

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра неорганической химии

## **КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

*Допущено УМО по классическому университетскому образованию  
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности 020101.65 – Химия*

**Под общей редакцией проф. Л.Б. Серезкиной**

Самара  
Издательство «Самарский университет»  
2009

УДК 546.06  
ББК 24.5  
К 60

**Рецензент** канд. хим. наук, доц. В.П. Гарькин  
**Отв. редактор** д-р. хим. наук, проф. Л.Б. Сережкина

Авторы: Л.Б. Сережкина, В.Н. Сережкин, Д.В. Пушкин, В.Ю. Лосев

К 60      **Колебательная спектроскопия неорганических соединений:**  
учебное пособие / под общей редакцией Л.Б. Сережкиной; Федер.  
агентство по образованию. – Самара: Изд-во «Самарский универси-  
тет», 2009. – 132 с.

В учебном пособии в краткой форме изложены сведения о природе и методах получения колебательных (ИК и КР) спектров, рассмотрены принципы расчета основных частот нормальных колебаний. Приведены необходимые сведения о симметрии молекул и кристаллов и обсуждены возможности учета свойств симметрии для определения числа и типов нормальных колебаний. Пособие содержит конкретные примеры практического использования результатов спектроскопического исследования для определения строения неорганических и координационных соединений. Разобраны принципы и приведены примеры анализа колебательных спектров кристаллов с молекулярной, цепочечной и слоистой структурой. Кратко изложены основы техники съемки ИК спектров. Рассмотрены на конкретных примерах возможности компьютерного моделирования и расчета колебательных спектров.

УДК 546.06  
ББК 24.5

© Сережкина Л.Б., Сережкин В.Н.,  
Пушкин Д.В., Лосев В.Ю., 2009  
© Самарский государственный  
университет, 2009  
© Изд-во «Самарский университет»,  
оформление, 2009



## Введение

Одной из фундаментальных проблем современной неорганической химии является выяснение взаимосвязи между составом, строением и свойствами координационных соединений. Для решения этой задачи в настоящее время используется целый комплекс разнообразных физико-химических и физических методов исследования. Одним из важных и активно используемых в научной и практической работе физических методов является колебательная спектроскопия, включающая инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР), применение которой способствовало открытию новых классов неорганических и координационных соединений, позволяло сделать правильные выводы об их структуре. Колебательные спектры широко используют для функционально-группового анализа, позволяющего быстро решать такие актуальные вопросы современного материаловедения, как определение чистоты веществ, совершенства структуры кристаллов и ряд других.

Данное пособие предназначено для ознакомления с основами колебательной спектроскопии студентов, специализирующихся в области неорганической химии и химии твердого тела. Оно содержит минимальный объем сведений, требующийся химикам-неорганикам для решения ряда теоретических и практических задач, и знакомит, в частности, с принципами расчета фундаментальных частот нормальных колебаний молекул, правилами отбора для ИК и КР спектров, методикой проведения сайт- и фактор-группового анализа спектров кристаллов. В пособии подробно рассматриваются наиболее показательные, на наш взгляд, примеры, позволяющие уделить основное внимание практическому разъяснению общих принципов и понятий, овладение которыми даст возможность студентам самостоятельно решать подобные задачи, возникающие в процессе выполнения курсовых и дипломных научных работ.

В пособие включены наиболее важные таблицы, необходимые при теоретико-групповом анализе спектров молекул и кристаллов. Для более детального ознакомления с теорией и практикой колебательной спектроскопии рекомендуем студентам обратиться к монографиям и справочникам, важнейшие из которых указаны в списке литературы [1-10]. Надеемся, что данное пособие облегчит знакомство со специальной и периодической научной литературой по колебательной спектроскопии.

## 1. Природа колебательных ИК спектров поглощения

Переход молекулы из одного энергетического состояния в другое сопровождается поглощением или испусканием квантов энергии

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu,$$

где  $\Delta E$  – разность энергий квантованных уровней, соответствующих конечному ( $E_2$ ) и начальному ( $E_1$ ) состояниям молекулы;  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота излучения.

Совокупность энергетических переходов в молекуле, сопровождаемых поглощением (или испусканием) различных квантов, образует спектр. При поглощении энергии молекулой энергия конечного состояния выше энергии начального состояния ( $E_2 > E_1$ ), при излучении энергии  $E_2 < E_1$ . В первом случае мы будем иметь спектры поглощения, во втором – спектры испускания или эмиссионные спектры.

Известно, что спектры атомов являются линейчатыми и их возникновение связано с единственным видом движения – электронными переходами. Спектры молекул значительно сложнее и состоят не из отдельных линий, а из полос. Сложность молекулярных спектров связана с тем, что в молекуле наряду с движением электронов происходит колебательное движение атомов относительно друг друга и вращательное движение молекулы как целого. Этим трем видам молекулярных переходов соответствует электронный, колебательный и вращательный спектры.

Интересующая нас энергия колебательных переходов в молекулах сравнима с энергией квантов излучения в инфракрасной области, поэтому полосы поглощения (или излучения), вызванные колебательным движением атомов в молекуле, наблюдают именно в ИК области (рис. 1).



Рис. 1. Области электромагнитного излучения, соответствующие вращательному, колебательному и электронному спектрам

Так как по распределению Максвелла-Больцмана число молекул в основном колебательном состоянии при комнатной температуре значительно больше, чем в возбужденном колебательном состоянии, то обычно измеряют поглощение энергии, т.е. имеют дело с колебательными спектрами поглощения в ИК области. Из классической электродинамики следует, что только движение, при котором происходит изменение дипольного момента частиц, будет происходить с поглощением (или испусканием) кванта энергии, что накладывает ограничение на изучение веществ методом ИК спектроскопии. Очевидно, что любой тип колебаний, который связан с изменением дипольного момента молекулы, должен давать полосу поглощения в ИК спектре. Отсюда вытекает, что в обычных условиях для ИК излучения прозрачны только одноатомные газы и неполярные молекулы (например, Ne, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>).

Для получения спектра на образец направляется полихроматическое излучение инфракрасного диапазона. Прошедший через образец свет разлагается на монохроматические пучки с помощью призмы или дифракционной решетки и попадает в приемник. В современных приборах спектр автоматически регистрируется в виде кривой поглощения в координатах: процент пропускания света – волновое число  $\tilde{\nu}$ . Для характеристики колебаний в спектроскопии обычно используют волновое число  $\tilde{\nu}$  (см<sup>-1</sup>), которое простым образом связано с частотой колебания  $\nu$  (сек<sup>-1</sup>):

$$\nu = \tilde{\nu} \cdot c,$$

где  $c$  – скорость света.

## 2. Природа колебательных спектров комбинационного рассеяния

Причиной появления линий комбинационного рассеяния являются те же колебательные (и вращательные) переходы в молекуле, каким соответствуют и полосы поглощения в ИК спектре. Однако физическая природа спектра КР иная. Для получения спектра комбинационного рассеяния на образец направляют монохроматический пучок света видимой области и измеряют свет, рассеянный под прямым углом к направлению падающего света. Часть квантов падающего света сталкивается с молекулой и рассеивается с той же частотой ( $\nu_0$ ). Такое рассеяние называется релеевским, оно соответствует упругому столкновению кванта света с молекулой. В спектре это рассеяние регистрируется в виде широкой и интенсивной линии с неизменной частотой падающего света ( $\nu_0$ ). При неупругом столкновении молекула в основном колебательном состоянии поглощает квант энергии, соответствующий переходу ее в возбужденное колебательное состояние. В спектре этому процессу будет соответствовать появление линии с частотой, уменьшенной на частоту колебательного перехода ( $\nu_1$ ), в связи с уменьшением энергии падающего кванта на величину  $h\nu_1$ . Если

с квантом падающего света взаимодействует молекула, уже находящаяся в возбужденном состоянии, то, возвращаясь в основное состояние, молекула испускает колебательный квант энергии  $h\nu_1$ . Следствием этого является возникновение в спектре линии с частотой, увеличенной на частоту колебательного перехода ( $\nu_1$ ). Линии в спектре КР, лежащие в области более низких частот от релеевской, называются стоксовы, а в области более высоких частот – антистоксовы, причем интенсивность антистоксовых линий значительно ниже, чем стоксовых. Объясняется это тем, что в соответствии с законом распределения Максвелла-Больцмана молекул в возбужденных колебательных состояниях при комнатной температуре гораздо меньше, чем в основном колебательном состоянии.

Комбинационное рассеяние света является неэффективным процессом: проявляется только около  $10^{-6}$  интенсивности падающего света. Поэтому для появления достаточно интенсивных линий в спектре КР необходимы очень интенсивные источники монохроматического излучения. К таким источникам относятся лазеры, использование которых позволяет получать удовлетворительные спектры даже при очень небольших количествах вещества. Так как в качестве возбуждающего света обычно используют линию видимой области, то спектр КР не выходит за границу видимого диапазона спектра.

Из квантовой механики следует, что только колебание, которое вызывает изменение поляризуемости молекулы, должно дать линию комбинационного рассеяния в спектре. Это основное правило отбора для спектра КР.

Совместное использование данных ИК и КР спектроскопии позволяет уточнять значения частот колебаний, проводить более строгое отнесение полос колебаний, получать более надежную информацию о симметрии молекулы.

### 3. Колебания двухатомной молекулы

В случае простой двухатомной молекулы АВ имеет место единственный вид колебаний – периодическое растяжение и сжатие по связи А–В. Эти колебания напоминают осцилляцию двух тел, связанных пружиной (гармонический осциллятор). Вследствие сравнительно больших масс атомов колебания двухатомных (также как и многоатомных) молекул имеют малые амплитуды. Поэтому с хорошей степенью приближения можно считать, что эти колебания совершаются по закону классического гармонического осциллятора.

#### 3.1. Расчет частоты колебания двухатомной молекулы

По классической механике гармонический осциллятор можно определить как материальную точку массы  $m$ , на которую действует возвращающая сила  $F$ , пропорциональная расстоянию  $x$  от положения равнове-

сия:  $F = -f \cdot x$  (закон Гука). По закону Ньютона эта сила определяется произведением массы на ускорение:  $F = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}$ . Приравнявая эти силы, получаем дифференциальное уравнение

$$-f \cdot x = m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (1)$$

В уравнении (1) коэффициент  $f$  (постоянная закона Гука) в колебательной спектроскопии называется силовой постоянной. Хорошо известное решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$x = x_0 \cdot \cos(2\pi\nu_{\text{кол}} \cdot t + \varepsilon), \quad (2)$$

где  $\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$  – частота колебания,  $x_0$  – амплитуда колебания,  $\varepsilon$  – фазовая постоянная, зависящая от начальных условий.

