

## ТЕОРИЯ МИКРОСКОПА \*

(Современное состояние и история)

*M. Герцбергер.*

§ 1. Теория микроскопа принадлежит к числу тех немногих разделов классической оптики, где до сих пор еще существуют серьезные расхождения в мнениях и продолжается довольно ожесточенная дискуссия.

В особенности это относится к Германии, где идет упорная борьба двух направлений.

Так как Эрнест Аббе, давший первую теорию микроскопа, являлся основателем фирмы Цейсс, а его наиболее выдающийся противник М. Берек руководит научным отделом фирмы Лейц, то эта борьба часто выходила за рамки чисто научной дискуссии.

Автор настоящего обзора был последовательно сотрудником научных отделов обеих фирм и имел возможность ознакомиться с основными аргументами обеих сторон. Автор попытается обрисовать проблемы, стоящие перед любой теорией микроскопа, и воздать должное обеим сторонам. Автор убежден, что метод Аббе является более далеко идущим и в некотором смысле более точным. Автор убежден, что будущий прогресс заключается в изменении микроскопа по такому пути, который приведет к возможности использовать наилучшим образом микроскоп как вид интерферометра.

С другой стороны, автор убежден, что принцип эквивалентности М. Берека чрезвычайно полезен для легкого решения вопросов, связанных с обычными методами использования микроскопа, в то время как теория Аббе слишком сложна для того, чтобы давать ответы на эти вопросы повседневной практики работы с микроскопами. Автор покажет, что принцип эквивалентности может быть получен из простых энергетических соображений и поэтому не зависит от справедливости сложных теоретических обоснований, развитых Береком в его теории.

Энергетические основания позволяют также доказать справедливость одного предположения, делаемого в неявной форме во всех

---

\* Доклад на годичном собрании Американского оптического общества в Филадельфии (октябрь 1935 г.). Journ. of the Optical Society of America 26, 52, 1936. Перев. В. А. Фабриканта.

35. К. В. Ф. Колърауш, 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. Trumpy, 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. Kohlrausch u. F. Köppel, 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.
-

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. Леоновичу за ряд ценных замечаний.

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Morse, Phys. Rev., **34**, 57, 1929; E. Teller u. Pöschl, Z. Physik, **83**, 143, 1933.
2. R. Mecke, Hand- u. Jahrbuch d. Chem. Phys., **9**, II, 334, 1935; Р. Мекке, Успехи физич. наук, **14**, 326, 1934.
3. Kettering, Shutt & 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. Brester, 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, Украина Х.—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, I. c. стр. 171.
22. Г. Плачек, I. 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, I. c. S. 71.
29. M. Born, Optik, Berlin, Springer, S. 553, 1933.
30. K. W. F. Kohlrausch, 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, I. 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.

ТАБЛИЦА 8



Cis				Trans			
	$\nu \text{ см}^{-1}$	интенсивность	$\rho_R$		$\nu \text{ см}^{-1}$	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 деполяризации 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).

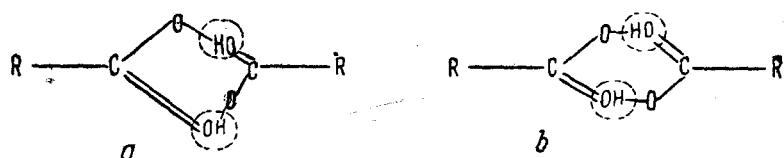


Рис. 20.

В случае *a* четыре кислорода образуют прямоугольник, плоскость которого перпендикулярна двум другим плоскостям. Такая модель асимметрична. 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 предпочтеть 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>.

для  $\text{PCl}_3$  частота  $511 \text{ см}^{-1}$  принадлежит полносимметрическому 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 полносимметрического 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 двухалоидозамещенных 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-Трумпии<sup>41</sup>, исследовавший Ра-

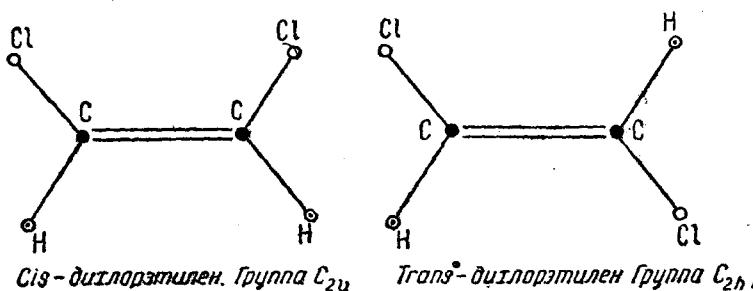


Рис. 19.

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  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ .

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>42</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

сил иллюстрируется работой Бродского и Зака<sup>38</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

Можно привлечь другие явления — например изотопию. Здесь, заменив 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 Кефф-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 перегнала 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.

Ограниченнность и спорность данных системы центральных,

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 значениях 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-линий 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

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

Экспериментально это отношение около 0,1. Отсюда Бухгейм получает значение для  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ , равное  $\sim 10^{-10} \text{ см}^2$  ( $\alpha \sim 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $q_0 \sim \sim 10^{-9} \text{ см}$ ) 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 трансформантами 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.

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 частоты падающего света от всех частот поглощения. Это отдаление должно быть велико по сравнению с расщеплением электронных состояний, обусловленным движением ядер.

$$\nu \gg \nu_k, \quad \nu_e - \nu \gg \nu_k \quad (9,1)$$

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 искажиться. 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 одинак 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 асимметрический волчок, причем вращение это взаимодействует

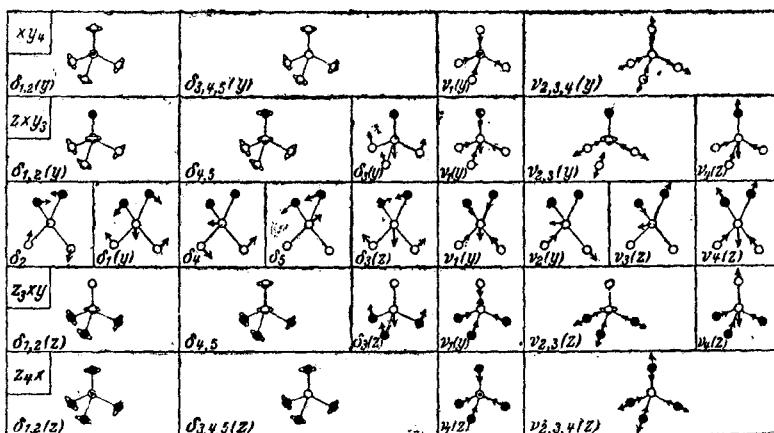


Рис. 18.

ниться благодаря незначительным изменениям симметрии. Например линейная молекула  $XY_2$  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-Ваальсовые 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 бензола  $C_6H_6$ <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 наименее 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 обертонах, правила отбора для которых опять-таки могут быть получены при помощи теории групп.

ния — из них для первого, невырожденного имеется только скалярная часть, а для двухкратно- и трехкратновырожденных колебаний только анизотропная. Следовательно, степени деполяризации 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  $XY_4$  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  $\delta_3, 4, 5$  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  $XY_2Z_2$ . 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 измен-

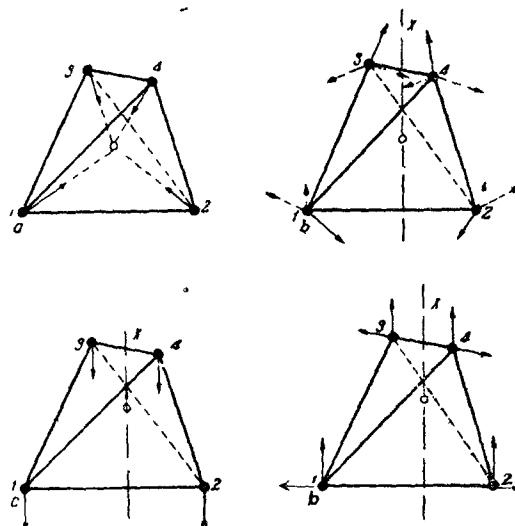


Рис. 17.

Аналогичный расчет дает:

$$\chi(R) = 2\chi_1(R) + 2\chi_3(R). \quad (8.7)$$

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

$$\chi_M = \chi_1 + \chi_3, \quad (8.8)$$

$$\chi_{a1} = \chi_1, \quad (8.9)$$

$$\chi_{aII} = \chi_1 + 2\chi_3. \quad (8.10)$$

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

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

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

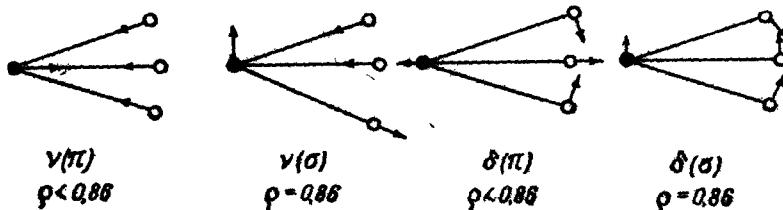


Рис. 16.

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 галоидные соединения трехвалентных металлов и металлоидов. Например Раман-спектр  $\text{PCl}_3$  состоит из следующих частот

ТАБЛИЦА 5

$\nu \text{ cm}^{-1}$	$\rho_R$
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

$$\chi(R) = \chi_1(R) + \chi_3(R) + 2\chi_5(R). \quad (8.11)$$

Такое же разложение для  $M$  и  $a_1$ ,  $a_{II}$  дает

$$\chi_M = \chi_5, \quad (8.12)$$

$$\chi_{a1} = \chi_1, \quad (8.13)$$

$$\chi_{aII} = \chi_3 + \chi_5. \quad (8.14)$$

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

Представление электрического момента разбивается на представления с характерами  $\chi_3$  и  $\chi_s$ , содержащимися и в разложении  $\chi(R)$  (из них  $\chi_3$  — 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 антисимметричной части.

Расчет дает:

$$\chi_{\alpha I} = \chi_1, \quad (8.5)$$

$$\chi_{\alpha II} = \chi_1 + 2\chi_3, \quad (8.6)$$

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  $A_3$  в Раман-спектре запрещено. Наконец, оба вырожденных колебания  $K$  разрешены в Раман-спектре и имеют степени деполяризации, равные 0,86, так как здесь запрещена скалярная часть. Колебание  $A_1$ , разрешенное в Раман-спектре и запрещенное в инфракрасном, очевидно полносимметрическое колебание (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 характеристики. Разница состоит в том, что вместо вращений  $C_3$  здесь появляются отражения от трех плоскостей, проходящих через вершину, и один из углов —  $\sigma_v$ . Таблица имеет вид (характеры  $\chi_1$ ,  $\chi_3$ ,  $\chi_s$  прежние):

Рис. 15.

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
$\chi_M = \pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$	3	0	1
$\chi_{\alpha_I}$	1	1	1
$\chi_{\alpha_{II}}$	5	-1	1

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	
$\chi_M = + (1 + 2 \cos \varphi_R)$	3	0	-1	
$\chi_a = 4 \cos^2 \varphi_R + 4 \cos \varphi_R$	6	0	2	
$\chi_{a_1} = 1$	1	1	1	
$\chi_{a_{II}} = 4 \cos^2 \varphi_R + 2 \cos \varphi_R - 1$	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.

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

### § 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

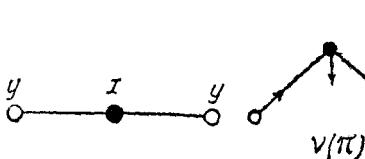


Рис. 13.

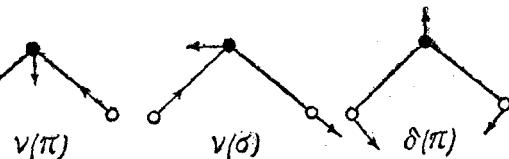


Рис. 14.

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

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

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

Символы  $\pi$  и  $\sigma$  Мекке<sup>2</sup> вводят 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  $\rho_{v(\pi)} \leqslant 0,86$ ;  $\rho_{\delta(\pi)} \leqslant 0,86$ , а  $\rho_{v(\sigma)} = 0,86$ . Мы видим, что измерение степени деполяризации, 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 собрания 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).

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 порогов 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 полносимметрических колебаний молекул, принадлежащих к кубической симметрии, эллипсоид поляризуемости обращается в сферу и  $\alpha_{11} = 0$ ,  $\rho_R = 0$ ; соответственная линия спектра не деполяризована. Для полносимметрических 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

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

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

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

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>.

на неприводимые части представление поляризуемости  $D_a$ . В § 2 было показано, что  $\alpha$  трансформируется как симметрический тензор. Представление симметрического тензора шестиридное, 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

1						
	$e^{2i\varphi}$	1	1	1	1	
		$e^{i\varphi}$	1	1	1	
			1	1	1	
				$e^{i\varphi}$	1	
					$e^{2i\varphi}$	
						$e^{3i\varphi}$

Рис. 12.

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

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  $\alpha_1$  и  $\alpha_{II}$  следуют поляризационные свойства линий. Как было указано в § 2, степень деполяризации  $p_k$  для рамановского рассеяния равна

$$p_R = \frac{6\alpha_{II}^2}{45\alpha_1^2 + 7\alpha_{II}^2}, \quad (7,12)$$

где  $\alpha_1'$  и  $\alpha_{II}'$  — производные соответствующих частей поляризуемости по нормальным координатам. Максимальное значение  $p_R$  достиг-

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

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

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 деятельностьная 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.

---

жении некоторой системы функций, соответствующей приводимому представлению  $D$  по полной ортогональной системе функций, которым соответствуют неприводимые представления  $D_\lambda$  — 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 характерами, что если  $D_n \cdot D_M$  содержит  $D_k$ , то и  $D_n \cdot D_k$  содержит  $D_k$  и  $D_M$  содержит  $D_n$ .

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). Прямыми произведениями 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.

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

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

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

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,

$$D_M = D'_1 + D'_2 + \dots + D'_r \quad (7,4)$$

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>18</sup>, согласно которой при разло-

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  $\nu_2 \approx 2\nu_1 = 1330 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CO}_2$ ), либо сумма двух частот равна третьей (частоты  $\nu_1 = 313 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 459 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3 \approx \nu_1 + \nu_2 = 775 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CCl}_4$ ) и т. д. Подобные совпадения дают резонанс и приводят к существенным усложнениям спектра. Например в случае  $\text{CO}_2$ <sup>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-механические 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  $E_l$ , связанного с испусканием или поглощением частоты  $\nu_{nk}$ , для инфракрасного спектра будет

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

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  $\text{CO}_3^{\cdot\cdot\cdot}$ ,  $\text{NO}_3^{\cdot\cdot\cdot}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot\cdot\cdot}$  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 кристалла будет бесконечная линейная цепочка из одинаковых атомов (рис. 10).

