колебания в Раман-спектре. Так например, легко понять неактивность в Раман-спектре основных колебаний ионной связи. В самом деле, здесь  $\alpha$  вообще не зависит от  $q$ , так как вся валентная, а значит и оптически деятельная электронная оболочка молекулы стянута к одному лишь ядру и поэтому не деформируется при колебании.

Теория групп находит правила отбора для Раман-эффекта так же, как для инфракрасных спектров, с той разницей, что вместо представления  $D_M$  вектора электрического момента надо разлагать

жени некоторой системы функций, соответствующей приводимому представлению  $D$  по полной ортогональной системе функций, которым соответствуют неприводимые представления  $D_i$  — будут не равны нулю коэффициенты только при тех основных функциях, представления которых содержатся в  $D$  как составные части. В нашем случае:

$$\tilde{\psi}_n M = \sum_i \psi_i a_{ni}. \quad (7,5')$$

и в силу ортогональности функций  $\psi_i$

$$M_{nk} = a_{nk}. \quad (7,6)$$

и  $a_{nk} \neq 0$  только если прямое произведение

$$D_n \cdot D_M = D_1'' + D_2'' + \dots + D_r'' \quad (7,7)$$

содержит  $D_k$  как составную часть. Отсюда нетрудно перейти к вышеприведенной формулировке, доказав на основании соотношений между характеристиками, что если  $D_n \cdot D_M$  содержит  $D_k$ , то и  $D_n \cdot D_k$  содержит  $D_k$  и  $D_M$  содержит  $D_n$ .

на неприводимые части представление поляризуемости  $D_a$ . В § 2 было показано, что  $\alpha$  трансформируется как симметрический тензор. Представление симметрического тензора шестирядное, оно распадается на две неприводимых части — однорядную и пятирядную, соответственно скалярной и анизотропной частям тензора поляризуемости (рис. 12).

Характер изображенного на рис. представления  $D_a$  будет, очевидно, равен сумме характеров одномерного и пятимерного представлений группы вращений (ср. 344). Именно

$$\chi(\varphi) = 2 + 2 \cos \varphi + 2 \cos 2\varphi = 4 \cos^2 \varphi + 2 \cos \varphi. \quad (7,10)$$

Разлагая  $\chi(\varphi)$  по характерам группы симметрии  $G$ , мы найдем правила отбора для Раман-эффекта так же, как и для инфракрасного спектра. Что правила эти должны различаться, очевидно и без расчетов. Рассмотрим например систему с центром симметрии. При отражении в центре знак  $M$  меняется, а знак  $\alpha$  не меняется, так как эллипсоид поляризуемости сам имеет центр. Отсюда следует, что для симметричного колебания

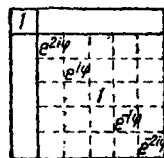


Рис. 12.

$$\left. \begin{aligned} M_{nk} &= \int \tilde{\psi}_n(q) M(q) \psi_k(q) dq = \\ &= - \int \tilde{\psi}_n(q) M(q) \psi_k(q) dq = 0; \\ \alpha_{nk} &= \int \tilde{\psi}_n(q) \alpha(q) \psi_k(q) dq \neq 0, \end{aligned} \right\} \quad (7,11)$$

т. е. оно разрешено в Раман-спектре, но запрещено в инфракрасном, при антисимметричном колебании при отражении меняется знак функции  $\psi_k(q)$ , поэтому имеет место обратное условие — антисимметричное колебание разрешено в инфракрасном спектре и запрещено в рамановском. Более общее выражение этого так называемого альтернативного запрета гласит, что в Раман-спектре комбинируют только термы одинаковой расы — либо только симметричные, либо только антисимметричные. Для инфракрасного спектра, напротив, комбинируют термы только различных рас — известное правило Лапорта.

Из соотношений между скалярной и анизотропной частями тензора поляризуемости  $\alpha_I$  и  $\alpha_{II}$  следуют поляризационные свойства линий. Как было указано в § 2, степень деполаризации  $\rho_R$  для рамановского рассеяния равна

$$\rho_R = \frac{6\alpha_{II}'^2}{45\alpha_I'^2 + 7\alpha_{II}'^2}, \quad (7,12)$$

где  $\alpha_I'$  и  $\alpha_{II}'$  — производные соответствующих частей поляризуемости по нормальным координатам. Максимальное значение  $\rho_R$  дости-

гается при равенстве нулю скалярной части  $\alpha_1'$ . Оно равно  $\frac{6}{7} = 0,86$ . Наоборот, если нулю равна анизотропная часть, то  $\rho_R = 0$ , линия полностью поляризована. Для нахождения поляризационных отношений следует искать правила отбора порознь для  $\alpha_1$ , трансформирующегося по единичному представлению, и для  $\alpha_{11}$ , трансформируемого по пятимерному представлению с характером  $1 + 2 \cos \varphi + 2 \cos 2\varphi$ . Расчет показывает, что для всех Раман-линий, относящихся к неполно-симметричным колебаниям,  $\rho_R = \frac{6}{7}$ , т. е. скалярная часть равна нулю. Для полностью симметрических колебаний молекул, принадлежащих к кубической симметрии, эллипсоид поляризуемости обращается в сферу и  $\alpha_{11} = 0$ ,  $\rho_R = 0$ ; соответственная линия спектра не деполаризована. Для полностью симметрических колебаний молекул с симметрией, ниже кубической  $\alpha_1' \neq 0$  и  $\alpha_{11}' \neq 0$ , поэтому  $0 \leq \rho_R \leq \frac{6}{7}$ . Точное значение определяется не симметрией, но практически оно большей частью меньше 0,5.