В случае двухмассового гармонического осциллятора (рис. 2) для атомов А и В с массами  $m_A$  и  $m_B$  имеем соответственно:

$$m_A \cdot \frac{d^2 r_A}{dt^2} = -f \cdot \Delta r \quad \text{и} \quad m_B \cdot \frac{d^2 r_B}{dt^2} = -f \cdot \Delta r,$$

где  $\Delta r = r - r_0$  ( $r$  – расстояние между атомами в данный момент,  $r_0$  – расстояние между атомами в положении равновесия);  $r_A$  и  $r_B$  – расстояния соответствующих атомов от центра тяжести, которые можно выразить как

$$r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot r \quad \text{и} \quad r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} \cdot r.$$

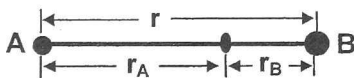


Рис. 2. Схема двухмассового гармонического осциллятора АВ

Пользуясь выражениями для  $r_A$  и  $r_B$  и учитывая, что  $\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} = \mu$

( $\mu$  – приведенная масса), а  $\frac{d^2 r}{dt^2}$  можно заменить на  $\frac{d^2 (r - r_0)}{dt^2}$  (т.к.  $r_0 = \text{const}$ ), получим уравнение для гармонического осциллятора

$$\mu \cdot \frac{d^2 (r - r_0)}{dt^2} = -f \cdot (r - r_0). \quad (3)$$

Таким образом, мы свели колебания двух атомов молекулы к колебанию одной материальной точки массы  $\mu$ . Из решения этого уравнения

следует, что классическая колебательная частота двухатомной молекулы равна

$$\nu_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \text{или} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}. \quad (4)$$

### 3.2. Колебательные уровни энергии двухатомной молекулы

Согласно квантовой механике колебания двухатомной молекулы также можно свести к колебаниям гармонического осциллятора с массой  $\mu$ . Для гармонического осциллятора потенциальная энергия выразится как

$V = \frac{fr^2}{2}$ . При этом волновое уравнение Шредингера имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{8\pi^2 \cdot \mu}{h^2} \left( E - \frac{fr^2}{2} \right) \Psi = 0. \quad (5)$$

Решение этого уравнения при условии, что  $\Psi$  должна быть однозначной, непрерывной и исчезающей в бесконечности, возможно для собственных значений энергии, которые удовлетворяют условию:

$$E_\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{\text{кол}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = pc\tilde{\nu} \left( \nu + \frac{1}{2} \right), \quad (6)$$

где  $\nu$  – основная (фундаментальная) колебательная частота;  $\nu$  – колебательное квантовое число, которое может принимать только целые значения (0, 1, 2...). Для гармонического осциллятора разрешены переходы только с  $\Delta\nu = \pm 1$ .

## 4. Колебания многоатомной молекулы

В двухатомных молекулах колебания ядер происходят только вдоль линии, соединяющей ядра. Очевидно, в многоатомных молекулах происходит сложное колебательное движение, в котором участвуют все ядра одновременно. Однако оказывается, что даже самое сложное молекулярное колебание системы связанных точечных масс (такая система может быть принята в качестве физической модели молекулы) можно разложить на сравнительно небольшое число так называемых нормальных колебаний. Рассмотрим с позиций классической механики нормальные колебания и принципы расчета их основных частот.

### 4.1. Нормальные колебания. Число колебательных степеней свободы

Представим себе тело с массой  $m$ , подвешенное на однородном упругом стержне с прямоугольным поперечным сечением (рис. 3). Если не-

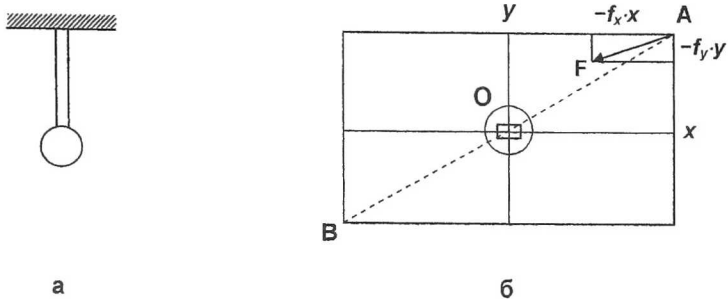


Рис. 3. Тело, подвешенное на упругом стержне: а) вид спереди; б) вид сверху

много сместить тело из его равновесного положения по направлению  $x$  и предоставить его самому себе, то оно будет совершать в этом направлении простые гармонические колебания с частотой

$$\nu_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_x}{m}}, \text{ (рис. 3)}$$

где  $f_x$  – силовая постоянная в направлении  $x$  (возвращающая сила для смещения  $x$  равна  $-f_x x$ ). Если тело смещено в направлении  $y$  и предоставлено самому себе, то оно будет также совершать простые гармонические колебания в направлении  $y$  с частотой

$$\nu_y = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_y}{m}}, \text{ (рис. 3)}$$

где  $f_y$  – силовая постоянная в направлении  $y$ . Если прямоугольное сечение стержня не вырождается в квадратное, то  $\nu_x$  отлично от  $\nu_y$ .

Смещая, однако, тело в направлении, не совпадающем с  $x$  или  $y$ , например в направлении  $A$ , мы получим не простое колебание тела в плоскости  $AOB$ , а очень сложное движение, движение по так называемым фигурам Лиссажу (рис. 4).

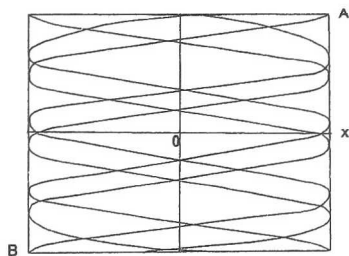


Рис. 4. Фигуры Лиссажу

Причиной такого движения является то, что возвращающая сила  $F$ , составляющие которой  $-f_x \cdot x$  и  $-f_y \cdot y$ , не направлена к началу координат, так как  $f_x \neq f_y$ . Однако составляющие движения по направлениям  $x$  и  $y$  попрежнему являются простыми гармоническими:

$$x = x_0 \cdot \cos 2\pi\nu_x \cdot t, \quad y = y_0 \cdot \cos 2\pi\nu_y \cdot t,$$

где  $x_0$  и  $y_0$  – координаты начального положения  $A$ .

Сложное движение Лиссажу является наложением двух простых гармонических движений по взаимно перпендикулярным направлениям.

Аналогично и сложное движение многоатомной молекулы можно разложить на небольшое число простых движений.

Простые движения, на которые может быть разложено сложное движение, представляют собой так называемые нормальные колебания, а координаты  $x$  и  $y$  – нормальные координаты.

Нормальные колебания определяются как независимые периодические движения ядер в молекуле, совершающиеся по закону гармонического осциллятора, при которых все ядра одновременно проходят через положения равновесия. При этих колебаниях центр масс в молекуле не смещается.

Таким образом, любое колебательное движение системы может быть представлено как наложение ряда нормальных колебаний. Число различных нормальных колебаний всегда равно числу колебательных степеней свободы. А чему равно число колебательных степеней свободы?

Для описания движения атомов (ядер) в многоатомной молекуле можно выбрать обычные прямоугольные координаты  $x_k$ ,  $y_k$  и  $z_k$  каждого атома. Тогда для описания движения  $N$  атомов требуется  $3N$  координат, то есть общее число степеней свободы равно  $3N$ . Однако при изучении колебательного движения системы нас не интересует поступательное движение системы как целого, которое полностью описывается тремя координатами центра тяжести, и вращательное движение системы как целого, которое в случае нелинейных молекул описывается тоже тремя координатами. Таким образом, мы имеем для нелинейной молекулы  $3N - 6$  колебательных степеней свободы.

Если молекула линейна, то ее вращение вокруг оси, проходящей через ядра, не будет связано с изменением степени свободы. Для линейной молекулы мы имеем  $3N - 5$  колебательных степеней свободы. Число колебательных степеней свободы соответствует числу нормальных колебаний молекулы.

## 4.2. Принципы расчета основных частот нормальных колебаний многоатомных молекул

Задача нахождения основных частот колебаний многоатомной молекулы может быть приближенно решена методами классической механики, с помощью теории малых колебаний системы материальных точек.



Для классического решения колебательной задачи используются известные уравнения движения теоретической физики в форме Лагранжа, которые при заданной геометрической конфигурации какой-то системы связанных точечных масс позволяют отыскать закон изменения координат, описывающих эту систему, во времени, т.е. в случае колебательного движения – закон изменения частоты и амплитуды колебаний. Для нахождения функций Лагранжа и решения соответствующих уравнений движения необходимо знать функции кинетической и потенциальной энергии системы при выборе каких-то одних и тех же координат. Выбираемая система координат должна однозначно описывать положение атомов друг относительно друга. Эти координаты должны быть независимыми и число их должно равняться числу внутренних степеней свободы  $3N$  (или  $3N - 6$ ). Указанным требованиям удовлетворяют, в частности, естественные (или внутренние) координаты, которыми являются изменения межатомных равновесных расстояний и изменения валентных равновесных углов. Заданием  $3N - 6$  независимых координат изменений межатомных расстояний и валентных углов полностью определяется изменение конфигурации молекулы при колебаниях. Существенно, что естественные колебательные координаты являются относительными, т.е. они не изменяются при поступательном движении или вращении молекулы как целого.