Рис. 10.



Наиболее упрощенной моделью кристалла будет бесконечная линейная цепочка из одинаковых атомов (рис. 10). Атомы могут смещаться только вдоль прямой, нормальным колебанием будет продольная волна, изменяющая фазу на определенную величину  $\phi$  при прохождении расстояния  $l$  между соседними атомами. Это колебание двукратно вырождено, так как волны — прямая и обратная — распространяются с той же частотой.

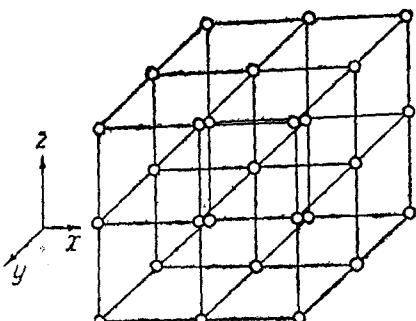


Рис. 11.

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

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	+	+	+	-	+	-	-	-

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, полагив  $l=0$ .

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-

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  $B$  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

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

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

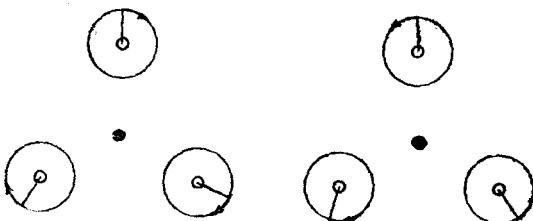


Рис. 9.

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 инвариантное 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

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.

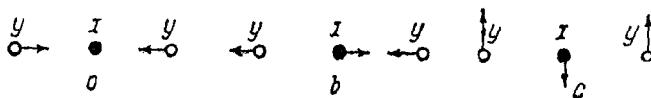


Рис. 8.

Колебание рис. 8a — 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. 8b — антисимметрично относительно отражения в точке X — направления смещений меняют при отражении свой знак. Наконец, вращая рис. 8c 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. 8c, и такого же колебания, повернутого на  $90^\circ$ . Таким образом колебание рис. 8c 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-

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)

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

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

$$a_i = \frac{1}{24} \sum_{l=1}^5 h_l \chi_l(R) \chi_i(R), \quad (5,12)$$

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

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

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  $XY_4$  всего 4 колебания, из них 2 вырождены трехкратно, одно двукратно, и одно — невырождено.

### § 6. ВЫРОЖДЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕВАНИЙ

Мы видели, что в результате существования специфической симметрии молекулы некоторые из ее нормальных колебаний оказываются вырожденными. В разобранном примере молекулы  $XY_4$  мы получили двух- и трехкратное вырождение колебаний.

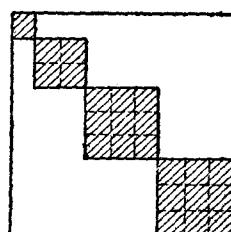


Рис. 7.

элемента — идентичной подстановки (1) (2) (3) (4), представляющей единичной матрицей. Очевидно, что  $\chi_1$  для каждого из представлений равен порядку данного представления, т. е. 3, 3, 2, 1 и 1.  $c_{ijk}$  — 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	$\chi_3$
$F$	3	0	-1	-1	1	$\chi_4$
$F_2$	3	0	-1	1	-1	$\chi_5$

$A$  — обозначает одномерное представление,  $K$  — двух,  $F$  — трехмерное.

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

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

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

а, 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 преобразованием подобий 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 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>

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

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

в ряд Фурье, по характерам 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 характеристиками 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  $XY_4$  (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  $C_p$  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  $\sigma$ .

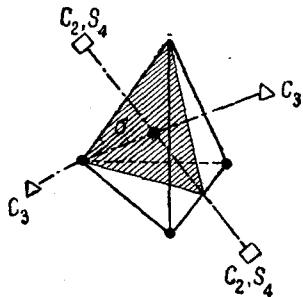


Рис. 6.

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

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

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

Две перпендикулярные друг к другу оси образуют группу лиэдра  $D$ .

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 осуществляться 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 кристаллических групп проведено Бете<sup>19</sup>. Перед ним стояла задача определения законов расщепления атомных термов в кристалле. В самом деле, ясно, что, помешав 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 эйгенвектор свободного атома, естественным образом осуществляется через разложение характера (3, 17), равного согласно (3, 24)

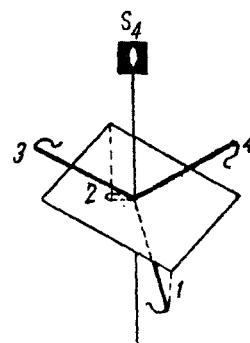


Рис. 5.

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

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 осуществляться 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) симметрий 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  $I$  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.

номер  $k$  приобретает компоненты смещения  $R_{\alpha x}, R_{\alpha y}, R_{\alpha z}$  по осям  $x, y, z$  и

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

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

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

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

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

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

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

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 вращения

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

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

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

Как было указано в § 8, для того чтобы определить, какие и сколько неправильных представлений свойствами группы, надо вычислить их характеры и воспользоваться существующими между ними соотношениями ортогочальности. 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

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

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

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

Обратно, вследствие ортогочальности и нормировки векторов

$$s_{k\alpha 1} = \sum_{x=1}^{3N} s_{kx}^{(x)} s^{(x)}. \quad (4.10)$$

Применяя к  $s_{k\alpha 1}$ , операцию  $\bar{R}$ , мы получаем

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

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  $\left( s_{k\alpha}^{(x)} \right)$ . Следовательно (ср. стр. 344), характер  $\bar{\Delta}(R)$  равен характеру  $\Delta(R)$ .

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

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  $R$  (4.18). После операции  $R$  частич-

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

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

[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  $v_p$ , а вообще все  $3N$  нормальных колебаний, то

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

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 молекул с аксиальной симметрией такие, как на рис. 4, не являются линейно-изотропными. Об этом говорится в § 6. Рис. 4 имеет, тем самым, только подсобное, рабочее значение.

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  $q_1, q_2 \dots q_{8N}$  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

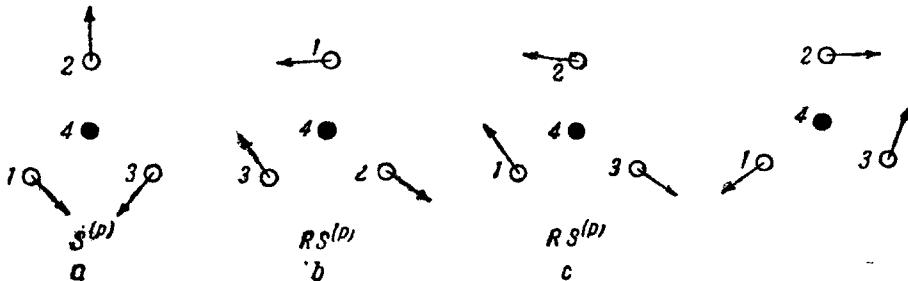


Рис. 4.

если мы заново перенумеруем частицы, подставив  $l$ -ю частицу на место  $k$ -ой, 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

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 СОВСТВЕННЫХ 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  $s_p$ .

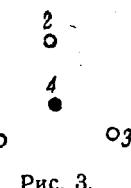


Рис. 3.

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

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

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

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

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  $m \geq 0$

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

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

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

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

$$D^{(l)}(\{\varphi 00\}) = \begin{pmatrix} e^{-il\varphi} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\varphi} & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & & \cdot & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & \cdot & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & e^{i(l-1)\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 & e^{il\varphi} \end{pmatrix}. \quad (3, 17)$$

Таким образом, если бы мы ввели поле по оси  $z$ , то у нас имелось бы место снятие вырождения — вместо одного  $2l+1$ -мерного представления, вместо одного терма, 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  $r_{ki}$ , члены матриц  $C^{-1}$  и  $C - c_{pl}$  и  $c_{kl}$ . Общий член матрицы  $D = C^{-1}RC$  будет

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

Матрицы  $(a_{\lambda\mu}^{R_i})$  (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  $R_i R_j$ .

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

соответствует произведение матриц

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

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

Рис. 2.

Наоборот, если мы будем рассматривать всю совокупность собственных функций атома, соответствующих всем значениям  $e$ , 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  $e$ , 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, случайному вырождению называется совпадение собственных значений  $e$  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.

это определение, переходя к изоморфизму двух групп. В наиболее общем виде изоморфизм является основой любого приложения математики к физике — система физических объектов  $G$  (явления, 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  $e$ , 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 эйгенверту  $e$ . В силу линейности уравнения любая линейная комбинация таких функций будет его решением. Число  $l$  линейно зависимых собственных функций, соответствующих одному и тому же  $e$ , называется степенью вырождения функции. Любая функция  $R_i\psi$  выражается через  $l$  функций данного  $e$ :

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

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

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  $C$  равносителен 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

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

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:

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

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

$\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  — маточные значения эллипсона поляризуемости. Обе части —  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — участвуют в рассеянии аддитивно. Теория дает для степени деполяризации света, рассеянного без смещения (релеевского)<sup>6</sup>, при освещении естественным светом

$$\rho_T = \frac{6\alpha_2^2}{45\alpha_1^2 + 7\alpha_2^2}. \quad (2, 16)$$

Для Раман-эффекта существенна не сама поляризация, а как известует из разложения (2, 16), ее изменение в зависимости от нормальных координат  $(\frac{d\alpha}{dq_x})$ . Обозначив соответственно  $(\frac{d\alpha_1}{dq_x})_0$  и  $(\frac{d\alpha_2}{dq_x})_0$  через  $\alpha'_1$  и  $\alpha'_2$

$$\rho_R = \frac{6\alpha''_2}{45\alpha'^2_1 + 7\alpha''_2}. \quad (2, 17)$$

Для полносимметрических колебаний молекул, обладающих кубической симметрией  $\alpha$ -скаляр  $\alpha_2 = 0$ ,  $(\frac{d\alpha}{dq_x})_0 = \alpha_1$  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 10, 11, 12, 13

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

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

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

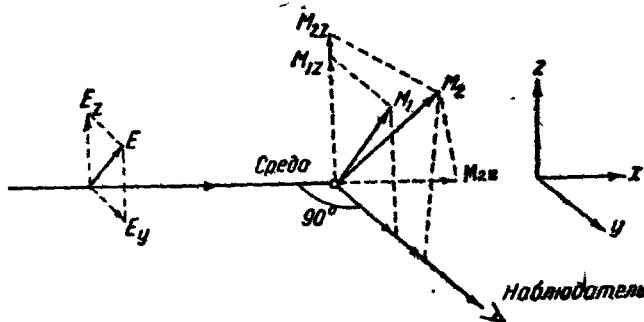


Рис. 1.

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

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

Такой тензор мы можем разложить на две части — скалярную  $\alpha_1$  (средняя поляризуемость), изображаемую сферой, и анизотропную  $\alpha_{II}$ , причем:

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

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

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

мы получаем для релеевского несмещенного рассеяния элемент поляризуемости  $(\alpha_n^n)$ , 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  $\nu \pm \nu_\lambda, \nu + 2\nu, \dots, \nu \pm \nu_\lambda \pm \nu_\mu$  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.

С 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

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

Проделав 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

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

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:

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

$x, y$  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; ( $E = x 0$ )

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

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  $\mu$ . Обратно, 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

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

где

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

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,

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. КОЛЕВАТЕЛЬНЫЕ 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

$q_\lambda$  — 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

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

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 самосовмещения 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.

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.

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

свойств единственного колебания наталкивается на большие препятствия. Мы можем трактовать такую молекулу приближенно 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, удается 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 ити 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. Обратно, зная число линий в спектрах и другие только что перечисленные свойства, при помощи такой структурно-симметрической теории удается дать качественную характеристику строения молекулы, найти симметрию молекулы, что представляет собой несомненное достижение. Настоящий обзор и будет посвящен этой теории.

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

*M. B. 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 характеристы.
  - § 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

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Schrödinger, Ann. Physik **81**, 129, 1926.
  2. W. Gordon, Z. Physik, **40**, 117, 1926,
  3. W. Pauli u. V. Weisskopf, Helvet. phys. Acta, **7**, 710, 1934.
  4. W. Pauli, Z. Physik, **43**, 601, 1927.
  5. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc., **117**, 610, **118**, 351, 1928.
  6. W. Gordon, Z. Physik, **50**, 630, 1927.
  7. O. Klein u. N. Nishina, Z. Physik, **52**, 853, 1929.
  8. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., **124**, 425, 1929; F. Sauter, Ann. Physik, **67**, 320, 1931; H. Hellmann, Z. Physik, **69**, 495, 1931; V. Weisskopf, Z. Physik, **93**, 561, 1935.
  9. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc., **126**, 360, 133, 1931.
  10. I. R. Oppenheimer u. Plesset, Phys. Rev., **44**, 53, 1933; H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc., **146**, 83, 1934.
  11. P. A. M. Dirac, Rapport du Congrès Solvay 1933; R. Peierls, Proc. Roy. Soc., **147**, 420, 1934; I. R. Oppenheimer u. W. Furry, Rhys. Rev. **45**, 245, 1934.
  12. P. A. M. Dirac, Proc. Camb. phil. Soc., **30**, 150, 1934; W. Heisenberg, Z. Physik, **90**, 209, 1934.
  13. H. Euler u. R. Kockel, Naturwiss., **23**, 246, 1935.
  14. I. Waller, Z. Physik, **62**, 673, 1930; I. R. Oppenheimer, Phys. Rev., **35**, 461, 1930.
  15. L. de Broglie, C. R., **195**, 536, 577, 1932; G. Wentzel, Z. Physik, **92**, 337, 1934; P. Jordan, Z. Physik, **93**, 464, 1935.
  16. M. Born u. L. Infeld, Proc. Roy. Soc., **144**, 425; **147**, 522, 1934; **150** 141, 1935; G. Mie, Ann. Physik, **37**, 511; **39**, 1, 1912.
-

представить спинор при помощи векторов, заставило де-Брояля утверждать, что электромагнитное поле векторов  $E$  и  $H$  можно получить из спинорных волн; впрочем, при этом де-Брояль хотел воспользоваться волновой функцией так называемого „нейтрино“. Это — незаряженные частицы меньшей, чем электроны, массы, которые играют некоторую роль в физике ядра. Согласно этому представлению один световой квант должен получаться из двух нейтрино; но он мог бы, пожалуй, получаться точно так же из волновых функций одного положительного и одного отрицательного электрона, которые при этой связи давали бы незаряженный фотон. Однако, одно из существенных затруднений при таком построении поля из волновых функций материи состоит в том, что спинорные частицы — электроны, нейтрино — подчиняются статистике Ферми, так что в одинаковом состоянии могут находиться не больше двух подобных частиц с противоположно направленными спинами. Комбинация их — фотон — должна, однако, удовлетворять статистике Бозе. Но, как известно, система из двух связанных частиц, которые сами подчиняются статистике Ферми, будет подчиняться статистике Бозе только в том случае, если эти частицы связаны очень большой силой. Для предположений о существовании, а тем более о поведении подобных сил, мы не имеем никакого исходного пункта, а потому до сих пор не удалось продолжить плодотворно задуманную де-Броялем попытку; таким образом эта идея, повидимому, имеет в настоящее время только формальное, а не физическое значение.