До сих пор речь шла только об основных тонах в спектрах. Однако действительные колебания никогда не бывают строго гармоническими, благодаря чему помимо основных тонов в спектрах наблюдаются обладающие значительно меньшей интенсивностью обертона  $n\nu$  и комбинационные колебания с частотами

$$\nu_\lambda \pm \nu_\mu. \quad (7,13)$$

Они появляются именно вследствие нарушения гармоничности и возникающего благодаря этому взаимодействия нормальных колебаний. Правила отбора и поляризационные отношения для комбинационных частот также связаны с симметрией молекулы, но отличаются от правил отбора и поляризационных отношений для основного тона. Например, если имеется центр симметрии и существуют 2 колебания  $\nu_s$  и  $\nu_a$ , симметричное и антисимметричное относительно центра, то в Раман-спектре разрешено  $\nu_s$ , а в инфракрасном  $\nu_a$ . Что же касается комбинационных частот, то в Раман-эффекте разрешены все частоты вида

$$n\nu_s \pm 2m\nu_a, \quad (7,14)$$

где  $n, m = 0, 1, 2, \dots$ ,  
а в инфракрасном все частоты вида

$$n\nu_s \pm (2m + 1)\nu_a, \quad (7,15)$$

где  $n, m = 0, 1, 2, \dots$ .

Таким образом неактивное колебание может в комбинации с активным оказаться также активным. Правила отбора и в этих случаях выводятся при помощи теории групп, что было впервые осуществлено Тиссой<sup>24</sup>.

### § 8. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ. АССОЦИИРОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим результаты таких расчетов для некоторых простейших молекул.

Молекула  $XY_2$ . Если атомы  $Y$  равнозначны, то возможны две модели — линейная (рис. 13), разобранная на стр. 356 и угловая. Группа симметрии для линейной модели состоит из идентичности  $E$  отражения в центре  $X$  и бесконечного ряда вращений около оси  $XYX$ . Это группа  $D_{\infty}$ . Число нормальных колебаний равно  $3N - 5$ , т. е. четырем. Как было уже показано, два из них невырождены — симметричное и антисимметричное, а третье вырождено — дважды. Рис. 8 изображает эти колебания, если принять систему валентных сил. Колебания рис. 8а и 8б называются согласно Мекке<sup>2</sup> валентными

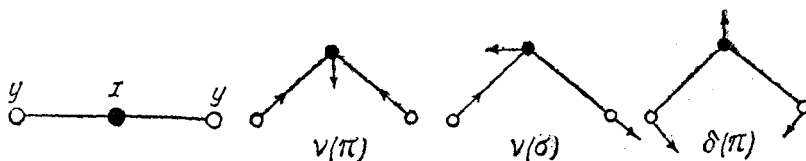


Рис. 13.

Рис. 14.

колебаниями, соответственно симметрическим и антисимметрическим и обозначаются  $\nu(s)$  и  $\nu(a)$ . Вырожденное колебание рис. 8с происходит в перпендикулярном к валентным штрихам направлении — это деформационное колебание  $\delta$ .

Колебания  $\nu(a)$  и  $\delta$  антисимметричны к центру симметрии и запрещены поэтому в Раман-эффekte. В инфракрасном запрещено колебание  $\nu(s)$ .

Для угловой модели число нормальных колебаний  $3N - 6 = 3$ . Колебания те же, но с исчезновением оси вращения  $XYX$  исчезает и вырождение (рис. 14).

Символы  $\pi$  и  $\sigma$  Мекке<sup>2</sup> вводит для обозначения колебаний, происходящих вдоль вектора электрического момента и перпендикулярно к нему в том случае, если молекула обладает моментом.

Все колебания решены как в Раман-спектре, так и в инфракрасном спектре, причем  $\rho_{\nu(\pi)} \leq 0,86$ ;  $\rho_{\delta(\pi)} \leq 0,86$ , а  $\rho_{\nu(\sigma)} = 0,86$ . Мы видим, что измерение степени деполаризации, да и самое число линий в спектре, указывает нам, как построена молекула. Линейными оказываются такие молекулы, как  $CO_2$ ,  $CS_2$  и т. д., угловыми —  $H_2O$ ,  $SO_2$  и др.

Молекула  $XY_3$ . Обще-симметрические соображения допускают как плоскую модель равностороннего треугольника, так и пирамиду. Проведем расчет полностью для обоих случаев.

Симметрия плоской модели — это симметрия группы диэдра с плоскостью симметрии, перпендикулярной оси, — группа  $D_3$ . Она состоит из шести элементов — идентичности, двух вращений на  $\frac{2\pi}{3}$  и трех вращений на  $\pi$ . Таблица характеров и всех нужных для вычислений величин имеет следующий вид (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Группа $D_3$	$E(1)$	$C_3(2)$	$C_2(3)$	
Представление $A_1$	1	1	1	$\chi_1$
$A_2$	1	1	-1	$\chi_2$
$K$	2	-1	0	$\chi_3$
$u_R$	4	1	2	
$\varphi_R$	0	$\frac{2\pi}{3}$	$\pi$	
$\pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$	3	0	1	
$\chi(R) = (u_R - 2)(1 + 2 \cos \varphi_R)$ (для чистого вращения)	6	0	0	
$\chi_M = \pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$	3	0	-1	
$\chi_a = 4 \cos^2 \varphi_R + 4 \cos \varphi_R$	6	0	2	
$\chi_{\pi_1} = 1$	1	1	1	
$\chi_{\pi_2} = 4 \cos^2 \varphi_R + 2 \cos \varphi_R - 1$	5	-1	1	

Прежде всего находим, какие вообще колебания возможны. Для этого осуществляем разложение  $\chi(R)$  на  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  и  $\chi_3$  (ср. стр. 355). Результат

$$\chi(R) = \chi_1(R) + \chi_2(R) + 2\chi_3(R). \quad (8,1)$$

Число частот равно 4, из них две принадлежат невырожденным и две—двукратно вырожденным колебаниям. Всего  $3N - 6 = 6$  колебаний. Представление  $A_1$  соответствует симметричному,  $A_2$  — антисимметричному,  $K$  — вырожденным колебаниям.