Приведем выражения потенциальной и кинетической энергии для системы точек, совершающих малые гармонические колебания около положения равновесия, при использовании естественных колебательных координат  $q_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6$ ), определяющих выход системы из положения равновесия (для равновесия все  $q_i = 0$ ). Потенциальная энергия является функцией координат смещения. Для небольших смещений потенциальная энергия  $V$  может быть выражена степенным рядом по степеням  $q_i$ :

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 \cdot q_i + \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \cdot q_i q_j + \text{высшие члены}$$

$V_0$  можно принять равной нулю, если за начало отсчета потенциальной энергии взять энергию при  $q_i = 0$ , т.е. в положении равновесия. Члены, содержащие  $(\partial V / \partial q_i)_0$ , также становятся равными нулю, так как при  $q_i = 0$  значение  $V$  должно быть минимальным. Для достаточно малых амплитуд колебаний можно пренебречь высшими членами (пропорциональными  $q$  в третьей, четвертой и т.д. степени). Таким образом, потенциальная энергия выразится уравнением

$$2V = \sum_{i,j} f_{i,j} \cdot q_i \cdot q_j \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots), \quad (7)$$

где  $f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$  являются силовыми постоянными (при  $i = j$ ) или постоянными взаимодействия (при  $i \neq j$ ). Кинетическую энергию выразить через те же естественные координаты так просто не удастся. Для выражения кинетической энергии в естественных координатах используется набор величин  $t_{ij}$  (постоянные, зависящие от масс частиц и геометрии молекулы):

$$T = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} (t^{-1})_{ij} \cdot \dot{q}_i \cdot \dot{q}_j, \quad (8)$$

где коэффициенты  $(t_{ij}^{-1})$  связаны с величинами  $t_{ij}$  уравнениями

$$\left. \begin{aligned} \sum_j (t^{-1})_{ij} \cdot t_{jk} &= \delta_{ik} \\ \sum_j t_{ij} \cdot (t^{-1})_{jk} &= \delta_{ik} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &= 1 \text{ при } i = k \\ &= 0 \text{ при } i \neq k. \end{aligned} \quad (9)$$

Стандартный метод решения задачи состоит в применении уравнений движения Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6). \quad (10)$$

Подставляя приведенные выражения для  $V$  (7) и  $T$  (8) в уравнение (10), получаем:

$$\sum_{j=1}^{3N-6} \left[ (t^{-1})_{ij} \cdot \ddot{q}_j + f_{ij} \cdot q_j \right] = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6). \quad (11)$$

Это выражение представляет собой систему  $3N - 6$  совместных линейных дифференциальных уравнений второго порядка. Одним из известных возможных решений этой системы является

$$q_j = X_j \cdot \cos(\sqrt{\lambda} \cdot t + \varepsilon), \quad (12)$$

где  $X_j$  – амплитуда колебания,  $\varepsilon$  – фазовая постоянная,  $\lambda = 4\pi^2 \nu^2 = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2$ ,  $t$  – время. Подстановка этого решения в (11) дает систему совместных однородных линейных алгебраических уравнений относительно  $3N - 6$  неизвестных амплитуд  $X_j$  для каждого из  $3N - 6$   $\lambda_k$ :

$$\sum_{j=1}^{3N-6} [f_{ij} - (t^{-1})_{ij} \cdot \lambda] \cdot X_j = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6) \quad (13)$$

или в развернутом виде:

$$\left. \begin{aligned} [f_{11} - (t^{-1})_{11} \cdot \lambda] \cdot X_1 + [f_{12} - (t^{-1})_{12} \cdot \lambda] \cdot X_2 + \dots &= 0 \\ [f_{21} - (t^{-1})_{21} \cdot \lambda] \cdot X_1 + [f_{22} - (t^{-1})_{22} \cdot \lambda] \cdot X_2 + \dots &= 0 \\ \dots & \dots \end{aligned} \right\}. \quad (13a)$$

Эта система уравнений (13а) имеет решение при условии равенства нулю определителя:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - (t^{-1})_{11} \cdot \lambda & f_{12} - (t^{-1})_{12} \cdot \lambda & \cdots & f_{1,3N-6} - (t^{-1})_{1,3N-6} \cdot \lambda \\ f_{21} - (t^{-1})_{21} \cdot \lambda & f_{22} - (t^{-1})_{22} \cdot \lambda & \cdots & f_{2,3N-6} - (t^{-1})_{2,3N-6} \cdot \lambda \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{3N-6,1} - (t^{-1})_{3N-6,1} \cdot \lambda & f_{3N-6,2} - (t^{-1})_{3N-6,2} \cdot \lambda & \cdots & f_{3N-6,3N-6} - (t^{-1})_{3N-6,3N-6} \cdot \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

или в матричной форме

$$|\mathbf{f} - \mathbf{t}^{-1} \cdot \lambda| = 0,$$

где  $\mathbf{f}$  – матрица, элементами которой являются силовые постоянные,  $\mathbf{t}^{-1}$  – матрица, обратная матрице  $\mathbf{t}$ .

Определитель (14) носит название векового уравнения и состоит из  $3N - 6$  строк и  $3N - 6$  столбцов, то есть представляет собой уравнение степени  $3N - 6$ , корни которого дают  $3N - 6$  значений  $\lambda_k$ . После подстановки значений  $\lambda_k$  в систему линейных уравнений (13) и решения ее получают  $3N - 6$  значений амплитуд  $X_j$  для каждого значения  $\lambda_k$ . Число значений  $\lambda_k$  равно числу нормальных колебаний. Однако полученный вид векового уравнения неудобен тем, что  $\lambda$  входит во все элементы определителя. Поэтому для получения более простого вида вековое уравнение (14) умножают на матрицу  $\mathbf{t}$

$$\mathbf{t} = \begin{vmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots \\ t_{21} & t_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}.$$

В результате получаем вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} f_{11}t_{11} - \lambda & f_{12}t_{12} & f_{13}t_{13} & \cdots \\ f_{21}t_{21} & f_{22}t_{22} - \lambda & f_{23}t_{23} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

или в матричной форме  $|\mathbf{f} \cdot \mathbf{t} - \mathbf{E} \cdot \lambda| = 0$ ,

$$\text{где } \mathbf{E} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} \text{ – единичная матрица,}$$

в котором  $\lambda$  входит только в диагональные элементы. Элементами этого определителя являются известные коэффициенты  $a_{ij}$ , называемые коэффициентами полного взаимодействия. Они определяются по формуле  $a_{ij} = \sum_i t_{ij} \cdot f_{ij}$ , где коэффициенты  $t_{ij}$  зависят от масс атомов и геометрических параметров молекулы (то есть от равновесных расстояний и углов). Их называют коэффициентами кинематического взаимодействия. Коэффици-

коэффициенты  $f_{ij}$  (недиагональные) характеризуют силы взаимодействия атомов, и их величина определяется строением электронной оболочки молекулы. Диагональный элемент  $f_{ii}$  представляет собой силовую постоянную, дающую квазиупругую силу, которая возникает при изменении  $q_i$ , то есть при изменении заданного расстояния или угла. Коэффициенты  $f_{ij}$  называют коэффициентами динамического взаимодействия.

В общем случае естественные (или некоторые другие) координаты преобразуют в нормальные координаты.

Для составления векового уравнения можно пользоваться любой системой координат, в которой кинетическая и потенциальная энергия имеют однородные квадратичные формы, выраженные соответственно через скорости и координаты:

$$2T = \sum_{i,j} t^*_{ij} \cdot \dot{\eta}_i \cdot \dot{\eta}_j, \quad 2V = \sum_{i,j} f^*_{ij} \cdot \eta_i \cdot \eta_j,$$

где  $t^*_{ij}$  и  $f^*_{ij}$  – некоторые постоянные,  $\eta$  – координаты. Отсюда обычным путем через уравнения движения получается вековое уравнение.

Решение векового уравнения, т.е. вычисление частот колебаний и относительных амплитуд смещений атомов (форм колебаний), называется решением прямой колебательной задачи. Как было показано, для решения прямой колебательной задачи необходимо знать значения коэффициентов  $t_{ij}$  и силовых постоянных  $f_{ij}$ , которые входят в выражение кинетической и потенциальной энергии. Но если коэффициенты  $t_{ij}$  при заданной геометрической конфигурации системы точечных масс вычисляются точно, то практически невозможен точный расчет силовых постоянных  $f_{ij}$ . Силовые постоянные определяются решением так называемой обратной спектральной задачи. В процессе решения силовые постоянные подбирают таким образом, чтобы вычисленные волновые числа соответствовали экспериментально найденным значениям. К сожалению, число искомым постоянных  $f$  в случае многоатомных молекул всегда оказывается больше, чем число найденных из эксперимента частот, поэтому расчетная задача оказывается неоднозначной. Разработан ряд приближенных методов решения обратной спектральной задачи. Наиболее распространенной в России является модель обобщенного валентно-силового поля (ОВП). В приближении ОВП, чтобы избавиться от неоднозначности, используют экспериментально найденные частоты колебаний изотопозамещенных молекул, переносят ряд силовых постоянных из сходных молекул. На модели ОВП основывались практически все расчеты колебательных спектров многоатомных молекул, выполненные в нашей стране, а отчасти и за рубежом. Весьма распространенным в зарубежной литературе приближенным методом расчета нормальных колебаний координационных соединений является модель силового поля Юри-Бредли (ЮБП). Здесь функция потенциаль-

ной энергии содержит члены, учитывающие взаимодействие между несвязанными атомами. В результате исключения возникающих при этом лишних координат уменьшается число постоянных взаимодействий. В отечественной и зарубежной литературе к настоящему времени накоплен большой материал по силовым постоянным ряда неорганических и особенно органических молекул. Однако при сравнении силовых постоянных из разных работ нужно быть уверенным, что они получены для одного и того же силового поля. Приводимые в литературе численные значения силовых постоянных могут служить основой для построения приближенных матриц потенциальной энергии в расчетах частот и форм нормальных колебаний многих молекул.