Была предпринята попытка пойти и обратным путем — построить материю из электромагнитного поля<sup>16</sup>. Ми еще до появления волновой механики высказывал мысль об изменении основных уравнений электродинамики с целью разрешить вопрос о строении и собственной энергии электрона. Попытки Ми, которые в последнее время были с успехом продолжены Борном и Инфельдом, исходят из того, что материальный электрон нельзя противопоставлять электромагнитному полю, как нечто существенно отличное, и что необходимо так изменить законы поля, чтобы поле обладало известными особенностями, узлами, движения и действия которых на поле по существу совпадали бы с подобными действиями электрона, но так, чтобы при этом были устраниены указанные трудности. В электродинамике Борна и Инфельда эта задача в основных чертах разрешена, и следует заметить, что предпринятые изменения уравнений Максвелла приводят к рассеянию света электромагнитными полями в пустом пространстве, так же как это получалось из теории дырок. Однако применение волновой механики к таким электронам и объяснение всех связанных с ними явлений (например, спина и возникновение пар электронов), повидимому, наталкивается на непреодолимые трудности.

длины волн обычно имеют величину по меньшей мере  $\frac{h}{2\pi mc}$ , т. е. по меньшей мере в  $\frac{1}{\alpha}$  раз больше критической длины волны. Но если бы отношение  $\alpha$  не было столь малым, то квантовая механика была бы неприменима уже к внутренним электронам тяжелых атомов.

Последовательное перенесение классической электродинамики в квантовую механику оказалось невозможным, так как оно насткивается на внутренние противоречия в связи с получающимися бесконечно большими энергиями поля. Новые открытия возникновения материи под действием света, повидимому, указывают, что классическая электродинамика в самых своих основах представляет лишь приближение. В самом деле, уравнения Максвелла требуют существования электромагнитных волн в пустом пространстве, которые могут налагаться и распространяться вполне независимо друг от друга. В предыдущем разделе мы уже указывали на то, что факт возможности возникновения под действием света пары электронов ограничивает свободу прохождения сквозь пространство световых лучей. Рассеяние света в сильных электрических полях или посредством других световых лучей означает, что уравнения Максвелла для вакуума могут быть правильны лишь приближенно. И в самом деле, добавочные члены к уравнениям Максвелла хорошо представляют некоторые отклонения в поведении полей лишь постольку, поскольку дело касается частот, настолько малых, что не может быть речи о возникновении пар электронов<sup>13</sup>.

Интересно отметить, что при таком представлении мы приходим к более тесной связи между полем и материей. В то время как нельзя представить себе материю без электромагнитного поля вследствие того, что она состоит из заряженных частиц, до сих пор предполагалось, что поля могут существовать в пустом пространстве независимо от материи. Однако ситуация, получившаяся в результате открытия позитрона, показывает, что такую независимость также нельзя считать справедливой, так как сами поля либо непосредственно создают материю, либо вызывают состояния поляризации, сходные с материей.

Было сделано много опытов для того, чтобы установить более тесную связь между полем волн материи и электромагнитным полем. Существенное различие между обоими видами волн состоит в том, что волны электронов представляют четырехкомпонентные спиноры, между тем как световые волны получаются из двух векторов поля. Де-Брогль пытался установить формальную связь, основываясь на том, что легко можно составить из произведений двух спиноров величины, обладающие свойствами векторов<sup>15</sup>. Одним из примеров таких величин может служить определяемая формулами (19) плотность тока. Подобным же образом можно построить величины, обладающие свойствами, подобными свойствам шести компонент электромагнитного поля. То обстоятельство, что формально можно построить вектор из двух спиноров, но нельзя

механике. Эту энергию необходимо причислить к энергии состояния электрона. Так как собственная энергия в различных состояниях движения электрона должна быть весьма различна, то введение собственной энергии совершенно изменяет разности энергии между различными стационарными состояниями атома, и мы должны были бы иметь бесконечное смещение спектральных линий. В действительности, смещение спектральных линий, вызванное добавочной собственной энергией, должно быть весьма мало, так как оно не обнаруживается экспериментально. Таким образом теория как будто терпит полный крах, когда пытаются учесть поле, созданное электроном. Напротив, результаты квантовой механики по вычислению состояний движения электронов в атомах показывают, что действие внешних полей на электрон может быть правильно учтено. Повидимому, неудачу теории следует отнести, главным образом, к взаимодействию между полем излучения и волновыми функциями с весьма малой длиной волны, которые, повидимому, невозможно представлять обычным „методом соответствия“. Здесь идет речь о волнах, короче классического значения радиуса электрона  $\frac{e^2}{mc^2}$ , обладающих энергией, превышающей  $7 \cdot 10^7$  V.

Интересно указать здесь на то, что и вообще только вследствие слабой связи между зарядом и полем возможно было построить квантовую механику материи без четкого понимания этой связи. Наблюдение стационарных состояний энергии в атоме возможно только лишь потому, что время пребывания в одном состоянии, вследствие слабой связи с полем излучения, весьма велико по сравнению с периодами других колебательных процессов в атоме. В качестве меры связи между электроном и полем можно воспользоваться известной зоммерфельдовской постоянной тонкой структуры  $\alpha = 2\pi \frac{e^2}{hc} = \frac{1}{137}$ . Здесь  $\alpha$ —безразмерная величина, представляющая отношение чисто электрической величины  $e^2$  к имеющему ту же размерность произведению  $hc$  основных постоянных квантовой механики и релятивистской механики. Так например, продолжительность первого возбужденного состояния водородного атома равна приблизительно  $\left(\frac{1}{\alpha}\right)^3$  периодам света, излучаемого при переходе к невозбужденному состоянию. Таким образом чем меньше  $\alpha$  (т. е. связь между электроном и полем излучения), тем дольше остается в стационарном состоянии электрон, не возмущенный полем излучения. Дальнейший пример того, что как раз именно малая величина отношения  $\frac{2\pi e^2}{hc}$  облегчает возможность широких применений квантовой механики без решения проблемы собственной энергии, состоит в следующем. Как уже упомянуто, к трудностям, связанным с появлением слишком большой собственной энергии, приводят как раз именно те волны электронов, длина волн которых меньше классической величины радиуса электрона  $\frac{e^2}{mc^2}$ . Но встречающиеся при движении электрона в атоме

бергом и Паули, наталкивается на глубокие внутренние затруднения, которые будут рассмотрены ниже.

Еще до появления квантовой теории, электродинамика электрона содержала ряд нерешенных проблем, связанных прежде всего с вопросом о пространственных размерах электрона. Электрическое поле электрона обладает некоторым количеством энергии, которая всегда связана с электроном. Эту энергию называют собственной электрической энергией электрона. Сила поля на расстоянии  $r$  от покоящегося электрона, как известно, равна  $\frac{e}{r^2}$  и, следовательно, она тем больше, чем ближе подойти к электрону. Если рассматривать электрон как точечный заряд, то при этом возникают бесконечно большие поля, которые приводят к бесконечно большой собственной энергии. Но по теории относительности всякая энергия  $E$  должна обладать массой  $\frac{E}{c^2}$ , так что необходимо присоединить электрону конечный радиус уже для того, чтобы он обладал конечной массой. Так как энергия поля  $E_{\text{поля}}$  покоящегося электрона с радиусом  $r_0$  равна  $\frac{e^2}{2r_0}$ , то радиус электрона принимают вообще столь большим, чтобы масса, получающаяся из его энергии поля,  $m \sim \frac{e^2}{r_0 c^2}$  была бы в точности равна наблюдаемой массе электрона  $m = 9 \cdot 10^{-28}$ . Отсюда следует, что радиус электрона должен иметь величину порядка  $r_0 \sim \frac{e^2}{mc^2}$ .

Однако введение конечного протяжения электрона приводит в волновой механике к новым трудностям. Казалось бы, что представление „электронного облака“ — размытого по всей области волновой функции заряда — решает эту проблему, так как в волновой механике, повидимому, заряд всегда имеет конечное протяжение, а потому и не приводит ни к каким чрезмерно большим полям. Однако неправильно непосредственно отождествлять волновую функцию, распространенную на конечную область, с зарядом. Действительно, эта волновая функция представляет только вероятность найти электрон в целом в некоторой точке данной области.

Если же присоединить электрону конечную протяженность, то можно притти к противоречию с простейшими законами суперпозиции электронных волн. Именно, если имеются волны с достаточно малой длиной волны, то всегда можно путем наложения построить волновой пакет, интенсивность которого сконцентрирована в произвольно малой области. А так как длины волн электронов обратно пропорциональны импульсу электрона, то можно найти волны произвольно малой длины у электронов с достаточно большими импульсами. Поэтому конечный радиус электрона коренным образом противоречит квантовой механике, так что все попытки беспрепятственно ввести его в теорию до сих пор оставались безуспешными.

Теперь понятно, что вычисление собственной энергии электрона приводит к бесконечно большим значениям также и в квантовой

Расчет таких процессов на основе современных представлений возникновения пар электронов, связанных с теорией дырок, представляет трудности, так как эта теория не может быть сформулирована без противоречий. В последнее время Дирак и Гейзенберг пытались найти выражение самого общего вида для новых свойств вакуума, так чтобы оно не находилось в противоречии с известными в настоящее время опытными данными<sup>12</sup>. Если потребовать, чтобы возникновение пар электронов определялось такими же формулами, как в теории дырок, — так как эти формулы хорошо подтверждаются на опыте, то можно притти формально к результатам, которые, пожалуй, в самом общем виде будут правильны, хотя такой способ является не однозначным и ни в какой мере не безусловно обязательным. Такими методами, например, было определено эффективное сечение для рассеяния светового кванта другим квантом<sup>13</sup>, причем получилась величина

$$q \sim \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \left( \frac{e^2}{hc} \right)^2 \cdot \frac{\lambda_0^6}{\gamma^6},$$

где  $\frac{\lambda_0}{\gamma}$  — отношение длины волны Комптона\* к средней длине волны рассеивающего и рассеянного световых квантов. Таким образом численное значение этой площади равно примерно  $10^{-50} \text{ см}^2$  для  $\gamma$ -лучей и  $10^{-70} \text{ см}^2$  для лучей видимого света.

## 7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МАТЕРИЕЙ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Взаимодействие между электромагнитным полем и электроном описывается в квантовой механике „методом соответствия“. Это означает, что в квантовой механике заимствуют соотношение между силой поля и зарядом, получающееся из уравнений Максвелла и классической теории электронов, и затем видоизменяют это соотношение настолько, насколько этого требуют волново-механическая природа зарядов и квантовая природа света. Действие поля на заряды и возникновение поля под действием зарядов одинаково, как это известно из старой теории электронов; только получающееся в результате состояние движения отличается от соответствующих состояний движений обычной частицы вследствие волновой природы электронов.

На этой основе оказалось возможным в принципе построить квантовую электродинамику, которая содержала бы не только соотношение между электромагнитным полем и одним электроном, но и учитывала бы взаимодействие многих электронов между собой. В самом деле, последнее всегда можно разложить на возникновение поля под действием электронов и на действие созданного поля на электроны. Эта программа, впервые проведенная Гейзен-

\* Длиной волны Комптона называется входящая в эффект Комптона длина волны  $\lambda_0 = \frac{h}{mc}$ .

действия окажутся неподходящими, то все же можно думать, что эти изменения конечны, хотя быть может и невелики.

Таким образом следует признать, что теория дырок еще никак не преодолела тех трудностей, которые связаны с основной предпосылкой этой теории — наличием бесконечно большого числа состояний с отрицательной энергией. Тем не менее, бесспорное количественное согласие между теоретическими расчетами превращения электрона с отрицательной массой в электрон с положительной массой и действительно происходящим в природе в возникновении пар электронов показывает, что теория дырок каким-то образом должна быть связана с действительностью.

Как уже было показано, при рассмотрении бесконечной плотности заряда, теория дырок учитывает, хотя и не однозначно, определение влияние электрических полей на „пустое пространство“. По представлению теории дырок „пустое пространство“ заполнено теми электронами, которые занимают состояния с отрицательной массой. Внешние электромагнитные поля изменяют распределение зарядов электронов, в результате чего могут возникать явления, которые называются диэлектрической поляризацией вакуума. Диэлектрические явления в обыкновенной материи получаются подобным же образом при смещении заряда внутри материи, вызываемом внешним полем, действующим на эту материю.

Следует заметить, что диэлектрическая постоянная вакуума, одинаковая для всех точек, не могла бы быть экспериментально обнаружена, так как она просто уменьшала бы все заряды в одном и том же отношении, и, следовательно, не было бы никакой возможности определить истинные заряды. Поэтому физический интерес может представлять только диэлектрическая постоянная, зависящая от силы поля или от частоты изменения поля во времени. Первая проводила бы к изменениям в пространственной структуре силовых полей, а вторая проявлялась бы при излучении в виде зависимости действующих зарядов электронов от частоты света.

Возможность подобного влияния вакуума не связана исключительно с несколько сомнительной быть может концепцией теории дырок, а может быть обоснована с более общей точки зрения. Возникновение пар электронов из вакуума под действием световых волн высокой частоты представляет собой экспериментально установленное взаимодействие между электромагнитным полем и „вакуумом“, так что свободно можно предположить, что такое взаимодействие не ограничивается только световыми волнами высокой частоты. Если луч света высокой частоты поглощается в сильном электрическом поле, порождая пары электронов, то вполне вероятно, что сильные поля должны воздействовать также и на свет меньшей частоты, по крайней мере отклоняя лучи света, что должно приводить к рассеянию света в электрических полях. С этим процессом было бы связано также и рассеяние одного светового луча другими, так что уже нельзя было бы считать, что две световые волны могут проходить одна сквозь другую без всяких изменений.