Проведем разложение  $\chi_M$

$$\chi_M = a_1\chi_1 + a_2\chi_2 + a_3\chi_3 \quad (8,2)$$

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{6} (1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot -1) = 0, \\ a_2 &= \frac{1}{6} (1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot -1 \cdot -1) = 1, \\ a_3 &= \frac{1}{6} (1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot -1 \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot -1) = 1, \end{aligned} \right\} \quad (8,3)$$

т. е.

$$\chi_M = \chi_2 + \chi_3. \quad (8,4)$$

Представление электрического момента разлагается на представления с характеристиками  $\chi_3$  и  $\chi_2$ , содержащимися и в разложении  $\chi(R)$  (из них  $\chi_2$  — дважды). Таким образом 3 из 4 частот разрешены в инфракрасном спектре, запрещена одна невырожденная частота.

Для нахождения правил отбора и поляризационных отношений проводим разложение на неприводимые представления представлений  $\alpha_I$  — скалярной части тензора поляризуемости и  $\alpha_{II}$  — его анизотропной части.

Расчет дает:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha I} &= \chi_1, & (8,5) \\ \chi_{\alpha II} &= \chi_1 + 2\chi_2, & (8,6) \end{aligned}$$

т. е. невырожденное колебание с представлением  $A_1$  разрешено в Раман-спектре и имеет  $\rho_R < 0,86$ , так как и  $\alpha_I$  и  $\alpha_{II}$  для него не равны нулю. Колебание  $A_2$  в Раман-спектре запрещено. Наконец, оба вырожденных колебания  $K$  разрешены в Раман-спектре и имеют степени деполаризации, равные 0,86, так как здесь запрещена скалярная часть. Колебание  $A_1$ , разрешенное в Раман-спектре и запрещенное в инфракрасном, очевидно полностью симметрическое колебание (рис. 15).



Рис. 15.

Для пирамидальной модели мы имеем группу симметрии  $C_{3v}$ , изоморфную с группой  $D_3$ . Она содержит столько же элементов и их классов, сколько в группе  $D_3$ , и имеет те же характеры. Разница состоит в том, что вместо вращений  $C_3$  здесь появятся отражения от трех плоскостей, проходящих через вершину, и один из углов —  $\sigma_v$ . Таблица имеет вид (характеры  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  прежние):

ТАБЛИЦА 4

Группа $C_{3v}$	$E(1)$	$C_3(2)$	$\sigma_v(3)$
$u_R$	4	1	2
$\varphi_R$	0	$\frac{2\pi}{3}$	$\pi$
$\pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$	3	0	1
$\chi(R) = \begin{cases} (u^R - 2)(1 + 2 \cos \varphi_R) & \text{вращ.} \\ -u_R(1 + 2 \cos \varphi_R) & \text{отраж.} \end{cases}$	6	0	2
$\chi_M = \pm(1 + 2 \cos R)$	3	0	1
$\chi_{\alpha I}$	1	1	1
$\chi_{\alpha II}$	5	-1	1

Аналогичный расчет дает:

$$\chi(R) = 2\chi_1(R) + 2\chi_2(R) \quad (8,7)$$

Возможны четыре частоты — 2 симметричных, невырожденных и 2 — двукратно вырожденных

$$\chi_M = \chi_1 + \chi_2, \quad (8,8)$$

$$\chi_{\alpha 1} = \chi_1, \quad (8,9)$$

$$\chi_{\alpha II} = \chi_1 + 2\chi_2. \quad (8,10)$$

Все колебания разрешены и в инфракрасном и в Раман-спектре. Степени деполаризации равны

$$< 0,86; < 0,86; 0,86; 0,86.$$

Если исходить из системы валентных сил, то графически эти колебания изобразятся так (колебания спроектированы на плоскость, проходящую через ось симметрии) (рис. 16):

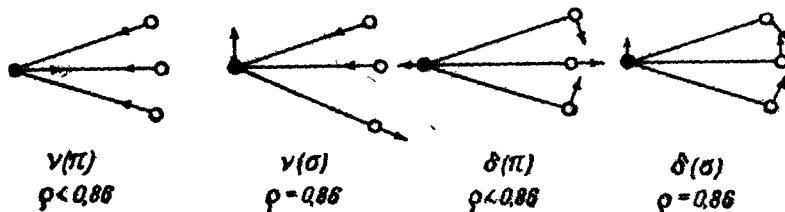


Рис. 16.

Двукратно вырождены колебания  $\nu(\sigma)$  и  $\delta(\sigma)$ , так как здесь смещение происходит перпендикулярно к оси симметрии, а таких независимых направлений 2.