### 4.3. Колебательные уровни энергии многоатомной молекулы

В некотором приближении полная волновая функция  $\Psi$  движения ядер может быть представлена как произведение колебательной  $\Psi_v$  и вращательной  $\Psi_R$  волновой функции:  $\Psi \cong \Psi_v \cdot \Psi_R$ . Колебательная волновая функция  $\Psi_v$  есть функция координат (обычно используют нормальные координаты) и является решением колебательного волнового уравнения. При использовании нормальных координат  $Q_k$ , в которых выражения для кинетической и потенциальной энергии колебаний имеют вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \quad (16)$$

волновое уравнение Шредингера для  $N$ -атомной молекулы можно записать как

$$\sum_{k=1}^{3N-6} \left[ \frac{\partial^2 \Psi_v}{\partial Q_k^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left( E_v - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \right) \Psi_v \right] = 0, \quad (17)$$

где  $E_v$  – полная колебательная энергия,  $h$  – постоянная Планка. Здесь выявляется преимущество перехода к нормальным координатам, поскольку уравнение (17) в такой форме можно разделить на  $3N - 6$  уравнений – по одному для каждой координаты. Такое разделение координат можно провести при помощи подстановки:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_v &= \Psi_1(Q_1) \cdot \Psi_2(Q_2) \cdot \dots \cdot \Psi_k(Q_k) \cdot \dots \cdot \Psi_{3N-6}(Q_{3N-6}) \\ E_v &= E_1 + E_2 + \dots + E_k + \dots + E_{3N-6} \end{aligned} \right\}. \quad (18)$$

Легко убедиться, что волновое уравнение (17) выполняется, если функции  $\Psi_k(Q_k)$  и энергии  $E_k$  удовлетворяют уравнениям типа

$$\frac{\partial^2 \Psi_k}{\partial Q_k^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} \left( E_k - \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \right) \Psi_k = 0. \quad (19)$$

Каждое из таких уравнений является полным дифференциальным уравнением с одной переменной  $Q_k$ . Уравнение (19) представляет собой известное волновое уравнение для линейного гармонического осциллятора, причем вместо обычной линейной координаты  $x$  это уравнение выражено через нормальную координату  $Q_k$ . Таким образом, в квантовой механике так же, как и в классической механике, колебательное движение  $N$ -атомной молекулы в первом приближении можно рассматривать как наложение  $3N - 6$  простых гармонических движений, описываемых  $3N - 6$  нормальными координатами. Собственные значения уравнения (19), т.е. значения колебательной энергии  $k$ -го гармонического осциллятора, даются выражением

$$E_k = h\nu_k \left( \nu_k + \frac{1}{2} \right) \quad (\nu_k = 0, 1, 2, \dots),$$

где  $\nu_k = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_k}$  – классическая частота,  $\nu_k$  – квантовое колебательное число. Согласно уравнению (18) полная колебательная энергия системы может принимать только значения:

$$E_V = \sum_{k=1}^{3N-6} E_k = hc \sum_{k=1}^{3N-6} \tilde{\nu} \left( \nu_k + \frac{1}{2} \right), \quad \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \nu_j, \dots, \nu_k = 0, 1, 2, \dots$$

В соответствии с правилом отбора для гармонического осциллятора разрешены все колебательные переходы с  $\Delta\nu = +1$  (при комнатной температуре). Такие частоты, которые возникают при изменении одного квантового числа с  $\nu = 0$  до  $\nu = 1$  при равенстве нулю всех других квантовых чисел, называются фундаментальными частотами ( $\Delta\nu_i = \pm 1$ ,  $\Delta\nu_j = 0$ ,  $i \neq j$ ). Однако вследствие ангармоничности колебаний это правило отбора нарушается. Становятся возможными переходы, для которых одно квантовое число изменяется больше, чем на единицу, при равенстве всех других квантовых чисел нулю. В результате возникают обертоны  $2\nu_1$ ,  $2\nu_2$  и т.д. ( $\Delta\nu_i = \pm n$ ,  $n > 1$ ;  $\Delta\nu_j = 0$ ,  $i \neq j$ ). Когда несколько квантовых чисел изменяются одновременно на единицу или более, то возникают так называемые составные частоты  $\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ,  $2\nu_1 + \nu_2$  и т.д. ( $\Delta\nu_i \neq 0$ ,  $\Delta\nu_j \neq 0$ ,  $i \neq j$ ). Обертоны проявляются обычно при частоте, меньшей (редко – большей), чем удвоенная основная частота. В общем случае поглощение обертонов колебаний попадает приблизительно в область:  $2\nu_1 - b$ , где  $b = 2-10 \text{ см}^{-1}$ . Сходным образом составные полосы наблюдаются при частотах несколько меньших, чем сумма основных частот. Интенсивность обертонов и составных полос для веществ в конденсированном состоянии обычно ниже, чем основных, в 10-100 раз. Особый случай наблюдается при совпадении обертона или составной частоты с основным колебанием. Это явление называется резонансом Ферми. В результате возникают две полосы там, где ожи-

дается одна (основная). Может произойти существенное возрастание интенсивности обертона или составной частоты. При этом наблюдается также некоторое расхождение полос, так что ни одна из них не находится на том месте, где ожидается согласно расчетам.

### 5. Характеристические колебания

Корни векового уравнения дают  $3N - 6$  значений  $\lambda$  ( $\lambda = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2$ ). После подстановки значений  $\lambda$  в систему линейных уравнений и решения ее получают  $3N - 6$  значений амплитуд  $X$ :  $X_1^k, X_2^k, \dots, X_i^k, \dots, X_{3N-6}^k$  для каждого значения  $\lambda_k$ . Эти значения  $X_1^k, X_2^k, \dots, X_{3N-6}^k$  показывают вклад каждой выбранной внутренней координаты (определяющей изменение длины связи или угла) в нормальное колебание с частотой  $\tilde{\nu}_k$ . Таким образом определяют форму колебания. Если вклад какой-либо из координат в колебание с частотой  $\tilde{\nu}_k$  окажется существенно больше вклада других координат, например,  $X_i^k \gg X_1^k, X_2^k, \dots, X_{3N-6}^k$ , то колебание  $\tilde{\nu}_k$  называется характеристическим по форме и его можно приближенно рассматривать как колебание изолированной связи, которой соответствует внутренняя координата  $x_i$ . Если все значения  $X_1^k, X_2^k, \dots, X_i^k, \dots, X_{3N-6}^k$  окажутся приблизительно одинаковыми, то такое колебание  $\tilde{\nu}_k$  не является характеристическим и его нельзя относить к колебанию какой-либо одной связи или угла. Колебания, связанные преимущественно с изменением межатомного расстояния, называются валентными. Колебания, связанные преимущественно с изменением угла, называются деформационными.

Соответствующая валентным колебаниям силовая постоянная называется валентно-силовой, соответствующая деформационным колебаниям – деформационной силовой постоянной. Первая характеризует упругие свойства связи, вторая – упругие свойства угла между связями. Деформационные силовые постоянные, как правило, в несколько раз меньше валентно-силовых постоянных, поэтому частоты деформационных колебаний в спектрах лежат значительно ниже, чем частоты валентных колебаний.

В случае характеристического колебания, относящегося к какой-либо связи, силовую постоянную этой связи можно приближенно оценить, используя приведенное ранее уравнение для двухатомной молекулы:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}.$$

Используя выведенные эмпирические соотношения между длиной связи и ее силовой постоянной, можно приближенно оценить длину этой связи  $R$ . Согласно Бэджеру величины  $f$  и  $R$  связаны эмпирическим соотношением

$$f = a_{ij}(R - b_{ij})^{-3},$$

где  $f$  – силовая постоянная (в дин/см),  $R$  – равновесное межатомное расстояние,  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  – константы, зависящие от положения атомов  $i$  и  $j$  в периодах периодической системы.

К настоящему времени известно большое число эмпирических бэджероподобных соотношений, связывающих межатомные расстояния  $R(A-B)$  либо с силовыми постоянными связей, либо непосредственно с характеристическими частотами колебаний связи  $A-B$ . Достаточно полные обзоры, содержащие систематизированные данные по корреляционным уравнениям между  $R$  и  $\nu$  для различных группировок атомов и конкретно для связи уран-кислород в ионах уранила, даны в работах [11, 12] соответственно. Более подробно пример использования уравнения Бэджера для определения длины связей уран-кислород в ионах уранила приведен в разделе 6.4.1 настоящего пособия.

Следует заметить, что существование колебаний, характеристических по форме и частоте, во многом определило распространение колебательной спектроскопии в практике спектрохимических исследований. Так, вопрос о характеристичности колебаний можно решить не только путем расчета частот и форм нормальных колебаний, но и экспериментально. Например, если в колебательных спектрах ряда соединений, содержащих одну и ту же группировку атомов, в определенном и достаточно узком интервале волновых чисел проявляется полоса поглощения, то можно говорить о характеристичности по частоте колебания связи в этой группировке. Характеристичность по частоте колебаний связей во фрагменте позволяет на практике достаточно быстро и однозначно установить наличие или отсутствие этого фрагмента в соединении.

Например, в настоящее время в структуре ряда неорганических и координационных соединений надежно установлено существование трех группировок, построенных из атомов водорода и кислорода:  $H_3O^+$  ( $H_5O_2^+$  и т.п.),  $H_2O$  и  $OH^-$ . Независимо от природы группировок  $H_nO$ , из-за большого различия масс атомов кислорода и водорода все внутренние нормальные колебания этих группировок обусловлены смещениями только атомов водорода, а поэтому весьма характеристичны по форме. Для существования устойчивых спектроскопических признаков группировок  $H_nO$  необходимо, чтобы произведение динамического и кинематического коэффициентов при переходе от одной группировки к другой менялось сильнее, чем под влиянием межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий. Кинематические коэффициенты ( $t$ ) связей  $O-H$  во всех группировках  $H_nO$  одинаковы, тогда как силовые постоянные связей ( $f$ ) могут сильно уменьшаться из-за образования водородных связей. Это означает, что валентные  $\nu_{OH}$  колебания совершенно непригодны для идентификации  $H_nO$  группировок. Для деформационных же колебаний  $H_3O^+$  и  $H_2O$  силовая



постоянная угла под действием водородной связи почти не меняется, что позволяет использовать их частоты в качестве аналитического признака типа группировок. Так, для ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  дважды вырожденное деформационное колебание  $\delta_{as}(E)$  проявляется в области  $1750\text{-}1670\text{ см}^{-1}$ , а для молекул воды  $\delta_s(A_1)$  лежит в области  $1680\text{-}1560\text{ см}^{-1}$ .

Деформационные колебания группировок  $A\text{-O-H}$ , где  $A$  – атом-комплексообразователь, не являются характеристичными ни по форме, ни по частоте. По имеющимся данным частоты этих колебаний в зависимости от природы атомов  $A$  и строения соединений лежат в очень широкой области от  $1500$  до  $50\text{ см}^{-1}$  и поэтому не могут служить критерием для обнаружения гидроксид-ионов.

Характеристические частоты некоторых группировок, достаточно часто встречающихся в структуре неорганических и координационных соединений, систематизированы в ряде справочников и монографий по колебательной спектроскопии, некоторые из них указаны в библиографическом списке. В качестве примера в Приложении I приведены наиболее вероятные частотные интервалы появления полос поглощения и линий для изолированных тетраэдрических  $\text{XO}_4$ , плоских и пирамидальных  $\text{XO}_3$ , линейных  $\text{XY}_2$  и некоторых других группировок в ИК и КР спектрах.