Проблематика теории дырок упирается в представление, что все состояния с отрицательной массой, число которых бесконечно, должны быть заняты электронами. Это бесконечно большое число электронов должно, разумеется, создавать в любой точке пространства бесконечную плотность заряда и поле бесконечно большой напряженности. Требование теории дырок, чтобы эти заряды не были заметны, нельзя согласовать с последовательным применением волнового уравнения Дирака, согласно которому состояниям с отрицательной массой также должен быть приписан определенный заряд. Однако еще более проблематична возможность количественно учесть это. Если под этим понимать, что электроны в отрицательных состояниях вообще не производят никакого электромагнитного действия, то они не должны были бы реагировать также и на световую волну, так что переход к положительным состояниям энергии с поглощением света был бы невозможен. Другое объяснение состоит в том, что электронам оставляют их электромагнитные свойства, бесконечную же плотность заряда устраниют тем, что просто всегда из всякого результата теории вычитают эту плотность. Подобные попытки, однако, не привели ни к какому однозначному результату, так как вычитание бесконечных величин одной из другой математически не может быть однозначно сформулировано.

Всякое внешнее поле, например, электрическое поле атомного ядра, также оказывает на электроны с отрицательной массой известное действие и, следовательно, изменяет распределение их зарядов в пространстве. Возникает вопрос, можно ли заметить это изменение распределения зарядов благодаря тому, что оно вызывает вблизи самого ядра дополнительное электрическое поле, изменяющее поведение поля ядра? Теория дырок не в состоянии однозначно ответить на этот вопрос, так как нельзя решить, остается ли незамеченным суммарное распределение зарядов электронов с отрицательной массой или будут ли заметны хотя бы изменения, вызываемые внешними полями. Последнее заключение более вероятно потому, что дырки в распределении зарядов следует считать наблюдаемыми в виде положительных частиц; следовательно, небольшие изменения, вызываемые электрическими полями, задома должны быть также заметными.

Это проблема приводит, кроме того, еще к одному существенному усложнению, а именно, вычисление показывает, что и все изменения в распределении заряда в состояниях с отрицательной энергией, которые вызываются малыми внешними полями, также бесконечно велики<sup>11</sup>. Конечно, изменение в каждом отдельном состоянии очень мало, но сумма таких изменений, взятая по бесконечно большому числу электронов, бесконечно велика. Однако эта трудность, пожалуй, является трудностью иного порядка, так как мы еще очень мало знаем о взаимодействиях между электрическими полями и частицами с очень высокой отрицательной или положительной энергией (об этом речь будет идти в следующем разделе). Если наши предположения относительно этого взаимо-

множество электронов, „охватывающих“ дырку, вследствие отрицательности их массы должно вести себя в силовых полях противоположно обычному, т. е. должно обнаруживать свойства положительного заряда.

Для иллюстрации этого мы можем воспользоваться схемами термов, изображенными на рис. 1 и 2, где все отрицательные уровни энергии должны быть заняты. Тогда легко видеть, что квант света с энергией, большей  $2mc^2$ , был бы в состоянии перепрыгнуть через свободное пространство между верхними и нижними термами и поднять один из электронов из отрицательного энергетического уровня в положительный, образовав тем самым одну дырку и один обыкновенный электрон с положительной энергией. В первом разделе было показано, что вследствие сохранения суммарного импульса в пространстве, свободном от действия сил, это возможно только под действием двух световых квантов, сумма энергий которых по меньшей мере равна  $2mc^2$ . Вблизи сильно заряженных атомных ядер возникновение пары электронов может произойти и под действием только одного светового кванта, обладающего достаточной энергией.

На основании такого представления возможно подсчитать, пользуясь волновым уравнением Дирака, вероятность возникновения одного электрона и одной дырки под действием  $\gamma$ -луча. Эта вероятность тождественна с вероятностью перехода от некоторого уровня с отрицательной массой к уровню с положительной массой, которую можно подсчитать по твердо установленным правилам, исходя из волновых функций, соответствующих обоим уровням. Такое вычисление было проведено для образования пары электронов вблизи тяжелых ядер и оказалось в поразительно точном согласии с полученными до сих пор экспериментальными результатами<sup>10</sup>. Так, если световой квант частоты  $v > \frac{2mc^2}{\hbar}$  проникает в кулоново поле атомного ядра с зарядом  $Ze$ , то для процесса возникновения пары электронов с поглощением кванта приближенно получаем:

$$q = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{Z^2 e^2}{hc} \left( \frac{28}{9} \ln \frac{2hv}{mc^2} - \frac{218}{27} \right).$$

Аналогичным образом можно убедиться, что теория дырок дает уничтожение одного электрона и одного позитрона с испусканием света. В самом деле, электрон с положительной массой \* всегда может, испустив свет, перейти в незанятое состояние с отрицательной массой — занять „дырку“; при этом дырка заполняется, и вместе с тем и электрон и дырка исчезают. И здесь также теорема импульсов для пространства, свободного от действия сил, требует эмиссии двух световых квантов.

\* Не смешивать с положительным электроном, который по теории дырок представляет собой отсутствующий отрицательный электрон с отрицательной массой.

Было сделано много попыток исключить состояния с отрицательной массой из волнового уравнения. Однако это до сих пор не удалось без того, чтобы не повлиять существенно на остальные результаты. Появление критических состояний теснейшим образом связано с представлением электронного спина Дираком; и тем не менее, ввиду исключительно хорошего согласия с опытом многих выводов, приходится допустить, что эта теория в значительной степени совпадает с действительностью.

## 6. Теория позитрона

Как для волнового уравнения Шредингера, так и для уравнения Дирака характерно то, что плотность заряда пропорциональна интенсивности волновой функции. В этом случае теорема о сохранении суммарного заряда должна иметь следствием также и сохранение суммарной интенсивности. Физически это означает, что количество материи при любых внешних воздействиях остается неизменным, т. е. что количество элементарных частиц постоянно. Это обстоятельство, которое считалось необходимой предпосылкой до открытия позитрона, в настоящее время должно рассматриваться как серьезный недостаток, так как вследствие происходящего в природе возникновения пар электронов правильно отражать действительность может только такое волновое уравнение, которое связано с переменным числом частиц. В качестве примера такого уравнения мы приводили в разделе 3 скалярное релятивистское волновое уравнение, у которого суммарная интенсивность волновых функций не обязательно сохраняется постоянной. Однако скалярная волновая функция никоим образом не соответствует действительности; существование спина заставило рассматривать волновые функции, как имеющие несколько компонент, благодаря чему мы с необходимостью пришли к волновым уравнениям Дирака для четырех компонент, так что неизменность числа частиц и наличие состояний с отрицательной массой представляются неразрывно связанными с волновомеханическим представлением электронного спина.

Дирак хотел устранить одновременно оба противоречия с опытом своей смелой теорией позитронов<sup>9</sup>. Он предположил, что все состояния с отрицательной массой заняты каждое одним электроном. Согласно принципу Паули тогда невозможен переход из состояния с положительной массой в занятое состояние с отрицательной массой, так как в каждом из таких состояний может находиться только один единственный электрон. Но электроны с отрицательной массой должны быть физически ненаблюдаемы, и образуемое ими электрическое поле должно быть каким-то образом компенсировано. Наоборот, когда какой-нибудь электрон переходит из области отрицательных энергий в область положительных энергий, то получающаяся вследствие этого „дырка“ в множестве электронов с отрицательной массой должна обнаружиться в виде недостающего отрицательного заряда, т. е. в виде положительного заряда. Эта дырка подчиняется законам движения положительного заряда, так как

из этих состояний только весьма мало — приблизительно на  $\frac{1}{(137)^2} mc^2$  — отличается от энергии покоя. На рис. 2 это расстояние взято большим. Непрерывные состояния выше  $mc^2$  соответствуют ионизированному атому. Связанные состояния представляют узкие дублеты, так как оба расположения спина, вследствие наличия кулонова поля, обладают не вполне точно одинаковой энергией. Спектр

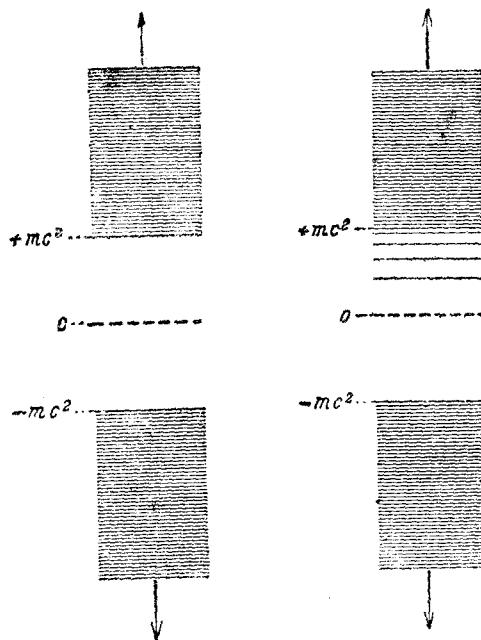


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Уровни энергии свободного электрона согласно волновому уравнению Дирака

Рис. 2. Уровни энергии электрона, связанного с ядром, согласно волновому уравнению Дирака (схематическое представление). (Расстояние между дискретным спектром и границей непрерывного спектра  $+mc^2$  сильно увеличено; дублетная природа линий не показана).

отрицательных энергий не имеет дискретных состояний, так как электрон с отрицательной массой (так же, как положительно заряженный электрон) отталкивается атомным ядром, а потому и не может оказаться в связанном состоянии. Возможность состояний электрона с отрицательной массой, конечно, находится в противоречии с опытом. Так как этим состояниям соответствует энергия, расположенная глубже, чем энергия, соответствующая нормальным состояниям, то должны были бы наблюдаться спонтанные переходы к состояниям с отрицательной энергией с одновременным испусканием излучения. Вычисление дает для подобного процесса значительную вероятность перехода; следовательно, электрон с положительной массой должен был бы, испуская свет, превращаться в электрон с отрицательной массой.

электрона в электрических полях происходит так, как если заряд электрона равнялся бы не  $e$ , а  $-e$ . Они вполне аналогичны тем, которые были в скалярном релятивистском волновом уравнении (§ 3) и которые там действительно можно было приписать электронам с противоположным зарядом  $-e$ . Однако, такой выход из положения для волнового уравнения Дирака невозможен, так как плотность заряда по формуле (18) имеет для всех состояний один и тот же знак. В самом деле, она пропорциональна интенсивности волн, а интенсивность, как квадрат амплитуды, всегда положительна. К сожалению, противоположное обычному поведение электрона здесь объясняется весьма неудовлетворительным образом, а именно так, что таким состояниям необходимо приписать отрицательную кинетическую энергию, или, что то же самое, отрицательную массу.

Волновые функции этих состояний с отрицательной массой отличаются от обычных состояний прежде всего формой зависимости от времени, а именно их колебания определяются величиной  $e^{-2\pi i \omega t}$ . Появление „отрицательной частоты“ связано с отрицательной кинетической энергией. Следует только отметить, что „отрицательная частота“ сама по себе еще не дает права сделать вывод об отрицательной энергии — в скалярном релятивистском волновом уравнении отсюда следует только наличие противоположного заряда; то, что здесь энергия находится в таком прямом соотношении с частотой волновой функции, можно показать только при более детальном исследовании волнового уравнения. Волновые функции состояний с отрицательной массой характеризуются, кроме того, тем, что у них компоненты  $\psi$  и  $\phi$  обмениваются ролями. Таким образом в случае медленных движений  $\psi$ -волны очень слабы, а  $\phi$ -волны удовлетворяют приближенному уравнению Шредингера с отрицательной массой электрона.

Рассмотрим теперь в качестве поясняющего примера получающийся из волнового уравнения Дирака энергетический спектр свободного электрона (рис. 1). Наинизшим уровнем энергии для обычных состояний с положительной массой обладает состояние покоя; в этом случае энергия определяется исключительно энергией покоя  $mc^2$ . К этому уровню примыкает в направлении вверх непрерывный спектр, содержащий значения энергий прямолинейных движений во всех направлениях и со всевозможными скоростями. Каждое из этих состояний следует считать дважды в соответствии с двумя возможными ориентациями спина. Но, кроме того, имеются еще состояния с отрицательной массой, которые представляют точное зеркальное отражение состояний с положительной массой и которые, начиная с  $mc^2$  энергии покоящегося электрона с отрицательной массой, рас простраиваются до  $-\infty$ . Аналогичный энергетический спектр электрона в кулоновом поле (водородный атом) (рис. 2) отличается от спектра свободного электрона появлением дискретных состояний, обладающих энергией меньшей, чем энергия покоя  $mc^2$ , так как связанные состояния обладают меньшими энергиями, чем энергия покоя свободного электрона. Самое низшее

гера и содержала бы токи Шредингера для всех четырех компонент, а другая  $\psi'$  соответствовала бы току покоя. В то время как первая часть во всех отношениях соответствует действительному механическому перемещению электрона, вторая часть приводит к замкнутым круговым токам, сопровождающим всякое движение электрона. Эти круговые токи вызывают магнитный момент, величина которого в точности равна действительному моменту электронного спина. Таким образом магнитный момент спина электрона непосредственно следует из структуры уравнения Дирака и соответствующих этому уравнению выражений для плотности тока. Следовательно, требование, чтобы магнитные свойства спина непосредственно вытекали из спинорной природы волновых функций, здесь удовлетворяется.

Решение уравнения Дирака для случая движения электрона в силовом поле представляет более трудную математическую задачу, нежели решение уравнения Шредингера, вследствие наличия здесь четырех компонент. Однако и здесь можно получить все состояния движения путем сложения стационарных состояний, характеризуемых тем, что их волновые функции, т. е. все четыре компоненты, совершают монохроматические колебания одной и той же частоты. Частоты  $\nu$ , которые образуют стационарные состояния, дают допустимые значения энергии  $h\nu$  электрона в заданном силовом поле. Таким путем можно получить при вычислении водородного атома спектральные термы и их тонкую структуру в точном количественном согласии с опытом.

Количественная проверка волнового уравнения Дирака была проведена также при помощи рассеяния света свободными электронами (Комптон-эффект); именно, вычисление дает для интенсивности рассеянного света так называемую формулу Клейна-Нишины, которая в точности подтвердилась при проверке и для света весьма малой длины волны<sup>7</sup>. Возможна была также и проверка при помощи эксперимента с „поляризованными“ электронными лучами (под „поляризованными“ лучами понимают лучи электронов с одинаковыми спинами). Именно, можно путем рассеяния в силовых полях обычного электронного луча, в котором оба возможные расположения спина встречаются одинаково часто, добиться ослабления одной компоненты, в результате чего получится „частично поляризованный“ луч. Однако, количественное определение получающихся здесь закономерностей еще недостаточно проверено теоретически и экспериментально.