Мы видим, что спектры плоской и пирамидальной молекул отличаются. Плоско построены ионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , пирамидально — аммиак  $\text{NH}_3$  и многие галогидные соединения трехвалентных металлов и металлоидов. Например Раман-спектр  $\text{PCl}_3$  состоит из следующих частот

ТАБЛИЦА 5

$\nu$ см <sup>-1</sup>	$\rho R$
190	0,86
258	0,28
484	0,86
511	0,16

Молекула  $\text{XY}_4$ . Мы уже нашли, какие колебания возможны для тетраэдрической модели  $\text{XY}_4$  (стр. 355). Мы получили

$$\chi(R) = \chi_1(R) + \chi_2(R) + 2\chi_5(R). \quad (8,11)$$

Такое же разложение для M и  $\alpha_1$  дает

$$\chi_M + \chi_5, \quad (8,12)$$

$$\chi_{\alpha 1} = \chi_1, \quad (8,13)$$

$$\chi_{\alpha II} = \chi_2 + \chi_5. \quad (8,14)$$

В инфракрасном спектре разрешены только два трехкратно вырожденных колебания. В Раман-спектре разрешены все три колеба-



ния — из них для первого, невырожденного имеется только скалярная часть, а для двухкратно- и трехкратновырожденных колебаний только анизотропная. Следовательно, степени деполаризации будут  $\rho = 0; 0,86; 0,86; 0,86$ .

Приняв систему центральных сил, мы можем, следуя Теллеру<sup>29</sup>, так изобразить эти колебания (рис. 17).

Здесь рис. 17а изображает полносимметрическое невырожденное колебание  $\nu_1$ , рис. 17б — 3 совместно вырожденных колебания  $\nu_2$ , симметрические к плоскости, проходящей через ось  $X$  и ребро (1,2) и неизменяющиеся при вращении с последующим отражением около оси  $X$ . Эти колебания изображаются соответственно сплошными, прерывистыми и пунктирными стрелками. Однако степень вырождения равна не 3, а 2, так как между тремя нарисованными колебаниями существует линейная зависимость (ср. рис. 4 и примечание на стр. 346). На рис. 17с изображено колебание  $\nu_3$ , равносильное смещению жесткого тетраэдра относительно центра. Так как смещение может осуществляться в любом из трех координатных направлений, то колебание это трижды вырождено. Наконец, рис. 17д дает также трехкратно вырожденное колебание.

Если принять систему валентных сил, то графическое начертание колебаний  $XU_4$  будет иным. Приводим его, а также изображение тех колебаний, которые получаются при последовательном замещении атомов  $Y$  на атомы  $Z$  (например  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_4$ ) (рис. 18<sup>30</sup>).

Центральный атом остается при  $\delta_{1,2}$  и  $\nu_1$  в покое, а при  $\delta_{3,4}$  и  $\nu_{2,3,4}$  пробегает пространственные траектории, которые не могут быть изображены на рисунке, также неизображаемые разности фаз линейных путей угловых атомов обозначаются двойной стрелкой. Мы видим, что при последовательном замещении, связанном с понижением симметрии, вырождение снимается, уничтожаясь совсем для  $XU_2Z_2$ . С этим же обстоятельством снятия вырождения приходится встречаться при ассоциации молекул<sup>31</sup>.

В ряде случаев, в результате Ван-дер-Ваальсова взаимодействия, не сопряженного с появлением новых связей, спектры могут изме-

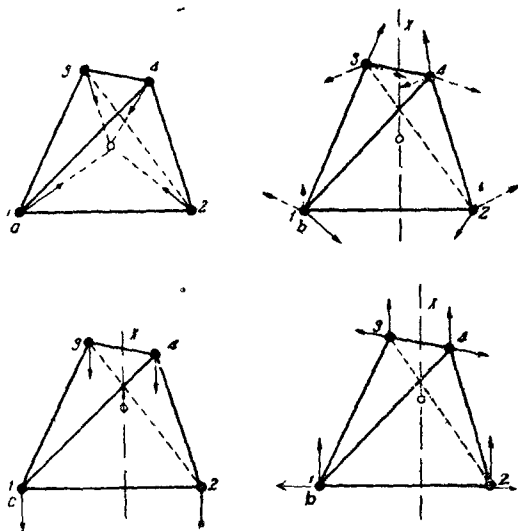


Рис. 17.

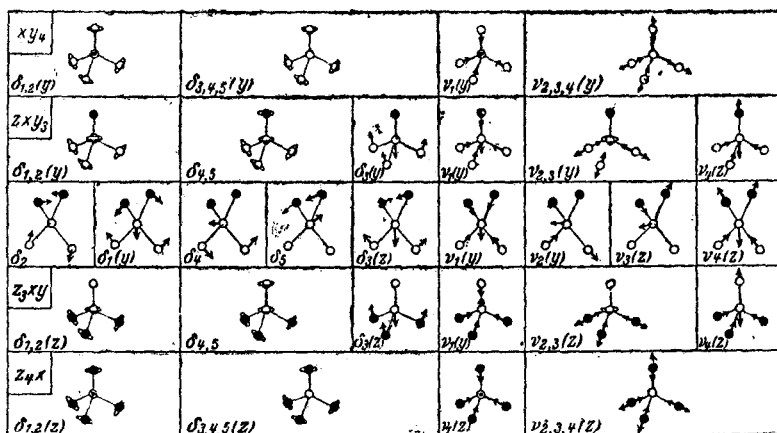


Рис. 18.