## 6. Учет свойств симметрии молекул в колебательной спектроскопии

Вековое уравнение, из которого находятся частоты нормальных колебаний, имеет порядок  $3N$  или  $3N - 6$ , поэтому даже в случае небольшого числа атомов  $N$  решение векового уравнения представляет нелегкую задачу. Учет свойств симметрии молекулы может существенно облегчить вычисление частот и определение типа нормальных колебаний. Кроме того, знание симметрии и геометрии молекулы без привлечения каких-либо дополнительных данных позволяет получить сведения о числе фундаментальных частот колебаний, их вырождении, правилах отбора для ИК и КР спектров, о расщеплении уровней обертонов, поляризационных свойствах излучения в спектрах КР и других. Следовательно, очень важно овладеть методом, позволяющим получить все эти сведения более легким способом.

Не останавливаясь детально на системе описания и классификации типов симметрии молекул, приведем лишь те основные понятия и идеи, которые потребуются при рассмотрении колебаний.

Молекула может иметь следующие элементы симметрии: поворотные оси симметрии  $n$ -го порядка ( $C_n$ ), плоскости симметрии ( $\sigma$ ), центр симметрии ( $i$ ) и зеркально-поворотные оси ( $S_n$ ). Каждому элементу симметрии соответствует операция симметрии. Операция симметрии – это преобразование координат (отражения и повороты), которое приводит

к конфигурации атомов, неотличимой от первоначальной конфигурации. Плоскости симметрии соответствует отражение в плоскости; центру симметрии – отражение в центре; оси симметрии  $C_n$  – операция поворота вокруг этой оси на углы, кратные  $2\pi/n$ ; зеркально-поворотной оси  $n$ -го порядка – операция поворота вокруг оси на угол  $2\pi/n$  с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси; элементу идентичности ( $I$ ) соответствует операция идентичности, которая оставляет молекулу неизменной. Система операций симметрии, характерная для данной молекулы, представляет собой частный случай совокупности, которую в математике называют группой. Эти группы называются точечными группами симметрии; “точечными” – потому, что в молекуле всегда имеются точки, положение которых не меняется при проведении любой операции симметрии, а “группами” – потому, что эти операции составляют группу в математическом смысле. Таким образом, точечной группой симметрии называется возможная комбинация операций симметрии, при которой по крайней мере одна точка остается без изменений. В математической теории групп доказывалось существование ограниченного числа точечных групп (для кристаллов возможны 32 точечные группы симметрии). Большинство точечных групп можно разбить на очень небольшое число типов (обозначения по Шенфлису).

**Тип 1.** Отсутствие поворотных осей; точечные группы  $C_1, C_s, C_i$ .  $C_1$  – группа не имеет элементов симметрии.  $C_s$  – группа имеет плоскость симметрии.  $C_i$  – группа имеет центр инверсии.

**Тип 2.** Имеется одна поворотная ось; точечные группы  $C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}, C_n$  – группа имеет поворотную ось порядка выше первого.  $S_n$ :  $S_1$  – есть  $\sigma$ ,  $S_2$  – есть  $i$ ,  $S_4$  и  $S_6$ .  $C_{nv}$  – ось  $C_n$  и  $n$  вертикальных плоскостей.  $C_{nh}$  – группа имеет ось  $C_n$  и перпендикулярную к ней горизонтальную плоскость отражения; при четном  $n$  имеется центр симметрии.

**Тип 3.** Имеется ось  $n$ -го порядка и  $n$  перпендикулярных ей осей второго порядка; точечные группы  $D_n, D_{nh}, D_{nd}$ .

**Тип 4.** Имеется более чем одна ось выше второго порядка; точечные группы  $T_d, O_h$  и некоторые другие.

Остальные точечные группы менее важны в применении к химическим соединениям.

### 6.1. Определение симметрии нормальных колебаний

В силу того, что различные точечные группы характеризуются только определенными сочетаниями элементов симметрии и что одни элементы являются необходимым следствием других, возможны только определенные комбинации свойств симметрии нормальных колебаний. Такие комбинации свойств симметрии называют типами симметрии.

В теории групп они соответствуют так называемым неприводимым представлениям. Для обозначения неприводимых представлений используют следующие символы. Буква  $A$  применяется для обозначения одномерных представлений, симметричных по отношению к главной оси симметрии; буква  $B$  – для одномерных представлений, антисимметричных по отношению к главной оси симметрии; значками  $g$  и  $u$  различают представления, которые являются соответственно симметричными или антисимметричными по отношению к центру симметрии. Подстрочными индексами 1, 2, 3 различают несколько типов  $A$  или  $B$ ; для представлений  $A$  типы  $A_1$  это те, у которых все знаки положительны; если имеется единственная плоскость симметрии или если существует горизонтальная плоскость, то представления, симметричные относительно этой плоскости, отмечаются штрихами, а антисимметричные – двумя штрихами. Буквой  $E$  обозначаются дважды вырожденные (двумерные) представления; а буквой  $T$  (или  $F$ ) – трижды вырожденные (трехмерные) неприводимые представления. Нормальные колебания, которые являются симметричными (имеют характеры  $+1$ ) по отношению ко всем операциям симметрии точечной группы, называются полносимметричными. Поступательное движение молекул в направлении осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  обозначаются как  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$ , а вращательное движение вокруг осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  – как  $R_x$ ,  $R_y$  и  $R_z$ .

Выведем неприводимые представления для нескольких точечных групп, не прибегая явно к помощи теории групп.

**Точечная группа без элементов симметрии  $C_1$ .** Здесь имеется один тип симметрии  $A$  нормальных колебаний, которые можно считать симметричными относительно тождественной операции симметрии  $I$ .

$$\begin{array}{c|c} C_1 & I \\ \hline A & +1 \end{array}$$

**Точечные группы с одним элементом симметрии  $C_2$ ,  $C_s$  и  $C_i$ .** Группа  $C_2$  имеет ось симметрии второго порядка,  $C_s$  – плоскость симметрии,  $C_i$  – центр симметрии. Колебания могут быть симметричными или антисимметричными по отношению к единственному элементу симметрии. Например, в случае нелинейной молекулы  $ABC$ , принадлежащей точечной группе  $C_s$ , нормальные колебания, при которых все атомы остаются в плоскости, являются симметричными по отношению к этой плоскости, а нормальные колебания, при которых все атомы движутся в направлениях, перпендикулярных этой плоскости, являются антисимметричными. Таким образом, для каждой из этих точечных групп имеется два типа симметрии: симметричный тип  $A$ ,  $A'$  и  $A_g$  в случае точечных групп  $C_2$ ,  $C_s$  и  $C_i$  соответственно, и антисимметричный тип, называемый типом  $B$ ,  $A''$  и  $A_u$  (табл. 1).

**Типы симметрии нормальных колебаний молекулы,  
принадлежащей к точечной группе  $C_2$ ,  $C_s$  или  $C_i$**

$C_2$	$I$	$C_2(z)$	Поступательные и вращательные движения	$C_s$	$I$	$\Sigma$	$C_i$	$I$	$i$
$A$	+1	+1	$T_z, R_z$	$A'$	+1	+1	$A_g$	+1	+1
$B$	+1	-1	$T_x, T_y, R_x, R_y$	$A''$	+1	-1	$A_u$	+1	-1

Каким типам симметрии соответствуют поступательные и вращательные движения, называемые внешними колебаниями? На примере группы  $C_2$  рассмотрим вначале поступательное движение. Применим к движению вдоль оси  $y$  (вектор  $T_y$ ) операцию  $C_2$  – движение вправо превратится в движение влево (вектор  $-T_y$ ) и окажется антисимметричным по отношению к  $C_2$  (рис. 5а). Такой же результат получим для движения вдоль оси  $x$  ( $T_x$ ).

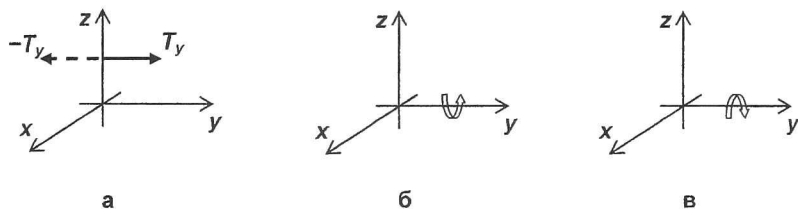


Рис. 5. Результаты действия операции  $C_2$  на компоненты поступательного и вращательного движения

Очевидно, что движение вдоль оси  $z$ , совпадающей с осью  $C_2$ , будет симметричным, т.е. направление движения при действии операции  $C_2$  не изменится.

Применим к вращению вокруг оси  $y$  (стрелка на рис. 5б) операцию  $C_2$ . Направление вращения молекулы (направление стрелки) изменится на противоположное и окажется антисимметричным по отношению к  $C_2$  (рис. 5в). Такой же результат получим для вращения вокруг оси  $x$ . И опять очевидно, что вращение молекулы вокруг оси  $z$ , совпадающей с осью  $C_2$ , будет симметричным. Полученные результаты внесем в табл. 1 для группы  $C_2$ . Аналогично рассматривают типы симметрии поступательных и вращательных движений молекулы, принадлежащей к другой точечной группе.

**Точечные группы с двумя независимыми элементами симметрии  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  и  $D_2$ .** Рассмотрим молекулу, принадлежащую к точечной группе  $C_{2v}$  (элементы симметрии  $C_2(z)$ ,  $\sigma_v(xz)$ ,  $\sigma_v(yz)$ ). Один из трех элементов симмет-

рии является следствием двух других, т.к. при последовательном применении двух операций симметрии получается тот же результат, что и при действии на исходную систему только третьей операции симметрии. Таким образом, только два элемента симметрии независимы. Очевидно, что в этом случае имеются четыре различных возможных типа симметрии. Первый тип: колебание симметрично по отношению и к первому ( $C_2$ ), и ко второму ( $\sigma_v(xz)$ ) элементу симметрии ( $++$ , обозначается  $A_1$ ). Второй тип: колебание симметрично по отношению к оси, но антисимметрично по отношению к плоскости ( $+ -$ , обозначается  $A_2$ ). Третий тип: колебание антисимметрично по отношению к оси, но симметрично по отношению к плоскости ( $- +$ ,  $B_1$ ). Четвертый тип: колебание антисимметрично по отношению и к первому, и ко второму элементу симметрии ( $- -$ ,  $B_2$ ). Поведение колебаний по отношению к третьей операции симметрии определяется их поведением по отношению к двум другим. Колебание по отношению к  $\sigma_v(yz)$  будет

для первого типа	$(+)(+) = (+)$	симметричным,
для второго типа	$(+)(-) = (-)$	антисимметричным,
для третьего типа	$(-)(+) = (-)$	антисимметричным,
для четвертого типа	$(-)(-) = (+)$	симметричным.