Если сравнить состояние электрона, соответствующее волновым уравнениям Шредингера и Дирака, то можно убедиться, что каждому состоянию, возможному для уравнения Шредингера, соответствуют в уравнении Дирака два состояния с противоположно направленными спинами. Но кроме этого удвоения состояний, находящегося в полном согласии с опытом (дублетная структура термов атомов с одним оптическим электроном), волновым уравнением Дирака соответствуют еще другие лишние состояния, которые приводят к большим трудностям. Это такие состояния, в которых движение

деле 2, при помощи уравнения Шредингера выражения эти с необходимостью получаются из волнового уравнения, если учесть все те свойства этих величин, которые вытекают из сохранения количества электричества. Плотность заряда оказывается опять пропорциональной интенсивности волн и именно сумме интенсивностей четырех компонент:

$$\rho = e(|\psi_\alpha|^2 + |\psi_\beta|^2 + |\varphi_\alpha|^2 + |\varphi_\beta|^2). \quad (18)$$

Полный заряд (интеграл плотности заряда  $\rho$ , распространенный на все пространство) здесь также пропорционален суммарной интенсивности волновой функции. Поэтому здесь из постоянства полного заряда вытекает также и постоянство количества материи в противоположность тому, что было в случае скалярного релятивистского уравнения. Таким образом волновое уравнение Дирака не могло бы учесть возникновения пар электронов путем поглощения света. Из плотности заряда  $\rho$  можно найти выражение для плотности тока, если принять во внимание, что всякое приращение заряда в одной точке за счет какой-нибудь другой вызывает ток между обеими точками. Три компоненты плотности тока  $i$  имеют вид:

$$\begin{aligned} i_x &= ec(\psi_\alpha^*\varphi_\beta + \psi_\beta^*\varphi_\alpha + \varphi_\alpha^*\psi_\beta + \varphi_\beta^*\psi_\alpha), \\ i_y &= ec(i\psi_\alpha^*\varphi_\beta - i\psi_\beta^*\varphi_\alpha - i\varphi_\alpha^*\psi_\beta - i\varphi_\beta^*\psi_\alpha), \\ i_z &= ec(\psi_\alpha^*\varphi_\alpha - \psi_\beta^*\varphi_\beta + \varphi_\alpha^*\psi_\alpha - \varphi_\beta^*\psi_\beta). \end{aligned} \quad (19)$$

В этих выражениях компонента  $\psi$  всюду помножается на компоненту  $\varphi$ . Таким образом мы видим, что замечательные  $\varphi$ -компоненты волновой функции, введенные только на основании требований теории относительности, проявляются и в физически измеримых величинах. Они в силу (18) вносят свою часть в плотность заряда и даже весьма существенно определяют компоненты тока.

Выражения для плотности тока сильно отличаются от выражений Шредингера:

$$i_x = \frac{he}{4\pi m i} \left( \psi \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \right),$$

приведенных в 2-м разделе (формула 8). Прежде всего, повидимому, отсутствуют производные волновой функции, которые имели главное значение для скорости частицы. Однако на самом деле эти производные содержатся известным образом в функциях  $\varphi$ , которые в силу (17) приближенно получаются из пространственных производных функций  $\psi$ .

Для того чтобы убедиться в отличии новых плотностей тока от шредингеровских, весьма поучительно будет разложить вновь полученные выражения на две части<sup>6</sup>, причем так, чтобы одна часть  $i'$  была тождественна с плотностью тока уравнения Шреди-

бы получить соответствующее изменение волнового уравнения, нужно прибавить потенциалы  $eV$  и  $-\frac{e}{c}\mathbf{A}$  к тем выражениям, которые соответствуют энергии и импульсу в силу соотношения (4). Таким образом следует сделать подстановки:

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial\Phi}{\partial t} \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial\Phi}{\partial t} - eV\Phi,$$

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial\Phi}{\partial x} \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial\Phi}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \Phi$$

и т. д.

После этих подстановок мы получим полное волновое уравнение Дирака:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial\Phi}{\partial t} - \frac{2\pi i}{\hbar c} eV\Phi &= \alpha_x \left( \frac{\partial}{\partial x} - \frac{2\pi ie}{\hbar c} A_x \right) \Phi + \\ &+ \alpha_y \left( \frac{\partial}{\partial y} - \frac{2\pi ie}{\hbar c} A_y \right) \Phi + \\ &+ \alpha_z \left( \frac{\partial}{\partial z} - \frac{2\pi ie}{\hbar c} A_z \right) \Phi + \\ &+ \beta \frac{2\pi imc}{\hbar} \Phi. \end{aligned}$$

Как ни различен внешний вид уравнений Дирака и Шредингера, между ними все же существует внутреннее сходство. В самом деле, если скорость частиц весьма мала, то вследствие малости функций  $\varphi_x$  и  $\varphi_y$  обе эти функции легко исключить, в результате чего получается для  $\psi_a$  и  $\psi_b$  как раз уравнение Шредингера с малыми добавочными членами, учитывающими магнитное действие спина; при этом по существу мы имеем уравнение в виде уравнений Паули (13), описанных в предыдущем разделе. Это показывает, что уравнения Дирака действительно представляют обобщение волнового уравнения Шредингера. В предельном случае для малых скоростей малые функции  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  можно вычислить непосредственно из  $\psi_a$  и  $\psi_b$ . В этом случае приближенно будем иметь:

$$\begin{aligned} \varphi_a &= \frac{\hbar}{4\pi imc} \left( \frac{\partial\psi_b}{\partial x} - i \frac{\partial\psi_b}{\partial y} + \frac{\partial\psi_a}{\partial z} \right), \\ \varphi_b &= \frac{\hbar}{4\pi imc} \left( \frac{\partial\psi_a}{\partial x} + i \frac{\partial\psi_a}{\partial y} - \frac{\partial\psi_b}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Отсюда видно, что  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  пропорциональны производным волновых функций  $\psi$ , которые в свою очередь пропорциональны скоростям частиц.

Как же вычисляется плотность заряда и плотность тока из четырехкомпонентных волновых функций? Как мы показали в раз-

лась некоторой  $\phi$ -волной. Однако указанная здесь аналогия имеет свои границы: уравнения Максвелла устанавливают соотношения между двумя трехкомпонентными векторными величинами  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$ , которые можно представить в виде одного шестикомпонентного тензора поля; уравнения Дирака дают соотношения между двумя двухкомпонентными спинорными величинами  $\psi$  и  $\phi$ , которые складываются вместе в один четырехкомпонентный релятивистский спинор.

Можно объединить уравнения Дирака, если воспользоваться символическими векторами и величинами, которые преобразуют стоящие рядом с ними функции в иные (подобно вектору  $s$  в предшествующем разделе). Тогда все четыре уравнения можно написать в виде:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \alpha_x \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{2\pi imc}{\hbar} \beta \Phi. \quad (15)$$

Вместо  $\Phi$  следует подставить каждую из компонент  $\psi_\alpha$ ,  $\psi_\beta$ ,  $\varphi_\alpha$ ,  $\varphi_\beta$ , причем символические компоненты  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$ ,  $\alpha_z$  вектора  $\alpha$  и символическая величина  $\beta$  имеют следующее значение: умножение на  $\alpha_x$  приводит к преобразованию:

$$\begin{pmatrix} \psi_\alpha \rightarrow \varphi_\beta \\ \psi_\beta \rightarrow \varphi_\alpha \\ \varphi_\alpha \rightarrow \psi_\beta \\ \varphi_\beta \rightarrow \psi_\alpha \end{pmatrix}$$

Точно так же

для  $\alpha_y$ :

$$\begin{pmatrix} \psi_\alpha \rightarrow -i\varphi_\beta \\ \psi_\beta \rightarrow i\varphi_\alpha \\ \varphi_\alpha \rightarrow -i\psi_\beta \\ \varphi_\beta \rightarrow i\psi_\alpha \end{pmatrix}$$

для  $\alpha_z$ :

$$\begin{pmatrix} \psi_\alpha \rightarrow \varphi_\alpha \\ \psi_\beta \rightarrow -\varphi_\beta \\ \varphi_\alpha \rightarrow \psi_\alpha \\ \varphi_\beta \rightarrow -\psi_\beta \end{pmatrix}$$

для  $\beta$ :

$$\begin{pmatrix} \psi_\alpha \rightarrow \psi_\alpha \\ \psi_\beta \rightarrow \psi_\beta \\ \varphi_\alpha \rightarrow -\varphi_\alpha \\ \varphi_\beta \rightarrow -\varphi_\beta \end{pmatrix}$$

Символическое уравнение (15) есть волновое уравнение электрона Дирака для свободного от действия сил пространства.

Обобщение этого уравнения на движения в силовых полях производится опять-таки при помощи соотношений между энергией и импульсом электрона, известных из релятивистской динамики электрона:

$$(E - eV)^2 = c^2 \left( p^2 - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + m^2 c^4. \quad (16)$$

Влияние электромагнитного поля учитывается здесь тем, что к энергии добавляется член  $-eV$ , а к импульсу член  $-\frac{e}{c} \mathbf{A}$ . Для того что-

Релятивистское соотношение между импульсом и энергией  $E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$  непосредственно приводит к соотношению

$$\nu^2 = \frac{c^2}{k^2} + \frac{m^2 c^4}{h^2} \quad (11)$$

между частотой и длиной волны электронных волн. Единственным волновым уравнением, приводящим к таким волнам, является уже указанное в § 3 уравнение:

$$\Delta \Phi - 4\pi^2 \frac{m^2 c^2}{h^2} \Phi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}, \quad (14)$$

которое должно удовлетворяться, если вместо  $\Phi$  подставлять любую из четырех компонент  $\psi_\alpha, \psi_\beta, \varphi_\alpha, \varphi_\beta$ . Это волновое уравнение похоже на волновое уравнение электромагнитного поля; оно отличается членом  $4\pi^2 \frac{m^2 c^2}{h^2} \Phi$ , благодаря которому удовлетворяется соотношение (11), между тем как для световых волн всегда имеет место соотношение  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ . Если бы  $\Phi$  была скаляром, то это волновое уравнение второго порядка полностью определяло бы поведение волновой функции. В самом деле, из уравнения (14) можно получить лишь поведение каждой компоненты самой по себе, но не соотношения между ними. Эти соотношения должны быть установлены только специальными уравнениями Дирака<sup>5</sup>:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x} - i \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial z} + \frac{2\pi i m c}{h} \psi_\alpha,$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \psi_\beta}{\partial t} = \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x} - i \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial y} - \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial z} + \frac{2\pi i m c}{h} \psi_\beta,$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial \psi_\beta}{\partial x} - i \frac{\partial \psi_\beta}{\partial y} + \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial z} - \frac{2\pi i m c}{h} \varphi_\alpha,$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial t} = \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} + i \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial y} - \frac{\partial \psi_\beta}{\partial z} - \frac{2\pi i m c}{h} \varphi_\beta,$$

впрочем, вид этих уравнений, так же как и существование  $\varphi$ -волн, необходимо следует из требования, чтобы электронная волна представляла четырехкомпонентную релятивистскую спинорную волну и чтобы волновое уравнение (14) удовлетворялось для компонент. Построение этих уравнений похоже на построение уравнений Максвелла. Производная по времени одной волны  $\psi$  определяется некоторой комбинацией пространственных производных второй волны  $\varphi$ . Уравнения Дирака более общи, чем волновое уравнение (14), которое может быть выведено из уравнения Дирака, которое кроме волнового уравнения, содержит также и соотношения между компонентами, например требование, чтобы всякая  $\psi$ -волна сопровожда-

Волновое уравнение распространения электрического и магнитного поля в вакууме, как известно, имеет вид

$$\Delta F = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2},$$

причем вместо  $F$  можно подставлять каждую из компонент вектора поля в отдельности. Отсюда следует, что каждая компонента распространяется в виде волны со скоростью  $c$ ; однако отсюда нельзя вывести взаимной связи между полями. Для этого необходимы уравнения Максвелла для вакуума:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} = \text{rot } H,$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t} = -\text{rot } E.$$

Эти уравнения устанавливают связь между обоими полями и в частности указывают, что всякая электрическая волна должна сопровождаться магнитной. В уравнения Максвелла входят только первые производные векторов поля; эти уравнения шире, чем волновое уравнение; последнее может быть из них выведено.

Вернемся теперь к двухкомпонентным спинорным волновым функциям электрона. Оказалось, что невозможно полное описание электронной волны двумя компонентами спинора. Наряду с волной  $\psi$  должна быть и другая спинорная волна  $\phi$  с компонентами  $\phi_a$  и  $\phi_b$ , которые находятся в такой же связи с  $\psi$ -волной, как вектор магнитного поля с вектором электрического поля. При переходе к системе отсчета, обладающей другим движением, часть  $\psi$ -волны переходит в  $\phi$ -волну. Поэтому обе пары компонент  $\psi$  и  $\phi$  объединяют в один „релятивистский спинор“ с четырьмя компонентами  $\psi_a$ ,  $\psi_b$ ,  $\phi_a$ ,  $\phi_b$ , которые представляют аналог шестикомпонентного тензора поля. Впрочем, для скоростей электронов, малых по сравнению со скоростью света  $c$ , сопровождающая спинорная волна  $\phi$  весьма слаба по сравнению с  $\psi$ , что, пожалуй, можно считать аналогичным тому факту, что при медленно движущихся зарядах вектор магнитного поля также всегда мал по сравнению с электрическим. Поэтому в нерелятивистском волновом уравнении врачающегося электрона можно было совсем пренебречь второй спинорной волной. Но для быстрых частиц, к которым нерелятивистская механика уже неприменима, порядок величины  $\psi$ -волны и  $\phi$ -волны одинаков. Физическое значение  $\phi$ -волн мы рассмотрим ниже.