ниться благодаря незначительным изменениям симметрии. Например линейная молекула  $XU_2$  под действием Ван-дер-Ваальсовых сил может изогнуться, что, очевидно, приведет к появлению двух новых линий в Раман-спектре. Можно показать, что симметрия в результате такого взаимодействия не может повышаться, а может либо сохраняться, либо переходить в изоморфную группу, либо понижаться. Это связано с тем, что Ван-дер-Ваальсовы силы: дисперсионные, электростатические и индукционные, определяются величинами электрического момента и поляризуемости, которые сами обладают той же симметрией. Именно главные значения эллипсоида поляризуемости направлены по осям симметрии. Это же относится к вектору результирующего момента. Таким образом смещение частицы может происходить только вдоль оси симметрии. Вырождение в результате ассоциационного взаимодействия может понизиться, но не повыситься.

Применению теории групп к колебаниям всевозможных молекул посвящена работа Вильсона<sup>46</sup>. Им же особенно подробно проанализированы при помощи этого метода колебания молекулы бензона  $C_6H_6$ <sup>47</sup>.

### § 9. Область приложимости

Область приложимости теории групп к молекулярным спектрам весьма обширна, так как в основе ее лежат предположения о симметрии, носящие наиболее общий характер. Существенное ограничение вносится требованием гармоничности колебаний, однако поскольку возмущение, вносимое ангармоническим членом, не нарушает симметрии молекулы, мы можем оперировать гармоническими колебаниями. Ангармоничность выразится только в появлении комбинационных и обертонов, правила отбора для которых опять-таки могут быть получены при помощи теории групп.

Теория имеет наибольшее значение для Раман-эффекта. Именно здесь, благодаря наличию поляризационных отношений она может быть полностью проверена на опыте. И здесь область ее приложения совпадает с областью приложения классической теории поляризуемости Плачека<sup>32</sup>. Основным условием приложения является достаточное отдаление частот падающего света от всех частот поглощения. Это отдаление должно быть велико по сравнению с расщеплением электронных состояний, обусловленным движением ядер.

$$\nu \gg \nu_{k\sigma} \quad \nu_e - \nu \gg \nu_{k\sigma} \quad (9,1)$$

В области поглощения тензор поляризуемости может содержать антисимметрическую часть, что ведет к изменению правил отбора и поляризационных отношений.

Все выведенные нами соотношения относились к основному, невозбужденному электронному состоянию. Для возбужденного состояния все соотношения могут сильно исказиться. Теория поляризуемости пренебрегает вырождением основного электронного состояния. Таким образом мы совершенно отвлекаемся от характера строения и возбуждения электронной оболочки, оставив за ней только возможность следовать за колебаниями ядер.

Напротив, наличие ротационных уровней не вносит никаких ограничений. Пользуясь той же теорией поляризуемости, мы можем вывести все важнейшие соотношения, полностью подтвержденные опытом<sup>33</sup>. Так например, получается альтернативный запрет для ротационных уровней в инфракрасном спектре и в спектре Рамана.

Представляет интерес, в какой мере возможно прийти при помощи изложенной теории влияния симметрии на свойства спектров к численным значениям частот, к вычислению внутримолекулярного распределения сил. Эта задача, простая для двухатомных молекул, для многоатомных молекул весьма осложняется. Здесь мы не можем уже однозначно вычислить коэффициент упругости связи, зная частоту колебания.  $N$ -атомная молекула имеет  $s = 3N - 6$  ( $3N - 5$ ) нормальных частот. Между тем, действующие при колебании силы задаются  $\frac{s(s+1)}{2}$  постоянными, следовательно одних частот для определения этих постоянных недостаточно. Необходимо, кроме того, охарактеризовать относительные величины смещений и направления сил, действующих на частицы при том или ином колебании, — задать форму этого колебания. В известной мере эта задача решается при помощи теории групп, и, исходя из определенного экспериментального материала, можно, сопоставляя его с теорией, определить характер связи в молекуле. Однако эта принципиальная возможность сильно уменьшается благодаря тому, что действительные условия не таковы, как они изложены нами. В самом деле, мы все время оперировали с некоторой идеализацией, которая оказывается уже непригодной при вычислении сил. Молекула не только колеблется, она способна еще и вращаться, как ассимметрический волчок, причем вращение это взаимодействует

с колебанием, вызывая силы Кориолиса и т. д.<sup>45</sup>. Это очень осложняет картину. Задача становится практически неразрешимой. Сверх того, говоря о  $\frac{s(s+1)}{2}$  постоянных, мы исходим из гармонического закона колебаний. Ангармоничность, мало влияющая на общеструктурные, симметрические отношения, очень отражается на значении частот. Таким образом на вопрос о возможности применения структурно-симметрической теории к определению сил, действующих внутри молекулы, следует пока ответить отрицательно. Равным образом это относится к вопросу об интенсивности колебаний. Правда, что для некоторых случаев мы можем дать качественный закон интенсивности. Именно, рассматривая правила отбора, можно сказать, что полносимметрические колебания дают наиболее интенсивные линии в Раман-спектре, так как для них представлены и скалярная и анизотропная часть тензора поляризуемости. Это же относится к полносимметрическим колебаниям молекул кубической системы, для которых разрешена только скалярная часть, потому что скалярная часть представляет собой среднее из значений главных осей эллипсоида поляризуемости, а анизотропная определяется разностями между этими главными значениями и поэтому значительно меньше скалярной. Эти правила, конечно, только качественные. Бухгейм<sup>34</sup> делает попытку оценить интенсивность Раман-линии по сравнению с известной интенсивностью релеевской линии, исходя из той же классической теории поляризуемости. Именно, так как

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0, \quad (9,2)$$

то интенсивности Раман- и релеевской линии относятся как

$$\frac{I_{\nu - \nu_k}}{I_{\nu}} \sim \frac{\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0^2 q_0^2}{\alpha^2}. \quad (9,3)$$

Экспериментально это отношение около 0,1. Отсюда Бухгейм получает значение для  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ , равное  $\sim 10^{-10} \text{ см}^2$  ( $\alpha \sim 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $q_0 \sim 10^{-9} \text{ см}$ ) и для  $\left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0$  равное  $\sim 10^{-8} \text{ см}$ . Большого значения этим вычислениям придавать не следует уже потому, что классическая теория для интенсивностей принципиально неприменима: она не дает ни значения  $q_0$  ни, например, правильного отношения между стоксовыми и антистоксовыми трабантами в Раман-спектре.