Рассмотренным ранее способом находятся типы симметрии поступательных и вращательных движений. Объединив полученные данные, получим таблицу характеров для группы  $C_{2v}$  (см. Приложение II).

Если точечные группы имеют три независимых элемента симметрии, то возможны восемь типов симметрии колебаний, т.е. столько, сколько возможно комбинаций знаков  $+$  и  $-$ , взятых по три:  $+++$ ,  $++-$ ,  $+ - +$ ,  $- + +$ ,  $+-$ ,  $- + -$ ,  $---$  (см., например, таблицу характеров для группы  $D_{2h}$ ). Мы рассмотрели выведение типов симметрии для молекул, обладающих только невырожденными колебаниями. В то время как влияние различных операций симметрии на невырожденные колебания ( $A$ ,  $B$ ) может описываться просто множителями  $+1$  и  $-1$  (называемыми характеристиками представления), такой способ описания не может быть применен в случае вырожденных представлений ( $E$ ,  $T$ ). Характеристики вырожденных колебаний получают с помощью теории групп, и мы примем эти результаты без доказательства.

Таблицы характеров наиболее важных точечных групп указаны в Приложении II.

## 6.2. Определение числа нормальных колебаний данного типа симметрии

Любая молекула имеет  $3N$  колебательных степеней свободы. Анализ нормальных колебаний связан с отнесением всех  $3N$  степеней свободы к различным типам симметрии. Такой анализ можно осуществлять при ис-

пользовании таблиц Брестера, таблиц характеров (метод Вигнера) или с помощью таблиц Фармера.

В методе Брестера используется следующий путь нахождения числа и типов нормальных колебаний. Атомы молекулярной группировки делят на совокупности химически одинаковых атомов, преобразующихся друг в друга при операциях симметрии, допускаемых симметрией молекулы.

Например, для молекулы  $\text{NH}_3$  имеем совокупность из трех эквивалентных атомов водорода и совокупность из одного атома азота:

$$\{\text{NH}_3\} = \{\text{N}\} + \{\text{H}^1, \text{H}^2, \text{H}^3\}.$$

$$\text{Для молекулярного иона } \text{SO}_4^{2-}: \{\text{SO}_4^{2-}\} = \{\text{S}\} + \{\text{O}^1, \text{O}^2, \text{O}^3, \text{O}^4\}.$$

Число эквивалентных атомов совокупности является отношением порядка точечной группы молекулы (полное число элементов симметрии) к порядку сайт-симметрии совокупности. Например, сульфат-ион принадлежит точечной группе  $T_d$  (порядок группы 24), сайт-группа атома кислорода отвечает  $C_{3v}$  (порядок группы 6), значит число эквивалентных атомов кислорода в совокупности равно четырем (24/6). Этот принцип является хорошей проверкой в расчетах.

В случае невырожденных колебаний для данного типа симметрии смещения всех атомов одной совокупности определяются, если задано смещение одного из них. Поэтому атомам одной совокупности могут соответствовать не более трех степеней свободы на каждый невырожденный тип симметрии. Если атом совокупности не лежит ни на одном элементе симметрии, то совокупности будут действительно соответствовать три степени свободы, так как на движение атомов не накладывается никаких ограничений. Однако в том случае, когда атом совокупности лежит на одном или нескольких элементах симметрии, он будет обладать меньшим, чем три, числом степеней свободы, а именно, 2, 1 или 0. Таким образом, при наличии  $m$  совокупностей атомов, не лежащих ни на одном элементе симметрии, этим совокупностям для каждого невырожденного типа симметрии будет соответствовать  $3m$  степеней свободы. Если имеется  $h$  совокупностей атомов, лежащих на определенных элементах симметрии, то для данного типа симметрии им будет соответствовать  $2h$ ,  $h$  или 0 степеней свободы в зависимости от типа симметрии и от элементов симметрии этих совокупностей атомов. Таким путем можно подсчитать число степеней свободы для каждого типа симметрии. Вычитая число неистинных (отвечающих перемещению или вращению молекулы как целого) колебаний рассматриваемого типа симметрии, получим число истинных нормальных колебаний этого типа симметрии.

Рассмотрим в качестве иллюстрации молекулу, принадлежащую точечной группе  $C_{2v}$  (элементы симметрии  $C_2(z)$ ,  $\sigma_v(xz)$ ,  $\sigma_v(yz)$ ). В разделе 6.1. мы установили, что в этом случае имеются четыре различных возможных типа симметрии:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . Найдем число степеней свободы каждой

совокупности атомов для каждого типа симметрии. Для молекулы точечной группы  $C_{2v}$  буквой  $m$  обозначают число совокупностей атомов, не лежащих ни на одном из элементов симметрии, через  $m_0$  – число совокупностей из атомов, лежащих на всех элементах симметрии, буквами  $m_{xz}$  и  $m_{yz}$  – число наборов из атомов, лежащих на одной или на другой из двух плоскостей (табл. 2). На основании только свойств симметрии определим число колебательных степеней свободы, соответствующих каждой совокупности атомов, для каждого типа симметрии. Поскольку на движение атомов совокупности, не лежащей ни на одном элементе симметрии, не накладыва-ется никаких ограничений, то этой совокупности будут соответствовать три степени свободы. При наличии  $m$  таких совокупностей для каждого типа симметрии ( $A_1, A_2, B_1$  и  $B_2$ ) получается  $3m$  степеней свободы. Запишем результат во втором столбце таблицы 2. Рассмотрим совокупность атомов ( $m_{xz}$ ), лежащих на плоскости  $\sigma_v(xz)$ . При колебаниях типа  $A_1$  движение симметрично по отношению к плоскости, то есть оно должно происходить обязательно в плоскости  $xz$ . Движение в плоскости всегда можно разложить на две ортогональные компоненты, следовательно,  $A_1$  колебанию соответствует две степени свободы. В случае движения, антисимметричного к плоскости  $xz$  (тип симметрии  $A_2$ , см. предыдущий раздел), оно должно обязательно происходить по прямой, перпендикулярной к  $\sigma_v(xz)$ , то есть этой совокупности соответствует для  $A_2$  только одна степень свободы. Колебания типа  $B_1$  симметричны по отношению к плоскости, им соответствуют две степени свободы. Колебания типа  $B_2$  антисимметричны к плоскости  $xz$ , то есть этой совокупности будет соответствовать только одна степень свободы. При наличии  $m_{xz}$  таких совокупностей для типа симметрии  $A_1, A_2, B_1$  и  $B_2$  получается  $2m_{xz}, 1m_{xz}, 2m_{xz}$  и  $1m_{xz}$  степеней свободы соответственно. Запишем результат в третьем столбце таблицы 2. Применяя подобные рассуждения к совокупности атомов, лежащих в плоскости  $\sigma_v(yz)$ , мы заполним четвертый столбец таблицы 2. Подсчитаем число степеней свободы для совокупности атомов, лежащих на всех элементах симметрии ( $m_0$ ). Если движение должно быть симметричным по отношению к обеим плоскостям, то атом может двигаться вдоль оси симметрии, то есть такому атому для типа  $A_1$  соответствует только одна степень свободы. Атом не может двигаться антисимметрично по отношению к обеим плоскостям, поэтому для типа  $A_2$  этой совокупности не соответствует ни одной степени свободы. Для того, чтобы движение было антисимметричным по отношению к одной плоскости и симметричным по отношению к другой, атом совокупности должен двигаться перпендикулярно к первой плоскости, и поэтому типам  $B_1$  и  $B_2$  будет соответствовать только одна степень свободы (пятый столбец таблицы 2).

**Число и типы нормальных колебаний для молекул,  
принадлежащих точечной группе  $C_{2v}$**

Типы симметрии	Число степеней свободы, соответствующее совокупностям атомов,				Число нормальных колебаний		
	не лежащих ни на одном элементе симметрии	лежащих на плоскости $\sigma_v(xz)$	лежащих на плоскости $\sigma_v(yz)$	лежащих на всех элементах симметрии	ненормальных		истинных
					T	R	
$A_1$	$3m$	$2m_{xz}$	$2m_{yz}$	$1m_0$	1		$3m+2m_{xz}+2m_{yz}+m_0-1$
$A_2$	$3m$	$1m_{xz}$	$1m_{yz}$	0		1	$3m + m_{xz} + m_{yz} - 1$
$B_1$	$3m$	$2m_{xz}$	$1m_{yz}$	$1m_0$	1	1	$3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2$
$B_2$	$3m$	$1m_{xz}$	$2m_{yz}$	$1m_0$	1	1	$3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2$

Суммированием найденных степеней свободы получают уравнения, позволяющие рассчитать полное число колебаний каждого типа симметрии (табл. 2).

Рассчитаем число атомов в каждой из четырех совокупностей. Атом, не лежащий ни на одном элементе симметрии, должен принадлежать к набору из четырех эквивалентных атомов. В этом легко убедиться, если построить стереографическую проекцию точки в общем положении (рис. 6а). Каждый атом, лежащий в любой из плоскостей симметрии, но не на оси, должен быть частью совокупности из двух эквивалентных атомов (это видно из стереографической проекции, рис. 6б). В рассматриваемой точечной группе, как и во всех других, любой атом, который лежит на всех элементах симметрии, образует свою собственную совокупность, состоящую из единственного атома (рис. 6в). Теперь нетрудно найти выражение для общего числа атомов молекулы, принадлежащей к точечной группе  $C_{2v}$ . Так как в совокупности типа  $m$  содержится четыре атома, в каждой совокупности  $m_{xz}$  и  $m_{yz}$  типа – по два атома и в каждой совокупности  $m_0$  типа – один атом, то общее число атомов в молекуле равно

$$N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0.$$

Аналогичные приведенным для точечной группы  $C_{2v}$  соображения применимы для всех точечных групп, хотя это и связано с большими трудностями для вырожденных типов симметрии. Общие уравнения для всех точечных групп впервые были получены Брестером в 1924 году и известны в виде таблиц Брестера (Приложение III).