Волновое уравнение для электрона, движущегося в пространстве, свободном от действия сил, определяется, как обычно, фундаментальными соотношениями между величинами, характеризующими частицу ( $E$ ,  $p$ ) и волновыми параметрами ( $\nu$ ,  $\lambda$ ):

$$\hbar \nu = E, \quad \frac{\hbar}{\lambda} = p.$$

Не приходится ожидать, чтобы волновое уравнение Паули количественно правильно отражало все эффекты спина, так как релятивистские возмущения всегда имеют тот же порядок величины. Впрочем, это приближенно учитывается тем, что влияние электрического поля на спин уменьшается наполовину (множитель Томаса). Прогресс, осуществляемый этим уравнением по сравнению с уравнением Шредингера, состоит в качественном объяснении мультиплетной структуры и прежде всего в полном учете аномального эффекта Зеемана в слабых магнитных полях и эффекта Пашен-Бака в сильных полях. В самом деле, волновые уравнения Паули объясняют с точки зрения волновой механики известное сложение векторов вращательного импульса от движения по орбите и от спина в один общий вращательный импульс и приводят, кроме того, к множителю  $g$  Ланде, как коэффициенту пропорциональности между механическим и магнитным моментами состояния атома, вращательный импульс которого складывается частично из орбитальных моментов, а частично из спин-момента.

Следует, однако, указать, что магнитный спин-эффект не получается непосредственно из самого волнового уравнения, как это имеет место для магнитного момента, получающегося в результате обращения по орбите вокруг ядра; этот последний момент вытекает с необходимостью из поведения плотности тока соответствующей волновой функции. Магнитный спин-момент берется из опыта и добавляется в качестве дополнительного члена к  $\psi$  в волновом уравнении, между тем в исчерпывающей теории он должен был бы вытекать непосредственно из спинарных свойств электронной волны. Этому требованию удовлетворяет только релятивистская теория спина электрона Дирака.

### 5. Теория электрона Дирака

Последовательное релятивистское волновое уравнение для волновых функций спинора имеет столь странный и непривычный характер, что понимание его, пожалуй, возможно только с помощью аналогии, которую легче всего дать, пользуясь структурой уравнений Максвелла.

Как известно, векторы электрического и магнитного поля кинематически тесно связаны между собой. Чисто электрическое поле, рассматриваемое движущимся наблюдателем, перестает быть таким и содержит также и магнитные компоненты. Поэтому оба поля рассматриваются не как поля, характеризующиеся двумя различными векторами, а как части одной и той же величины, так называемого шестикомпонентного тензора поля, характеризующегося векторными компонентами векторов электрического и магнитного полей. При переходе к движущейся системе вектор электрического поля дает частично и компоненту магнитного поля, так же как вектор поля, параллельный оси X, при вращении вокруг оси Z дает и составляющую по оси Y.

ствующим образом учтены в волновых уравнениях обеих компонент  $\psi_\alpha$  и  $\psi_\beta$ .

Влияние электрического поля на спин не может быть последовательно получено в нерелятивистской теории, так как само по себе магнитное действие поля на движущийся электрон представляет релятивистский эффект. Однако можно приближенно описать это действие путем прибавления к потенциальной энергии добавочного члена  $V_E = \frac{2}{2mc} \mathbf{p} \times \mathbf{E} \cdot \mathbf{M}$ , который представляет влияние поля  $E$  на спин электрона движущегося и обладающего импульсом  $p$ . Тогда влияние спина может быть учтено в волновом уравнении Шредингера (7), если обычную потенциальную энергию  $V$  увеличить, добавив влияние магнитного поля  $V^*$  и электрического поля  $V_E$ . Наконец, если выразить магнитный момент  $M$  через  $s$ —вращательный импульс спина:  $M = \frac{e}{mc} s$ , то получим так называемое волновое уравнение Паули для обеих компонент спинора  $\psi_\alpha$  и  $\psi_\beta$ <sup>4</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \Psi + e \left\{ V + \frac{e}{mc} \mathbf{H} \cdot \mathbf{s} + \frac{e}{2m^2 c^2} \mathbf{p} \times \mathbf{E} \cdot \mathbf{s} \right\} \Psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (13)$$

Значение  $p$ , входящее в  $V_E$ , хорошо известно. Компоненты этого вектора  $p_x, p_y, p_z$  следует заменить в волновом уравнении операторами (4). Теперь следует истолковать соответствующее значение вектора спина  $s$  в волновом уравнении.

Точно так же, как вместо произведения  $p_x \psi$  вводится новая функция, а именно:  $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x}$ , так и произведение  $s_x \Psi$  порождает новую спинорную функцию, которая, однако, не получается из  $\psi$  при помощи математической операции, а получается путем перестановки компонент спинора. Так, имеем:

$$s_x \psi_\alpha = \frac{\hbar}{4\pi} \psi_\beta, \quad s_y \psi_\alpha = -i \frac{\hbar}{4\pi} \psi_\beta, \quad s_z \psi_\alpha = \frac{\hbar}{4\pi} \psi_\alpha,$$

$$s_x \psi_\beta = \frac{\hbar}{4\pi} \psi_\alpha, \quad s_y \psi_\beta = +i \frac{\hbar}{4\pi} \psi_\alpha, \quad s_z \psi_\beta = -\frac{\hbar}{4\pi} \psi_\beta.$$

Таким путем получается связь между обоими волновыми уравнениями для  $\psi_\alpha$  и  $\psi_\beta$ , причем  $\psi_\beta$  входит в первое уравнение, а  $\psi_\alpha$  во второе. Получающиеся из волнового уравнения Паули волновые функции весьма похожи на функции уравнения Шредингера, так как добавочный член, возникающий в результате спина, вообще очень мал. Но здесь всякое стационарное состояние удваивается вследствие двух возможных ориентаций спина. Волновые функции обоих состояний подобного дублета по существу отличаются только различным отношением амплитуд между компонентами  $\psi_\alpha$  и  $\psi_\beta$ .

\* Магнитные члены уравнения Шредингера ради простоты здесь опущены.

ных. Несмотря на то, что свойства спина электронов нельзя рассматривать без учета релятивистской механики, можно так обобщить нерелятивистское уравнение Шредингера, что оно, по крайней мере приближенно, будет описывать поведение двух компонентных спинорных волновых функций. Такое расширение мы здесь вкратце и рассмотрим.

Волновое уравнение для движения без действия сил должно быть тождественным для обеих компонент с прежним уравнением Шредингера, так как в пространстве, свободном от действия сил, спин не может оказывать влияния на движение электрона. Это мы выразим символическим волновым уравнением.

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi im}{\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

где вместо  $\psi$  следует подставлять как  $\psi_x$ , так и  $\psi_z$ . При наличии электрических или магнитных полей на движение электрона оказывает влияние магнитный момент, связанный с собственным вращением. Всякое как угодно направленное вращение электрических зарядов вызывает магнитный момент, пропорциональный вращательному импульсу (механический момент); коэффициент пропорциональности полностью зависит от распределения вращающегося заряда. Если точечный заряд обращается вокруг некоторого центра, то магнитный момент  $M$  равен произведению вращательного импульса на  $\frac{e}{2mc}$ . Это соотношение удовлетворяется, например, для движения электрона по орбите вокруг атомного ядра. Соответствующий множитель для собственного вращения электрона по классическим представлениям должен был бы зависеть от внутреннего строения электрона. Мы его позаимствуем из опыта, который показал, что этот множитель здесь вдвое больше, чем коэффициент пропорциональности при движении по орбите. Таким образом магнитный момент электрона равен  $\frac{e}{mc} s$ , где  $s$  — вращательный импульс спина. Величина магнитного момента равна, следовательно,  $\sqrt{\frac{3}{4} \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{2\pi}}$ , а  $Z$ -компоненты в каком-нибудь направлении, принимаемом за ось  $Z$ , всегда  $\pm \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{4\pi}$  или  $\pm \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{4\pi}$ . Только лишь волновое уравнение Дирака приводит к этим значениям, не обращаясь ни к каким опытным данным.

Магнитный момент электрона становится заметным при движении в магнитном поле  $H$ , так как он вызывает тогда дополнительную потенциальную энергию  $V^* = M \cdot H$ , которая определяется скалярным произведением  $H$  на магнитный момент спина. Но и электрическое поле оказывает действие на спин, что совершенно понятно, так как всякое электрическое поле  $E$  имеет магнитную компоненту для движущегося электрона (отсюда понятно также расщепление термов благодаря спину в атомах, где нет никаких магнитных сил). И то и другое действие должны быть соответ-

правлению волны; вращая оба эти направления, можно получать различные разложения того же самого колебательного состояния. Точно так же при разложении состояния спина можно произвольно выбирать указанные направления и разлагать общее состояние спина на эти элементарные составляющие, имеющие в избранном направлении компоненты  $+\frac{\hbar}{4\pi}$  и  $-\frac{\hbar}{4\pi}$ .

Однако аналогию эту нельзя проводить слишком далеко. Разложение света на два взаимно перпендикулярных колебания есть простое разложение вектора на две компоненты. Разложение собственного вращения электрона на две компоненты имеет уже потому совершенно иную природу, что здесь компоненты должны быть противоположно направлены. Для того чтобы ясно выразить это положение вещей, вводится особая величина, соответствующая собственному вращательному импульсу электрона и называемая спинором, а обе компоненты называются компонентами спинора. Таким образом и формально весьма важные правила преобразования компонент спинора будут иными, чем правила преобразования компонент вектора. Приведем один пример: при повороте системы координат вокруг оси  $X$  на угол  $\alpha$   $Z$ -компоненты вектора, первоначально параллельного оси  $Z$ , будет уменьшена в отношении  $\cos \alpha$ . Компонента спинора первоначально расположенного параллельно оси  $Z$  спина, уменьшится в отношении  $\cos^2 \frac{\alpha}{2}$ .

Вследствие наличия спина уже невозможно описывать состояние электрона простой скалярной волной  $\psi$ . Если бы спин представлял вращение, допускающее классическое описание, т. е. если бы его вращательный импульс представлялся обыкновенный вектор с тремя задаваемыми компонентами, то было бы естественно представлять волну, связанную с электроном как волну вектора, причем вектор  $\psi$  с тремя компонентами  $\psi_x$ ,  $\psi_y$ ,  $\psi_z$  должен лежать в направлении вращательного импульса. Но вращение с импульсом  $\sqrt{\frac{3}{4}} \frac{\hbar}{2\pi}$  можно описать только спинором с двумя спинорными компонентами, так что подходящим представлением для электронной волны будет „спинорная волна“  $\psi$ , причем „спинор  $\psi$ “ состоит из обеих спинорных компонент  $\psi_x$ ,  $\psi_y$ . Значение компонент для определенной спинорной волны зависит, конечно, от выбранной системы координат, т. е. от направления ( $Z$ -оси), в котором берутся элементарные состояния. Так например, для электронной волны, спин которой имеет  $Z$ -компоненту, в точности равную  $+\frac{\hbar}{4\pi}$ , исчезает компонента спинора  $\psi_y$ , соответствующая противоположному спину. В координатной системе с другим направлением оси  $Z$  обе компоненты будут отличны от нуля.

Волновое уравнение для волновой функции со многими компонентами состоит из нескольких уравнений для каждой компоненты, которые могут быть связаны друг с другом так, что поведение какой-нибудь одной компоненты не будет независимым от осталь-

щение термов, требуемое релятивистской поправкой. У тяжелых элементов, для которых большие скорости электронов вызывают уже сильные отклонения от нерелятивистской кинематики, обнаруживаются также и расщепления тонкой структуры, имеющие порядок величины грубой структуры. В волновой механике Шредингера до сих пор мы имели волновые функции скалярной природы, как например, звуковые волны в газах, которые описывают распространение скалярной величины (изменение давления воздуха). Наличие собственного вращения электрона приводит к необходимости представлять волновые функции как величины со многими компонентами, как например, электромагнитные волны, представляющие распространение обоих полей с шестью компонентами.

Для того чтобы понять, как описывается спин электрона в квантовой механике, необходимо рассматривать свойства вращательного импульса частиц атома. Величина вращательного импульса может принимать лишь значения  $\sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$ , где  $l$  — целое или полуцелое число. Если принять произвольное направление в пространстве за ось  $Z$ , то возможны лишь такие состояния вращения, для которых  $Z$ -компоненты вращательного импульса принимает одно из  $2l+1$  значений:

$$l \frac{\hbar}{2\pi}, (l-1) \frac{\hbar}{2\pi} \dots -l \frac{\hbar}{2\pi}$$

или комбинационные состояния, получающиеся путем сложения этих состояний. Всякое состояние вращения частицы с вращательным импульсом  $\sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$  может быть представлено как наложение указанных  $2l+1$  „элементарных состояний вращения“. Для вращательного импульса собственного вращения электрона, как вытекает из многих экспериментальных данных, всегда следует полагать  $l = \frac{1}{2}$ . Отсюда получаем для него величину  $\sqrt{\frac{3}{4}} \frac{\hbar}{2\pi}$ . Таким образом всякое состояние спина может быть получено путем сложения  $2l+1=2$  элементарных состояний, причем следует их брать так, чтобы у одного компонента спина была равна в определенном направлении  $+\frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi}$ , а у другого  $-\frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi}$ . Говорят также, что одно состояние имеет параллельный спин, а другое — антипараллельный в данном направлении.

Составление произвольного спина из двух элементарных состояний формально аналогично получению произвольного состояния поляризации световой волны путем сложения двух взаимно перпендикулярно поляризованных световых волн. Аналогия состоит в том, что в обоих случаях оба элементарные колебания не являются твердо установленными заранее; в случае световой волны можно ориентировать в пространстве оба взаимно перпендикулярных направления поляризации произвольным образом по отношению к на-

являются в виде движений электрона с зарядом обратного знака. Из релятивистского волнового уравнения отсюда непосредственно следовало бы существование электрона с положительным и отрицательным зарядами.

Здесь уже плотность заряда не может быть связана с интенсивностью волновой функции; в самом деле, при наложении, например, положительно заряженной волны на отрицательно заряженную может получиться большая интенсивность без повышения плотности заряда. Волновое уравнение же требует исключительно сохранения суммарного заряда, так что суммарная интенсивность волновых функций может изменяться при некоторых возмущениях. Так как суммарную интенсивность волн материи можно рассматривать как выражение всего наличного количества материи, то отсюда следует, что общее количество материи не должно оставаться постоянным \*. Оказывается, что эти изменения по существу могут происходить только под влиянием света высокой частоты, причем должно одновременно исчезнуть или возникнуть столько же положительной, сколько и отрицательной материи. Это явление оказывается тождественным с возникновением и уничтожением пар электронов при поглощении или испускании  $\gamma$ -лучей<sup>3</sup>. Более детальные вычисления позволяют получить также и количественные результаты, которые целиком совпадают с теми результатами, которые мы в настоящее время можем получить экспериментальным путем.