Структурно-симметрическая теория может охарактеризовать нам строение молекулы, как целого, ее симметрию, но не может дать нам значений сил, действующих на частицы или их амплитуд.

Можно привлечь другие явления — например изотопию. Здесь, заменяя одни атомы другими, как индикаторами (что стало возможно в последнее время благодаря тому, что тяжелый водород оказался доступен физико-химикам), мы сумеем упростить расшифровку спектра и притти, в конечном счете, к определенным результатам, касающимся распределения сил в молекуле. Сравнивая результаты спектроскопического исследования вещества с его Керр-эффектом, с рефракцией, со значениями дипольного момента и т. д., можно построить эллипсоид поляризуемости молекулы и указать величины его главных осей. Здесь существенно также и релеевское рассеяние. Однако рассмотрение этих интересных вопросов завело бы нас слишком далеко, мы сознательно ограничиваемся одной областью. В следующем, заключительном параграфе будут приведены некоторые примеры приложения теории к экспериментальному материалу, иллюстрирующие изложенные положения.

#### § 10. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

Теория, как было уже указано, может быть проверена с особой полнотой при изучении Раман-спектров. За недолгое время своего существования Раман-спектроскопия перегнула по количеству материала инфракрасную спектроскопию. В обзоре, напечатанном около двух лет назад, Кольрауш<sup>35</sup> указывает, что по Раман-эффекту сделано 760 работ, в которых исследованы 1880 спектров 1000 молекул. За истекшие два года к этим работам, наверно, добавилась новая сотня, если не больше. Однако, к сожалению, в подавляющей части работ не производились поляризационные измерения, что значительно снижало ценность этих работ. Еще больше она понижалась благодаря тому, что основной целью исследователей являлись идентификация веществ и определение энергии связей. При этом общеструктурные определения отодвинулись на задний план. Теоретическая интерпретация полученных спектров осуществлялась на основе самых грубых соображений о гармоническом характере связей. Для расчета вводилась либо система валентных, либо система центральных сил. Ниже мы на примере покажем, к каким ошибкам может привести подобный метод рассмотрения, если не учитывать структурно-симметрических соотношений. Конечно, сравнение спектров молекул между собой может дать многое. Установление неизменяемости частот, присущих тем или иным группам и связям, представляет собой вполне реальное достижение. Однако только сопоставление обычных данных с данными поляризационного эксперимента и структурно-симметрической теории позволяет наиболее полным образом охарактеризовать строение и свойства молекулы. Известные успехи могут быть достигнуты и без поляризационных отношений, при изучении межмолекулярного взаимодействия. Однако и здесь, как уже указывалось и будет еще показано ниже, структурно-симметрическая теория весьма существенна.

Ограниченность и спорность данных системы центральных,

сил иллюстрируется работой Бродского и Зака<sup>36</sup>. Эти авторы изучали Раман-спектры треххлористого мышьяка в различных растворителях. Они предприняли расчет констант, характеризующих молекулу  $\text{AsCl}_3$ , исходя из правильного предположения, что эта молекула пирамидальна. Расчет по системе центральных сил, проведенный по Деннисону<sup>37</sup>, основывался на отнесении частот  $\nu_1 = 410 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 159 \text{ см}^{-1}$  к невырожденным колебаниям вдоль оси симметрии и  $\nu_3 = 372 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4 = 195 \text{ см}^{-1}$  к дважды вырожденным колебаниям, перпендикулярным к этой оси. Результат расчета показал хорошее совпадение с электронографическими данными, причем обратный пересчет из этих данных дал частоты  $\nu_1 = 436 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 150 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 387 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 188 \text{ см}^{-1}$ . Но на самом деле это совпадение является чисто случайным. Авторы не учли поляризационных отношений в спектре  $\text{AsCl}_3$ , дающих совершенно иное распределение частот. Именно для  $\text{AsCl}_3$  имеются следующие данные<sup>38, 39</sup>.

ТАБЛИЦА 6

$\nu \text{ см}^{-1}$	$\rho_R$	Колебание
410	0,08	} $\nu$ ( $\pi$ ) невырожденное $\delta$ ( $\pi$ ) невырожденное вырожденные дважды
195	0,42	
372	0,86	
159	0,86	

Таким образом одна система центральных сил без учета симметрических отношений не может привести к правильному результату<sup>48</sup>.

То обстоятельство, что мы почти ничего не можем сказать о численных значениях частот, исходя из структуры молекулы, опять-таки можно иллюстрировать примером тригалогенидов. Рассмотрим следующую таблицу, относящуюся к пирамидальным молекулам  $\text{PBr}_3$  и  $\text{PCl}_3$ .