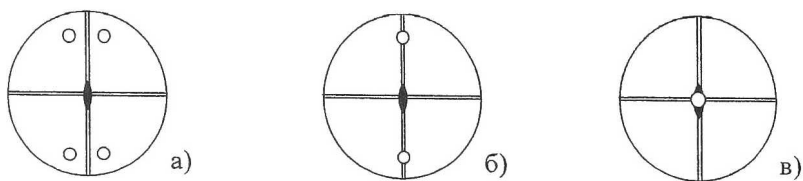


Рис. 6. Стереографические проекции для точечной группы  $C_{2v}$  атома, находящегося в общем положении (а); лежащего на плоскости симметрии (б); лежащего на оси второго порядка (в)

Существует более формальный способ определения типов симметрии для  $3N$  колебаний. Каждому атому молекулы приписывают набор из трех ортогональных векторов, каждый из которых параллелен какой-либо оси в прямоугольной системе координат. Затем к этим векторам применяют поочередно все имеющиеся у молекулы операции симметрии. Далее определяется характер матрицы преобразования для каждой операции, и, следовательно, приводимое представление. И, наконец, находится сумма неприводимых представлений, на которые разлагается приводимое представление. Так как составление матриц преобразования для операций симметрии в случае многоатомных молекул – довольно длительная процедура, можно воспользоваться общим аналитическим методом определения характеров таких матриц (приводимых представлений). Этот метод применим к любым точечным группам – вырожденным и невырожденным.

Для определения характеров операций идентичности и поворота вокруг осей  $C_n$  (так называемое правильное вращение)

Операция	$I$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_6$
Угол $\theta$ , град.	0	180	120	90	60

используется формула

$$\chi_{\text{ПВ}} = N_R(1 + 2\cos\theta), \quad (20)$$

где  $N_R$  – число ядер атомов, не перемещающихся при повороте.

Для определения характеров операций поворота вокруг зеркально-поворотных осей (так называемое неправильное вращение)

Операция	$S_1 \equiv \sigma$	$S_2 \equiv i$	$S_3$	$S_4$	$S_6$
Угол $\theta$ , град.	180	0	60	90	120

используется формула

$$\chi_{\text{НВ}} = -N_R(1 + 2\cos\theta) \quad (21)$$

Характеры трансляционного движения молекулы ( $T_x, T_y, T_z$ ) определяются уравнением

$$\chi_T = \pm (1 + 2\cos\theta), \quad (22)$$

где знаки "+" и "-" относятся соответственно к правильному и неправильному вращению. Уравнение (23) позволяет определить характеры вращения ( $R_x, R_y, R_z$ )

$$\chi_R = 1 + 2\cos\theta \quad (23)$$

Характеры  $\chi_T$  и  $\chi_R$  вычитают.

Полученное с помощью соотношений (20-23) приводимое представление разлагают на неприводимые представления при использовании формулы

$$a_i = 1/g \sum h \cdot \chi_{\text{пп}} \cdot \chi_i, \quad (24)$$

где  $g$  – порядок группы (полное число элементов симметрии),  $h$  – порядок класса (количество данных элементов симметрии),  $\chi_{\text{пп}}$  – характер в найденном приводимом представлении,  $\chi_i$  – характер данного неприводимого представления (значение в таблице характеров для данного класса операции); суммирование проводится по всем классам операций.

Рассмотрим этот метод на примере молекулы воды, относящейся к точечной группе  $C_{2v}$ . Расчеты удобно представлять в виде таблицы:

Операция	$I$	$C_2^z$	$\sigma_v^{xz}$	$\sigma_v^{yz}$
Вид вращения	Правильное		Неправильное	
$\Theta$ , град	0	180	180	180
$1 + 2\cos\theta$	3	-1	-1	-1
$N_R$	3	1	1	3
$\chi_{\text{пнв}}$	9	-1	1	3
$\chi_T$	3	-1	1	1
$\chi_R$	3	-1	-1	-1
$\chi_T + \chi_R$	6	-2	0	0
$\chi_{\text{пп}} = \chi_{\text{пнв}} - (\chi_T + \chi_R)$	3	1	1	3

Определив характеры приводимого представления  $\chi_{\text{пп}}$ , рассчитываем число колебаний типа  $A_1, A_2, B_1$  и  $B_2$  по формуле (24):

$$a_{A_1} = 1/4 (3+1+1+3) = 2$$

$$a_{A_2} = 1/4 (3+1-1-3) = 0$$

$$a_{B_1} = 1/4 (3-1+1-3) = 0$$

$$a_{B_2} = 1/4 (3-1-1+3) = 1$$

Таким образом, два нормальных колебания молекулы воды относятся к типу  $A_1$ , а одно – к типу  $B_2$ :  $\Gamma = 2A_1 + B_2$ .

Число колебаний, относящихся к каждому типу симметрии, наиболее легко может быть получено с использованием таблиц Фармера (Приложение IV), опубликованных в 1974 г. В этих таблицах в сжатой форме представлены результаты, вытекающие из применения к колебательной спектроскопии теории групп, корреляционной теоремы и правил отбора. Они применимы к классификации колебаний как изолированных молекул, так и молекул, включенных в кристалл. Проиллюстрируем использование таблиц Фармера при нахождении типов и числа колебаний молекулы воды, относящейся к точечной группе  $C_{2v}$ . Молекула воды  $H_2O$  имеет две совокупности эквивалентных атомов: совокупность, состоящую из одного атома кислорода, и совокупность, состоящую из двух атомов водорода. Необходимую информацию следует искать в таблице, соответствующей точечной группе молекулы  $C_{2v}$ , (Приложение IV). В верхней строке приведены типы позиций, которые могут быть заняты различными совокупностями в многоатомной группировке. Определим местную (сайт-) симметрию для каждой совокупности атомов. Атом кислорода, образующий одну из совокупностей эквивалентных атомов, лежит на всех элементах симметрии молекулы, и поэтому информацию о колебаниях, в которых принимает участие этот атом, следует искать в столбце под символом  $C_{2v}$ . Каждый из двух атомов водорода, образующих другую совокупность, расположен только на плоскости симметрии ( $\sigma_v^{yz}$ ). Следовательно, симметрия их частной позиции  $C_s^{yz}$ , поэтому воспользуемся информацией из столбца под символом  $C_s^{yz}$ . Кратности частных позиций, которые приведены над обозначениями типа позиции, должны совпадать с числом атомов в совокупности (над  $C_{2v}$  указана 1, а над  $C_s^{yz}$  — 2).

Чтобы узнать число колебаний многоатомной группировки, связанных с колебанием атомов какой-либо совокупности, следует выбрать в столбце, соответствующем частной позиции, строки, в которых цифры справа от обозначения типов симметрии отличны от нуля. Эти цифры определяют число колебаний. Типы колебаний находятся в соответствующих строках в первом столбце под символом точечной группы иона.

В нашем случае из столбца  $C_{2v}$  находим, что атом кислорода принимает участие в колебаниях  $A_1 + B_1 + B_2$ .

Из столбцов  $C_s^{yz}$  и  $C_{2v}$  определяем, что атомы водорода участвуют в колебаниях  $2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$ .

Просуммировав результаты и исключив три степени свободы, отвечающие трансляциям ( $T$ ) ( $A_1 + B_1 + B_2$ ), и три степени свободы, отвечающие вращениям ( $R$ ) ( $A_2 + B_1 + B_2$ ) молекулы как целого, приходим к выводу, что 3 колебательных степени свободы ( $3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6$ ) молекулы  $H_2O$  имеют симметрию  $2A_1 + B_2$ . Результат совпал с полученным ранее методом Брестера и методом Вигнера.

### 6.3. Правила отбора для ИК и КР спектров

Правила отбора определяют, будет данный переход между двумя колебательными состояниями разрешен или запрещен. Если интенсивность данного перехода равна нулю, то переход является запрещенным. Правило отбора для ИК спектра определяется интегралом (25), квадрат которого характеризует интенсивность любого перехода.

$$[\mu]_{v_1 v_2} = \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \mu \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n, \quad (25)$$

где  $\mu$  – дипольный момент в основном электронном состоянии;  $\Psi$  – колебательная собственная функция;  $v_1$  и  $v_2$  – колебательные квантовые числа соответственно до и после перехода. Разложение дипольного момента  $\mu$  на три компонента  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  и  $\mu_z$  приводит к трем интегралам

$$\left. \begin{aligned} [\mu_x]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \mu_x \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n \\ [\mu_y]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \mu_y \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n \\ [\mu_z]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \mu_z \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Если хотя бы один из этих интегралов отличается от нуля, то нормальное колебание с координатой  $Q_n$  активно в ИК спектре. Если все интегралы равны нулю, то колебание не активно в ИК спектре.

Правило отбора для спектра КР определяется интегралом

$$[\alpha]_{v_1 v_2} = \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \alpha \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n, \quad (27)$$

где  $\alpha$  – электронная поляризуемость молекулы, содержащая шесть компонент:  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{yz}$ ,  $\alpha_{xz}$ . Таким образом, интеграл (27) можно разделить на шесть интегралов

$$\left. \begin{aligned} [\alpha_{xx}]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \alpha_{xx} \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n \\ [\alpha_{yy}]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \alpha_{yy} \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n \\ [\alpha_{zz}]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \alpha_{zz} \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n \\ [\alpha_{xy}]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \alpha_{xy} \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n \\ [\alpha_{yz}]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \alpha_{yz} \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n \\ [\alpha_{xz}]_{v_1 v_2} &= \int \Psi_{v_1}(Q_n) \cdot \alpha_{xz} \cdot \Psi_{v_2}(Q_n) dQ_n. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Если хотя бы один из этих интегралов не равен нулю, то нормальное колебание с координатой  $Q_n$  активно в спектре КР. Если все интегралы равны нулю, то колебание не активно в спектре КР.

Учет свойств симметрии облегчает нахождение правил отбора. Уже из рассмотрения симметрии колебания можно решить, равны или не равны нулю интегралы (26) и (28). Оказывается, что если колебание относится к тому же типу симметрии, к которому принадлежит одна из компонент дипольного момента или тензора поляризуемости, то оно активно соответственно в ИК спектре или в спектре КР. Кроме того, установлено, что компоненты дипольного момента  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  и  $\mu_z$  относятся к тем же типам симметрии, что и соответствующие компоненты трансляционного движения  $T_x$ ,  $T_y$

и  $T_z$ . Правила отбора включены в таблицы характеров (Приложение II) и в таблицы Фармера (Приложение IV).