Скалярное релятивистское волновое уравнение заведомо не дает правильного представления электрона, так как оно не содержит спина электрона. Оно дает неправильные значения термов тонкой структуры водородного атома и неверную формулу рассеяния  $\gamma$ -лучей электронами. Кроме того, оказывается, что оно применимо только к таким частицам, которые подчиняются статистике Бозе. Однако вместе с тем оно показывает, что простейшее релятивистское обобщение уравнения Шредингера приводит непринужденно к существованию противоположно заряженных электронов и к их возникновению и уничтожению под действием света; таким образом эти процессы содержатся глубже в формализме волновой механики, чем это могло бы казаться на основании теории дырок, сопряженной со столькими трудностями.

#### 4. Спин электрона

Рассмотрев физическое содержание простого релятивистского обобщения волнового уравнения Шредингера, мы обратимся теперь к попыткам построения этого волнового уравнения с учетом спина. Оказалось, что нельзя рассматривать влияния спина на механику электрона независимо от релятивистского обобщения. Уже на спектральных термах видно, что вызываемые спином возмущения (мультиплетное расщепление) имеют тот же порядок величины, как сме-

\* Это само по себе наглядное соотношение получается также путем квантования волнового уравнения (12)<sup>3</sup>.

Обобщение уравнения для случая движений в электромагнитных силовых полях происходит на основе обобщенного релятивистского соотношения между энергией и импульсом, известного из теории электронов; именно, вместо (6) при больших скоростях имеет место соотношение:

$$(E - eV)^2 = c^2 \left( p - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + m^2 c^4.$$

Применяя снова операторы (4), получим отсюда полное скалярное волновое уравнение. Однако, в дальнейшем этот специальный вид уравнения нам не понадобится.

Получающиеся волновые функции весьма похожи на те, которые соответствуют уравнению Шредингера. Однако, существенная разница состоит в том, что в данном случае число состояний движения вдвое больше. Так, для случая движения без действия сил согласно нерелятивистской формуле (2) каждой длине волны соответствует только одно положительное значение  $\psi$ , между тем как релятивистское выражение (11) допускает одну положительную и одну отрицательную частоту (при этом мы придаём знаку частоты формальное значение, указанное в предыдущем разделе). Было бы естественно приписать состояниям с отрицательной частотой отрицательные энергии. Однако более подробное исследование показывает, что энергия в релятивистском уравнении Шредингера зависит только от абсолютной величины, а не от знака частоты\*. Таким образом, в противоположность нерелятивистской волновой механике (а также и релятивистской теории вращающегося электрона Дирака), здесь мы имеем  $E = h|\psi|$ . Отрицательный знак частоты обозначает здесь лишь то, что соответствующие состояния представляются электронами с отрицательным зарядом— $-e$ \*\*. Это утверждение можно доказать, рассматривая соответствующее поведение этих волновых функций в электрических полях; можно также применить выражение для плотности заряда и убедиться, дает ли оно для волновых функций с отрицательной частотой заряд обратного знака. Действительно, скалярное релятивистское волновое уравнение приводит к новому выражению для плотности заряда, причем здесь мы уже не имеем пропорциональности между плотностью заряда и интенсивностью волновой функции, а именно:

$$\rho = \frac{e}{mc^2} \frac{\hbar}{4\pi i} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right).$$

Отсюда легко видеть, что плотность заряда зависит от знака частоты в том смысле, что состояния с отрицательной частотой про-

\* Этот результат можно получить путем квантования волнового уравнения (12)<sup>3</sup>. Впрочем, подобное же соотношение имеет место и для световых волн, для которых существует аналогичное волновое уравнение.

\*\* Буквой  $e$  мы всюду обозначаем действительный отрицательный заряд электрона, так что противоположный заряд  $-e$  есть заряд положительный.

рассматриваемое в § 4 собственное вращение электрона, которое может происходить в двух взаимопротивоположных направлениях, то отсюда получится, что в одном и том же состоянии движения могут одновременно находиться максимум два электрона с противоположно направленными спинами.

Одним из очень существенных недостатков квантовой механики является то, что сама теория не может определить, следует ли электрон запрету Паули или подчиняется статистике Бозе. Только опыт может решить дело в пользу одной из возможностей. Тем не менее блестящее экспериментальное подтверждение всех тех явлений, которые вытекают из запрета Паули,—построение периодической системы элементов, теория металлической проводимости и т. д.—следует рассматривать как большое достижение волновой механики.

### 3. РЕЛЯТИВИСТСКОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Волновое уравнение Шредингера не удовлетворяет требованиям теории относительности, так как оно исходит из классической механики электрона, которая, как известно, применима только при небольших скоростях. Так, соотношение между кинетической энергией и импульсом при прямолинейном движении электрона, свободного от действия сил, при больших скоростях выражается уже не в виде (1), а в виде

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4. \quad (10)$$

В выражение энергии входит также энергия  $mc^2$  массы электрона. И, действительно, это выражение для импульсов  $p$  малых по сравнению с  $mc$  переходит в  $E = mc^2 + \frac{p^2}{2m}$ , т. е. в сумму энергии массы и нерелятивистской кинетической энергии. Частоты свободных волн электронов должны быть, следовательно, связаны в релятивистском волновом уравнении с длиной волны  $\lambda$  соотношением

$$\nu^2 = \frac{c^2}{\lambda^2} + \frac{m^2 c^4}{h^2}, \quad (11)$$

если исходить из основных соотношений  $E = h\nu$  и  $p = \frac{h}{\lambda}$ . Отсюда опять-таки необходимо следовать в качестве релятивистского волнового уравнения электрона, движущегося в пространстве, свободном от действия сил<sup>1,2</sup>.

$$\Delta\psi - \frac{4\pi^2 m^2 c^2}{h^2} \psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}. \quad (12)$$

Это уравнение называют „скалярным релятивистским волновым уравнением“, так как волновые функции  $\psi$  здесь представляют скалярные функции пространства в противоположность волновому уравнению Дирака, функции которого являются величинами, обладающими в известном смысле направлением (спин).

энергии находится не в абсолютном покое, а совершает колебания около положения покоя. Поэтому амплитуды электромагнитных колебаний также не могут полностью уничтожиться; они по крайней мере должны испытывать нулевые колебания. Квантовая природа электромагнитного поля имеет следствием нулевые колебания силы поля в пространстве, свободном от световых квантов, представляющем состояние с наименьшей энергией.

Нулевые колебания действуют на электрон так же, как и обычные электрические колебания, и могут изменять его состояние, но только в направлении перехода его в состояние с более низким уровнем энергии, так как пустое пространство может только поглощать, но не отдавать энергию. Таким образом получается спонтанное испускание света, как непосредственное следствие существования этих своеобразных нулевых полей. Спонтанное испускание света представляет собой эмиссию светового кванта, вызванную нулевыми колебаниями пустого пространства. Амплитуды электромагнитных нулевых колебаний должны соответствовать плотности излучения

$$s_0(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3},$$

так что, подставив эту плотность в формулу (9), мы получим вероятность спонтанной эмиссии.

Волновую механику Шредингера можно без особых трудностей применить к системам, состоящим из нескольких электронов. Волновые функции, описывающие состояние движения таких систем, зависят от координат положения всех составляющих систему  $n$  электронов, а потому они представляются весьма ненаглядными, так как относятся к пространству  $3n$  измерений. Здесь и в дальнейшем мы не будем останавливаться на специальных методах задачи многих тел квантовой механики, так как для принципиального понимания квантовой механики в этом нет необходимости.

Один из существенных результатов квантовой механики многих тел состоит в изменении классической статистики. Полная неразличимость электронов между собой приводит к тому, что все те состояния, которые отличаются одно от другого только перестановкой отдельных электронов, представляются в точности той же волновой функцией, так что их следует рассматривать как одно единственное состояние. Однако волновая механика принципиально допускает две возможности, и только опыт может решить в пользу одной из них: именно, волновые функции могут выражаться симметрично или антисимметрично в координатах частицы. Первое означает, что в одном и том же состоянии движения может находиться произвольное количество частиц, что приводит к статистике Бозе; второе имеет следствием то, что все электроны должны иметь различные состояния движения, что приводит к статистике Ферми. Опыт показал, что электроны удовлетворяют статистике Ферми; они следуют так называемому запрету Паули: в одном и том же квантовом состоянии нельзя встретить более, чем один электрон. Если учесть

где через  $\psi^*$  обозначена величина, комплексно сопряженная с  $\psi$ . Как легко видеть, плотность тока зависит от градиента волновой функции. При быстром пространственном изменении значения  $\psi$  (малая длина волны) скорость электрона очень велика. Выражения для плотности заряда и плотности тока не только тесно связаны между собой, но и непосредственно вытекают из самого волнового уравнения. Никакое соотношение другого вида не могло бы удовлетворять, с одной стороны, постоянству полного заряда, а с другой стороны, указанной связи обоих выражений на основе волнового уравнения.

В волновое уравнение Шредингера (7) входит только действие статического электрического поля. Для того чтобы обобщить это уравнение также на движения, происходящие под влиянием переменных во времени электромагнитных возмущений, следует при построении волнового уравнения исходить из соотношения (6) между энергией и импульсом, которое содержит также и векторные потенциалы. Таким путем мы приходим к обобщенному волновому уравнению:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla \psi + \frac{e}{2mc^2} \mathbf{A}^2 \psi + eV\psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

При помощи этого уравнения можно рассмотреть также и влияние света на электрон.

Это влияние большей частью выражают так, что вычисляют вероятность на единицу времени, с которой электрон под влиянием волны света переходит из одного стационарного состояния  $k$  в другое состояние  $l$ . Эта вероятность определяется выражением

$$W = \frac{8\pi^3 e^2}{3\hbar^2} s(\nu) |A_{kl}|^2, \quad (9)$$

где через  $s(\nu)$  обозначена плотность излучения той частоты, которая соответствует разности энергий обоих стационарных состояний, а через  $A_{kl}$  — так называемый элемент матрицы перехода, который можно вычислить из волновых функций  $\varphi_k$  и  $\varphi_l$  обоих состояний.

Как видно из этих рассуждений, электрон может лишь в том случае изменить свое состояние в атоме, когда на него действуют электромагнитные поля. Таким образом мы получаем только поглощение и испускание света под влиянием падающего излучения. Для объяснения спонтанного испускания светового кванта необходимо обобщить теорию дальше, причем так, чтобы применить квантовую теорию не просто к электрону, но также и к электромагнитному полю. Простейшее следствие, которое получается отсюда, это — существование световых квантов: энергия электромагнитного колебания частоты  $\nu$  может составлять только целое кратное кванта  $\hbar\nu$ . Далее, квантовая теория требует наличия так называемых „пульсовых колебаний“; так, всякий осциллятор в состоянии наименьшей

ной энергии. Если предположить, что потенциальная энергия равна нулю, т. е. рассматривать свободно движущуюся частицу, то следует ожидать, что чисто кинетическая энергия всегда положительна. И в самом деле, для этого случая волновое уравнение Шредингера также допускает волновые функции только с положительной частотой, так как в данном случае

$$\nu = \frac{p^2}{2m\hbar}.$$

Непосредственный физический результат, который можно получить из волновой функции, это — вероятность найти электрон в определенной точке пространства. Эта вероятность непосредственно определяется интенсивностью волны в заданной точке, причем под интенсивностью, так же как и в теории механических колебаний, следует понимать квадрат модуля амплитуды волны. Часто представляют себе заряд электрона распространенным на всю область волновой функции („размытым“) в том смысле, что величина заряда в любой точке области должна соответствовать вероятности найти электрон в этой точке. Подобное „облако заряда“ во многих отношениях (однако не во всех) передает физическое поведение рассматриваемого состояния электрона. Плотность заряда  $\rho$  облака в определенной точке равна заряду электрона  $e$ , помноженному на вероятность найти электрон в данной точке:  $\rho = e |\psi|^2$ . Плотность заряда должна удовлетворять условию, чтобы сумма имеющихся в пространстве зарядов оставалась всегда постоянной. Так как  $\rho$  в данном случае пропорционально интенсивности волновой функции, то это требование означает, что полная интенсивность волновой функции (интеграл интенсивности, распространенный на все пространство) не зависит от времени. Это требование и в самом деле удовлетворяется для произвольной волновой функции в силу волнового уравнения.

Наряду с плотностью заряда  $\rho$  вводят также и понятие плотности тока  $i$ , которая определяется вероятностью найти электрон движущимся в определенном направлении\*. Выражение для плотности тока определяется уже тем требованием, чтобы при возрастании плотности заряда в одной точке за счет уменьшения ее в другой точке получалась определенная плотность тока, соответствующая переносу заряда (это соотношение количественно устанавливается так называемым уравнением непрерывности для заряда и тока). Это рассуждение показывает, что плотность тока  $i$  получается из волновой функции  $\psi$  при помощи соотношения

$$i = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{4\pi i} (\psi \operatorname{grad} \psi^* - \psi^* \operatorname{grad} \psi), \quad (8)$$

---

\* Точнее:  $\frac{i}{e}$  представляет вероятность, что электрон в течение 1 сек. проходит единицу площади в направлении, перпендикулярном к  $i$ .

На основе соотношения между энергией и частотой можно прописать им определенную энергию, которая получается путем умножения частоты на  $\hbar$ , между тем как те состояния, которые представляют суперпозицию стационарных состояний различной частоты, не могут обладать определенной энергией.

Если написать волновую функцию стационарного состояния в виде:

$$\psi = \varphi \cdot \exp 2\pi i \nu t = \varphi \cdot \exp \frac{2\pi i}{\hbar} Et,$$

где ясно виден монохроматический характер зависимости от времени, то, подставив эту функцию в (7), получим для  $\varphi$  следующее уравнение:

$$\Delta \varphi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - eV) \varphi = 0.$$

Это — известное уравнение Шредингера, независимое от времени. Оно определяет энергию стационарных состояний и вид соответствующих волновых функций.

Исходя из соотношения  $E = \hbar\nu$ , мы должны были бы считать, что энергия стационарных состояний должна быть всегда положительной, если при этом под частотой  $\nu$  понимать как обычно число колебаний в секунду, которое, конечно, не может быть отрицательным. Однако, при подходящей нормировке потенциальной энергии возможны такие состояния, полная энергия которых отрицательна; так например, энергия связанных состояний водородного атома по большей части рассматривается как отрицательная. В действительности же частота волны материи имеет скорее абстрактное значение: колебания этой волны никогда не наблюдаются, и только разность частот двух стационарных состояний проявляется в виде частоты спектральной линии. Смысль „отрицательной частоты“ состоит в следующем: колебание собственной функции представляют при помощи множителя  $\exp 2\pi i \nu t$ ; при этом, как обычно в теории колебаний, пишут  $e^{2\pi i \nu t}$  вместо  $\cos 2\pi \nu t$  только ради простоты вычислений, принимая в расчет только действительную часть написанного выражения.