ТАБЛИЦА 7

$\text{PBr}_3$		$\text{PCl}_3$	
$\nu \text{ см}^{-1}$	$\rho_R$	$\nu \text{ см}^{-1}$	$\rho_R$
116	0,86	190	0,86
162	0,185	258	0,28
380	0,28	484	0,86
400	0,86	511	0,16

Мы видим, что последовательность частот меняется даже для очень близких по своему строению и составу молекул, самая большая

для  $\text{PCl}_3$  частота  $511 \text{ см}^{-1}$  принадлежит полностью симметрическому колебанию  $\nu(\pi)$  и обладает наименьшей степенью деполяризации  $\rho_R = 0,16$ . Но если бы мы, не выполняя поляризационных измерений, сочли бы самую большую для  $\text{PBr}_3$  частоту  $400 \text{ см}^{-1}$  также частотой полностью симметрического колебания, то мы сделали бы грубую ошибку, так как  $\rho_R$  этой частоты равна  $0,86$ . Частоте  $511 \text{ см}^{-1}$   $\text{PCl}_3$  соответствует частота  $380 \text{ см}^{-1}$   $\text{PBr}_3$ .

Ошибки, связанные с недооценкой симметрической теории, часто встречаются также при идентификации комбинационных тонов.

Покажем на примере, как уже знание самых простых структурно-симметрических соотношений позволяет определить строение молекулы. Для двугалоидозамещенных этилена —  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  возможны два изомера — *Cis*- и *Trans*-Трумпи<sup>41</sup>, исследовавший Ра-

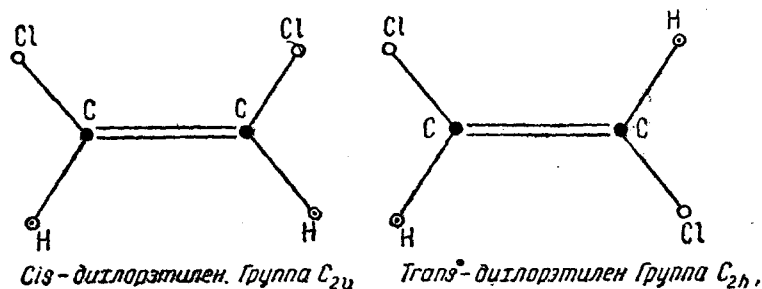


Рис. 19.

ман-спектры обоих изомеров, справедливо указывает, что спектр *Cis*-изомера должен содержать большее число линий и большее число линий с высокой степенью деполяризации, чем *Trans*-изомер. Действительно, этот последний обладает центром симметрии, а колебания, антисимметричные относительно центра, в Раман-спектре запрещены (см. стр. 363). Эксперимент подтверждает это заключение (см. табл. 8, на стр. 376).

Общими для изомеров являются высокие частоты связей  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}=\text{C}$ .

Мы уже указывали в § 8, какое значение имеет структурная теория при изучении ассоциации молекул. Мы исходили из сохранения индивидуальности молекулы при ассоциации и показали, что изменения в спектре могут быть вызваны исключительно изменением симметрии молекулы. Однако и при образовании молекулярного комплекса симметрические отношения весьма важны для определения строения ассоциированного соединения. К сожалению, экспериментальный материал здесь весьма невелик. Рассмотрим один пример<sup>31</sup>. Лейтман и Ухолин<sup>42</sup> нашли, что частота  $622 \text{ см}^{-1}$  в Раман-спектре уксусной кислоты сильнее ослабляется с разбавлением, чем другие линии. Авторы отнесли эту частоту к взаимному колебанию двух молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в бинарном ассоциированном соединении, бывшем уже ранее известным химикам. Эта частота

ТАБЛИЦА 8



Cis				Trans			
	$\nu$ $cm^{-1}$	интенсивность	$\rho_R$		$\nu$ $cm^{-1}$	интенсивность	$\rho_R$
1	171	18	0,50	1	350	20	0,29
2	407	10	0,82	2	752	5	0,7
3	561	5	0,86	3	840	6	0,08
4	711	15	0,05	4	1271	15	0,2
5	806	0,5	—	5	1575	10	0,07
6	880	1	около 1	6	1625	0,5	около 0
7	1180	10	0,7	7	1690	1	около 0
8	1586	15	0,08	8	3072	10	0,2
9	1688	2	около 1(?)	9	3140	1	около 1(?)
10	3078	20	0,31				
11	3158	1	около 1(?)				

отсутствует в инфракрасном спектре молекулы, что свидетельствует о симметрическом характере колебания. Однако степень деполаризации линии близка к 0,86 (по одним данным  $\rho_R = 0,89$ , по другим  $\rho_R = 0,70$ ), к значению, соответствующему антисимметрическому колебанию. Можно, следуя Цану<sup>43</sup>, представить себе два вида ассоциации кислот ряда уксусной (рис. 20).

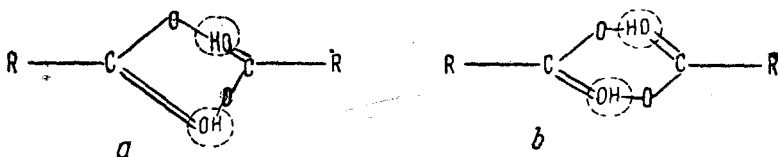


Рис. 20.

В случае *a* четыре кислорода образуют прямоугольник, плоскость которого перпендикулярна двум другим плоскостям. Такая модель ассиметрична. Во второй модели центр симметрии и нормальные колебания, антисимметричные к нему, должны быть запрещены в Раман-спектре. В инфракрасном спектре, напротив, запрещены симметрические колебания. Если, следовательно, частота  $622\text{ см}^{-1}$  принадлежит антисимметричному колебанию, то мы должны предпочесть модель *a*, если же правы Лейтман и Ухолин, то нужно принять модель *b*. Для разрешения вопроса требуется дальнейший экспериментальный материал.

Число работ, учитывающих структурную теорию и в частности теорию Плачека, за последнее время увеличилось. Последние работы Кольрауша выгодно отличаются в этом смысле от всех предшествующих<sup>29,44</sup>.



До тех пор, пока квантовая химия не сможет научить нас трактовать многоатомные молекулы, нам придется ограничиваться общеструктурными суждениями. И здесь существенную роль играет стройная теория Вигнера — приложение к этим вопросам теории групп.

В заключение мне хотелось выразить искреннюю благодарность проф. Ю. Б. Румеру, руководившему моей дипломной работой, из которой вырос настоящий обзор, и проф. М. А. Леонтовичу за ряд ценных замечаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57, 1929; E. Teller u. Pöschl, *Z. Physik*, **83**, 143, 1933.
2. R. Меске, *Hand- u. Jahrbuch d. Chem. Phys.*, **9**, II, 334, 1935; P. Мекке, *Успехи физич. наук*, **14**, 326, 1934.
3. Kettering, Shutts & Andrews, *Phys. Rev.*, **35**, 1422, 1930; *Phys. Rev.*, **36**, 531, 1930, D. Andrews a. J. Murray, *Journ. chem. Phys.*, **2**, 634, 1934 и др.
4. E. Teller, *Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys.*, **9**, II, 90, 1935.
5. R. de L. Kronig, *The Optical basis of the Theory of Valency*, Cambridge, S. 143, 1935.
6. C. Brestler, *Kristallsymmetrie und Reststrahlen*, Utrecht, 1923.
7. G. Placzek, *Leipziger Vorträge*, S. 71, 1931.
8. G. Placzek, *Handb. d. Rad VI/2*, 1934; Г. Плачек, Релеевское рассеяние и Раман-эффект, ОНТИ, Украины X. — К. 1935.
9. F. Rasetti, *Leipziger Vorträge*, S. 59, 1931.
10. О. Ю. Шмидт, *Абстрактная теория групп*, ГТТИ, 1933.
11. A. Speiser, *Theorie der Gruppen endlichen Ordnung*, Berlin, Springer, 1927.
12. E. Wigner, *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren*, Braunschweig, Vieweg, 1931.
13. Van der Waerden, *Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, Berlin, Springer 1932.
14. Г. Вейль, *О философии математики*, ГТТИ, стр. 54, 1934.
15. E. Wigner, *Z. Physik*, **43**, 624, 1927.
16. См., например, А. Зоммерфельд, *Волновая механика*, ГТТИ, стр. 14, 1933.
17. E. Wigner, *Göttinger Nachrichten*, 133, 1930.
18. См. P. Ewald, *Handb. d. Physik*, **24**, 199, 1927.
19. H. Bethe, *Ann. d. Phys.*, **3**, 133, 1929.
20. К. Никольский, *Квантовая механика молекулы*, ГТТИ, стр. 105, 1934.
21. A. Speiser, *l. c.* стр. 171.
22. Г. Плачек, *l. c.* стр. 83.
23. F. Teller, *Hand- und Jahrbuch d. Chem. Phys.*, **9**, II, 162, 1935.
24. L. Tisza, *Z. Physik*, **82**, 48, 1932.
25. E. Fermi, *Z. Physik*, **71**, 250, 1931.
26. Г. Ландсберг, *Успехи химии*, **1**, 491, 1932.
27. Weizel, *Bandenspektren*, Leipzig, S. 133, 1931.
28. Van der Waerden, *l. c.* S. 71.
29. M. Born, *Optik*, Berlin, Springer, S. 553, 1933.
30. K. W. F. Kohrausch, *Z. physik. Chem. (B)*, **28**, 340, 1935.
31. M. Wolkenstein, *Acta physicochimica URSS*, **4**, 357, 1936. „Der Raman - Effekt der Ammoniaklösungen“, печатается там же.
32. Г. Плачек, *l. c.* стр. 64 и дальше, стр. 164 и дальше.
33. G. Placzek u. E. Teller, *Z. Physik*, **81**, 209, 1932.
34. Buchheim, *Phys. Z.*, **36**, 694, 1935.

35. К. В. Ф. Кольрауш, Успехи химии, 3, 1001, 1934.
  36. A. Brodskii & A. Sack, Journ. chem. Phys., 3, 449, 1935.
  37. D. Dennison, Phil. Mag., 1, 195, 1926.
  38. J. Cabannes et A. Rousset, C. R. 194, 79, 1931.
  39. D. Jost & T. Anderson, Journ. chem. Phys., 3, 754, 1935.
  40. J. Cabannes et A. Rousset, C. R. 194, 707, 1931.
  41. B. Trumby, Z. Physik, 88, 226, 1934; 90, 1934.
  42. S. Leitmann u. Ucholin, C. R. Acad. Sci. URSS, 4, 12, 1934; Journ. chem. Phys., 2, 825, 1934.
  43. Zahn, Trans. Farad. Soc., 30, 809, 1934.
  44. K. W. F. Kohlrusch u. F. Köppl, Z. physik. Chem. (B), 26, 209, 1934.
  45. R. S. Mulliken, Phys. Rev., 43, 279, 1933.
  46. E. B. Wilson Jr. Journ. chem. Phys., 2, 432, 1934.
  47. E. B. Wilson Jr. Phys. Rev., 45, 705, 1934.
  48. J. Howard & E. B. Wilson Jr., Journ. chem. Phys. 2, 630, 1934.
-