В волновой механике, однако, множитель  $\exp 2\pi i \nu t$  имеет самостоятельное значение. Одно только действительное колебание  $\cos 2\pi \nu t$  или  $\sin 2\pi \nu t$  не удовлетворяло бы волновому уравнению. Волновая функция необходимо комплексна, что становится понятным только в том случае, если рассматривать ее лишь как вспомогательную величину для вычислений, не имеющую никакого непосредственного физического значения. При этом следует строго различать случаи, когда зависимость от времени дана множителем  $e^{+2\pi i \nu t}$  и  $e^{-2\pi i \nu t}$ , между тем как при обыкновенном колебании в обоих случаях получалось бы по существу одно и то же. В этом смысле мы и будем для случая  $e^{-2\pi i \nu t}$  говорить об „отрицательной частоте“ и тем самым определять такую зависимость от времени, которая в данном случае физически имеет смысл отрицатель-

должно быть соответствующим образом обобщено, что может быть проведено в полном согласии с известным из электродинамики влиянием полей на заряженную частицу. Для того чтобы обобщить уравнение на движения в силовых полях, пользуются тем фактом, что вид волнового уравнения тесно связан с соотношением (1) между энергией и импульсом. Именно, если рассматривать величины  $E$  и  $p$  как „операторы“:

$$E \rightarrow -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_x \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (4)$$

действующие на волновую функцию, то соотношение (1) непосредственно переходит в волновое уравнение. Но соотношение между энергией и импульсом в присутствии электромагнитных полей известно из классической теории электронов, так что можно построить соответствующим образом волновое уравнение. В электростатическом поле, определяемом потенциалом  $V$ , энергия электрона дается выражением:

$$E = \frac{p^2}{2m} + eV, \quad (5)$$

где  $e$  обозначает заряд электрона.

Если электрическое поле  $\mathbf{E}$  не статическое и если имеются также и магнитные поля  $\mathbf{H}$ , то для описания их необходимо добавить векторный потенциал  $\mathbf{A}$  с тремя компонентами  $A_x, A_y, A_z$ , откуда получаем напряженности полей:

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} V - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$$

Соотношение между энергией и импульсом в нерелятивистской механике электрона имеет для этого случая вид:

$$E = \frac{1}{2m} \left( p - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + eV. \quad (6)$$

Если мы опять положим в основу вышеупомянутый принцип построения волнового уравнения, то получим из (5) следующее соотношение для статических полей:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + eV\psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (7)$$

Это — не что иное как известное волновое уравнение Шредингера. Получающиеся из него волновые функции должны представлять различные состояния движения, которые может принимать электрон в силовом поле  $V$ . Каждое из этих состояний можно представить как наложение ряда так называемых стационарных состояний, аналогично тому, как в случае колебаний мембранны всегда можно представить их в виде наложения собственных колебаний. Стационарные состояния характеризуются тем, что их волновая функция совершает монохроматическое колебание во времени.

## 2. ВОЛНОВАЯ МЕХАНИКА ЭЛЕКТРОНА ШРЕДИНГЕРА

При построении волновой механики электрона лучше всего исходить из прямолинейных движений в простом пространстве, свободном от действия сил. Волновые функции, соответствующие этим движениям, легко непосредственно определить из опыта. Именно, опыты с преломлением и интерференцией электронных лучей показали, что следует представлять их в виде плоских волн, длина волны которых  $\lambda$  связана с импульсом  $p$  электрона соотношением де-Брогля  $\lambda = \frac{h}{p}$ . Это соотношение должно быть положено в основу всякой волновой теории электронов. Однако, в то время как длина волны может быть непосредственно определена из опыта, частота волн задается только известным в квантовой теории света соотношением между частотой и энергией электрона  $E$ :  $h\nu = E$ . Это соотношение нельзя экспериментально проверить, так как частота волны материи не представляет собой непосредственно измеримой физической величины (об этом см. ниже). Однако, задание длины волны и частоты полностью определяет плоскую волну; таким образом, если известны оба эти определяющих данных, то можно сразу же написать волновое уравнение электрона, движущегося в пространстве, свободном от действия сил.

В основу волновой механики Шредингера положены нерелятивистская механика и электродинамика электрона. Поэтому кинетическая энергия свободного электрона здесь имеет вид:

$$E = \frac{m}{2} v^2 = \frac{1}{2m} p^2, \quad (1)$$

откуда непосредственно вытекает соотношение между частотой  $\nu = \frac{E}{h}$  и длиной волны  $\lambda = \frac{h}{p}$  для волны, связанной с электроном в пространстве, свободном от действия сил:

$$\nu = \frac{h}{2m} \frac{1}{\lambda^2}. \quad (2)$$

Таким образом мы получили волновое уравнение Шредингера для пустого пространства. В самом деле, единственное дифференциальное уравнение, которое допускает эти и только эти волновые функции, есть

$$\Delta \psi = + \frac{4\pi i m}{\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t} (\Delta \text{ оператор Лапласа}). \quad (3)$$

Так, волновая функция, представляющая решение этого уравнения, имеет вид

$$\psi = \exp \left[ \frac{2\pi i}{\hbar} (p_x x + p_y y + p_z z) \right] \cdot \exp \left( \frac{i p^2}{\hbar m} t \right).$$

Вид волновых функций, соответствующих движениям в электромагнитных полях, не получается непосредственно из опыта. Поэтому волновое уравнение, которое определяет поведение этих функций,

$\frac{h\nu}{c} \approx 2 mc^2$ , который присущ только электронам, движущимся со скоростями, близкими к скорости света. Но этот значительный импульс не может быть воспринят волнующей парой электронов, так как почти вся энергия светового кванта будет затрачена на образование самих масс электронов, так что эта пара электронов получит совершенно незначительную кинетическую энергию. Но два световых кванта, сумма энергий которых равна по меньшей мере  $2 mc^2$ , могут испортить пару электронов и в пространстве, свободном от полей.

Аналогичные рассуждения можно применить и для обратного процесса — уничтожения одного положительного и одного отрицательного электрона с излучением одного или нескольких световых квантов; они всегда оправдываются на съите, поскольку вообще при современных экспериментальных возможностях может быть осуществлена количественная проверка.

В следующем разделе мы рассмотрим прежде всего волновую механику Шредингера, чтобы установить связь с дальнейшими рассуждениями. Третий раздел посвящен релятивистскому обобщению волновой механики, предложеному Шредингером и Гордоном, которое приводит к так называемому скалярному релятивистскому волновому уравнению. От этой попытки скоро пришлось отказаться, так как она, с одной стороны, не могла учсть спина электрона, а, с другой стороны, она приводит к положительным и отрицательным зарядам электронов. Это последнее обстоятельство до открытия положительных электронов (которое произошло значительно позже установления скалярного релятивистского волнового уравнения) представляло недостаток; в настоящее время это обобщение представляет большой интерес и, пожалуй, заслуживает более детального рассмотрения. Четвертый раздел рассматривает влияние спина на волновую механику: волны электрона должны быть рассматриваемы как имеющие несколько компонент. Однако, свойства спина требуют своеобразного релятивистского обобщения, что и привело к установлению волнового уравнения Дирака, как мы увидим в пятом разделе. Благодаря этому удалось одновременно свойства спина и релятивистские свойства электрона, причем при применении ко многим атомным проблемам были получены исключительно хорошие количественные результаты. К сожалению, это волновое уравнение содержит замечательные состояния электрона, в которых он обладает отрицательной массой и которые никаким образом нельзя исключить. Дирак своей смелой идеей теории «пирок» хотел превратить этот недостаток в преимущество и вместе с тем объяснить существование и возникновение положительных электронов. Об этой попытке и ее проблематике будет сказано ниже, в шестом разделе. Наконец, в последнем разделе рассматриваются трудности, получающиеся при учете взаимодействия электрона и электромагнитного поля, которые, повидимому, должны привести к пересмотру наших представлений относительно связи между материей и полем.

а) она не удовлетворяет требованиям теории относительности, а потому может быть применима только к частицам, скорость которых мала по сравнению со скоростью света;

б) она вовсе не учитывает спина электрона, который прежде всего проявляется в явлениях мультиплетной структуры спектральных термов и в аномальном эффекте Зеемана;

в) она не рассматривает процесса возникновения или исчезновения положительного и отрицательного электронов при поглощении или испускании света (возникновение пар электронов);

г) она не разрешает существовавших уже в классической теории электронов трудностей, связанных со строением электрона и приводящих к бесконечной энергии собственного электромагнитного поля.

Перечисленные здесь проблемы требуют расширения волновой механики, которое, однако, не могло быть проведено так, чтобы при этом не пострадали первоначальная законченность и непротиворечивость теории. Все попытки, сделанные в этом направлении, приводили, наряду с изумительно хорошими количественными результатами, к новым проблемам и противоречиям, так что мы до сих пор еще очень далеки от полной и законченной теории электрона.

Возможность превращения света в вещество и обратно в настоящее время доказана уже многочисленными экспериментами. Поэтому мы лишь вкратце укажем, что можно сказать относительно этого процесса, не прибегая к каким-нибудь дальнейшим гипотезам, касающимся самого механизма явления. Результаты экспериментов ограничиваются только тем, что поглощение света может породить один отрицательный и один положительный электрон. Так как на основании теории относительности всякая масса  $m$  эквивалентна количеству энергии  $mc^2$  (где  $c$  — скорость света в вакууме), то количество поглощенной световой энергии должно быть по меньшей мере равно  $2 mc^2$ , если за  $m$  принять массу электронов, одинаковую для обоих видов электронов. Излишек поглощенной энергии перейдет в кинетическую энергию обоих возникших электронов. Таким образом если рассматриваемый процесс происходит в результате поглощения лишь одного единственного светового кванта, то частота света должна быть по меньшей мере равна  $\frac{2 mc^2}{h}$  и, следовательно, длина волны — меньше  $25 \lambda$ . Итак, речь может здесь идти только об очень жестком  $\gamma$ -излучении.

Далее, из закона сохранения суммарного импульса можно заключить, что возникновение пары электронов при поглощении единственного светового кванта может происходить не в свободном от всякого поля пространстве, а только вблизи сильно заряженных ядер, которые могут принять излишек импульса светового кванта благодаря наличию у них электрического поля. Если, например, мы предположим, что квант света имел энергию  $\hbar\nu$ , лишь немного превышающую  $2 mc^2$ , то он должен был обладать импульсом

ограничение имеет коренное значение, препятствуя точному пространственно-временному определению состояния движения. Это обстоятельство дает ключ к пониманию кажущегося противоречия в поведении электрона, который обнаруживает то свойства волны, то свойства частицы; это противоречие можно рассматривать просто как трудность мысленного представления, так как однозначное экспериментальное разрешение вопроса о правильности волновой или корпускулярной картины — так, чтобы можно было считать одну за истинную, а другую — за ложную, — невозможно: для этого необходимо было бы производить измерения с большей точностью, чем это допускает ограничение Гейзенberга.

Всякое состояние движения электрона может быть в квантовой механике описано некоторой волновой функцией. Опыты с преломлением и интерференцией электронных лучей показали, что существенные черты наблюдаемых явлений движения можно представить в виде распространения волн, причем волны могут налагаться и уничтожаться, как это хорошо известно для других волновых полей (принцип суперпозиции волн материи). Однако, в самой основе волновой механики заложено то обстоятельство, что для описания всех свойств электрона непригодны ни чисто корпускулярная, ни чисто волновая картины.

Поэтому волновая функция, относящаяся к некоторому состоянию движения, не есть поддающаяся измерению волна, распространяющаяся в пространстве и во времени, хотя она и обладает соответствующими свойствами в некоторых опытах. Ее физическое значение менее конкретно; скорее она имеет символический характер; но именно благодаря этому значение волновой функции шире: при помощи этой же функции можно рассчитать результаты и таких экспериментов, в которых электрон проявляется как корпускула.

Волновые функции электрона определяются волновым уравнением, которое было впервые получено Шредингером. В настоящей статье мы займемся специально развитием теории электронов за пределы шредингеровской волновой механики.

Квантовая механика, построенная на основе волнового уравнения Шредингера, представляет собой законченную и внутренне не-противоречивую теорию, которая имеет значительные достижения. Она дала возможность объяснить кажущиеся парадоксы, которые неизбежны при наглядной пространственно-временной трактовке атомных явлений, и сумела истолковать качественно и количественно большое число важных опытных фактов атомной физики.

Сюда относятся: структура и значения спектральных термов атомов и молекул, если отвлечься от мультиплетной структуры термов, интенсивность и правила отбора спектральных линий, явления рассеяния и Раман-эффект, гемеополярная связь и еще многое другое, чего мы здесь не будем перечислять в отдельности.

Однако, шредингеровская волновая механика должна рассматриваться только как первое приближение к действительности по следующим причинам:

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ПРОБЛЕМЫ НОВОЙ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОНА \*

*B. Вейскопф, Цюрих*

1. Введение и общий обзор. 2. Волновая механика электрона Шредингера. 3. Релятивистское уравнение Шредингера. 4. Спин электрона. 5. Теория электрона Дирака. 6. Теория позитрона. 7. Взаимодействие материи и электромагнитного поля.

### 1. В В Е Д Е Н И Е И О Б Ш И Й О Б З О Р

Открытие Планком кванта действия вызвало переворот в физике атома; после построения квантовой или волновой механики преобразование атомной физики достигло некоторой законченности.

Основы новой атомной физики показали, какие понятия и какой образ мышления необходимы для упорядочения и для принципиального понимания всей массы вновь открытых и, казалось, противоречивых фактов. В настоящей статье будут рассмотрены границы новой атомной физики и трудности, возникшие в процессе ее развития. При этом речь будет идти не о таких вновь открытых явлениях, которые не поддаются описанию или лишь с трудом могут быть описаны квантовой механикой атома, как например, результаты физики ядра: внутри самой теории обнаружились трудности и противоречия, которые показали, что новая атомная механика может представлять лишь первое приближение к правильной теории, от истинного понимания которой мы, к сожалению, еще слишком далеки.

Атомная механика по существу представляет механику электронов или других весьма легких частиц, находящихся под влиянием электромагнитных полей.

Классическая механика и электродинамика применимы к столь малым частицам лишь с большим ограничением. Ограничение это связано с соотношением неточностей Гейзенберга: так например, не имеет никакого физического смысла одновременно задавать положение и импульс электрона с произвольной точностью. Допустимая точность столь велика, что это ограничение не имеет значения в макроскопической картине; однако, для электрона это

\* Naturwissenschaften 23, 631, 1935, перев. С. А. Каменецкого