Анализ правил отбора для различных точечных групп позволяет обнаружить две важные закономерности.

Первая заключается в том, что для любой точечной группы полносимметричное колебание является активным в спектре комбинационного рассеяния.

Вторая известна под названием правила альтернативного запрета: в случае молекул с центром симметрии все колебания, разрешенные в ИК спектре, запрещены в спектре КР, и все колебания, разрешенные в КР спектре, запрещены в спектре поглощения.

Линии комбинационного рассеяния обычно поляризованы, и степень поляризации зависит от симметрии нормального колебания. Предположим, что падающее излучение проходит в направлении  $y$ , а рассеянное излучение наблюдается в направлении  $x$ . Если, используя анализатор, разложить рассеянное излучение на компоненты  $y(\parallel)$  и  $z(\perp)$ , то отношение интенсивностей в этих двух направлениях  $\rho_n = I_{\parallel}(y)/I_{\perp}(z)$  называется степенью деполяризации. Для всех колебаний, которые не являются полносимметричными,  $\rho_n = 6/7$ . Соответствующие линии КР называют деполяризованными. Для полносимметричных колебаний  $\rho_n$  лежит в интервале  $0 < \rho_n < 6/7$ , и соответствующие линии КР называют поляризованными. Поэтому измерение поляризации линии КР дает возможность определить экспериментально, какие из колебаний являются полносимметричными.

## 6.4. Симметрия колебаний некоторых ионов

### 6.4.1. Спектроскопические особенности иона уранила

Линейный ион  $\text{UO}_2^{2+}$  относится к точечной группе  $D_{\infty h}$ . В соответствии с соотношением  $3N - 5$  линейный ион уранила имеет четыре нормальных колебания. Формы нормальных колебаний показаны на рис. 7.

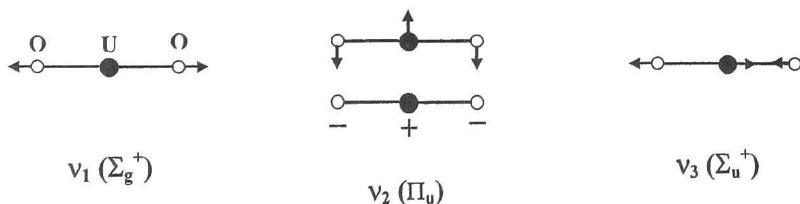


Рис. 7. Формы нормальных колебаний иона  $\text{UO}_2^{2+}$

Колебание  $\nu_2$  включает два колебания, которые происходят перпендикулярно друг другу и с одинаковой частотой. Поэтому колебание  $\nu_2$  называют дважды вырожденным. Колебание  $\nu_1$  происходит с сохранением

всех элементов симметрии и приводит к изменению только длин связей; оно называется полносимметричным валентным. Колебание  $\nu_3$  происходит с потерей ряда элементов симметрии (например,  $i$ ,  $\sigma_h$  и других) и приводит тоже только к изменению длин связей; оно называется антисимметричным валентным. Колебание  $\nu_2$  приводит к изменению угла и называется деформационным. В соответствии с правилами отбора для точечной группы  $D_{\infty h}$  (см. таблицу характеров в Приложении II) колебания с частотами  $\nu_2$  и  $\nu_3$  разрешены в ИК и запрещены в спектре КР, тогда как колебание  $\nu_1$  разрешено в спектре КР и запрещено в ИК спектре (проявление правила альтернативного запрета). Кроме фундаментальных частот в колебательных спектрах соединений уранила могут присутствовать комбинационные полосы (в частности,  $\nu_1 + \nu_3$ , активная в ИК спектре) и обертоны. Обертоны с частотами  $2n\nu_3$  и  $(2n + 1)\nu_1$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$ , запрещены в ИК и разрешены в КР спектре, а обертоны с частотами  $(2n + 1)\nu_3$  и  $2n\nu_1$  – разрешены в ИК и запрещены в КР спектре. В большинстве изученных координационных соединений отклонение от линейного и симметричного строения групп  $\text{UO}_2$  обычно невелико (как правило, угол  $\text{OUO}$  лежит в пределах  $175\text{--}180^\circ$ , а неравноплечность связей  $\text{UO}$  не превышает утроенную величину погрешности в их определении), однако и такое понижение симметрии приводит к проявлению в ИК и КР спектрах в виде относительно слабых полос тех нормальных колебаний, активность которых запрещена в случае точечной группы  $D_{\infty h}$  правилом альтернативного запрета. В соединениях уранила значения фундаментальных частот группы  $\text{UO}_2$  обычно лежат в области  $860\text{--}1010\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_3$ ,  $790\text{--}900\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_1$  и  $140\text{--}270\text{ см}^{-1}$  для  $\nu_2$ . Изменение частот в относительно широком диапазоне связано с изменением распределения электронной плотности в группе  $\text{UO}_2$  вследствие различия электроно-донорных свойств экваториальных лигандов.

Вскоре после первых структурных данных по расстояниям  $\text{U--O}$  в группе  $\text{UO}_2$  появились работы, посвященные изучению возможности определения  $R_{\text{UO}}$  в ионах  $\text{UO}_2$  только на основании спектроскопических характеристик комплексов. К настоящему времени известно уже 9 эмпирических соотношений, представляющих собой модифицированные уравнения Бэджера, связывающих  $R_{\text{UO}}$  либо с силовыми постоянными связей ( $f$ ), либо непосредственно с частотами антисимметричных валентных или деформационных колебаний групп  $\text{UO}_2$ . Наиболее поздняя работа предлагает соотношение (29), установленное по методу максимума правдоподобия, при выводе которого использованы данные о структуре только таких соединений, для которых величина погрешности в определении расстояний  $\text{U--O}$  не превышала  $0.01\text{ \AA}$ , а значения  $\nu_3(\text{UO}_2)$  были установлены из ИК спектров либо авторами структурных определений, либо хорошо совпадали у разных авторов:

$$\langle R_{UO} \rangle = 1.236 + 50.02 \langle v_3 \rangle^{-2/3}. \quad (29)$$

Приведенное соотношение (29), которое опирается на самые прецизионные к настоящему времени структурные данные, также как и ранее предложенные модифицированные уравнения Бэджера, свидетельствует об увеличении  $v_3(UO_2)$  при уменьшении  $R_{UO}$ .

В приближении валентных сил фундаментальные частоты  $\nu_1$  и  $\nu_3$  (в предположении гармоничности колебаний иона уранила) связаны с силовой постоянной связей U–O ( $f_1$ ) и силовой постоянной взаимодействия связей U–O ( $f_{12}$ ) соотношениями (30) и (31)

$$\nu_1 = \sqrt{326} \sqrt{f_1 + f_{12}} \quad (30)$$

$$\nu_3 = 347 \sqrt{f_1 + f_{12}} \quad (31)$$

Если пренебречь величиной  $f_{12}$ , которая составляет примерно 3-4% от значения  $f_1$ , то из уравнений (30) и (31) следует соотношение:

$$\nu_1 = 0.939 \nu_3 \quad (32)$$

Экспериментально установленная зависимость  $\nu_1$  от  $\nu_3$  передается эмпирическими соотношениями (33-36):

$$\nu_1 = 0.89 \nu_3 + 21.0 \quad (33)$$

$$\nu_1 = 0.912 \nu_3 - 1.04 \quad (34)$$

$$\nu_1 = 0.89 \nu_3 + 30.8 \quad (35)$$

$$\nu_1 = \sqrt{0.8835} \sqrt{\nu_3^2 + 50991} \quad (36)$$

Уравнения (37) и (38) отражают известные зависимости силовых постоянных связей U–O от частот валентных колебаний:

$$f_1 = [(2.17\nu_1)^2 + (2.04\nu_3)^2] \cdot 10^{-6} \quad (37)$$

$$f_{12} = [(2.17\nu_1)^2 - (2.04\nu_3)^2] \cdot 10^{-6} \quad (38)$$

Однако следует отметить, что вычисленные по одному из уравнений (32-36) и найденные из колебательных спектров значения  $\nu_1(UO_2)$  хорошо согласуются только для соединений, в которых присутствуют симметричные группы  $UO_2$ , в то время как для соединений, содержащих группы  $UO_2$  с заметной неравноплечностью, экспериментальные значения  $\nu_1(UO_2)$  значительно меньше рассчитанных. Это позволяет рассматривать факт аномального понижения (более  $20 \text{ см}^{-1}$ ) экспериментальных частот  $\nu_1(UO_2)$  по сравнению с вычисленными в качестве критерия спектроскопического проявления неравноплечности ионов уранила в кристаллической структуре.

#### 6.4.2. ИК спектроскопическое исследование типа координации сульфатогрупп в соединениях уранила

В зависимости от отношения  $\text{SO}_4 : \text{UO}_2$ , которое в изученных соединениях равно 3, 2, 1.5 или 1, а также от количества и природы других присутствующих электронодонорных лигандов, по отношению к атомам урана сульфатогруппы могут выступать в качестве монодентатно-концевых ( $M^1$ ), бидентатно-мостиковых ( $B^2$ ), бидентатно-циклических ( $B^{01}$ ), тридентатно-мостиковых ( $T^3$ ) или тетрадентатно-мостиковых ( $K^4$ ) лигандов.

Как известно, изолированной сульфатогруппе симметрии  $T_d$  присущи четыре типа нормальных колебаний  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3(T_2)$  и  $\nu_4(T_2)$ , из которых в ИК спектре активны только трижды вырожденные колебания. Понижение симметрии сульфатогрупп в кристаллах за счет координации ионом уранила сопровождается расщеплением всех частот, причем колебания, происходящие из  $\nu_1$  и  $\nu_2$  изолированного иона, также становятся активными в ИК спектре. ИК спектры сульфатных соединений уранила, в структуре которых присутствуют только кристаллографически идентичные сульфатогруппы, в области трижды вырожденных колебаний  $\text{SO}_4$ -группы приведены на рис. 8. Как свидетельствуют данные о структуре соединений, у анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , координированных по типу  $M^1$ ,  $B^2$ ,  $T^3$  или  $K^4$ , расстояния  $\text{S-O}_k$  короче, чем  $\text{S-O}_m$  (буквами  $k$  и  $m$  обозначены соответственно концевые и мостиковые по отношению к уранил-сульфатной структурной группировке атомы кислорода сульфатогруппы), а валентные углы в целом уменьшаются в последовательности  $\text{O}_k\text{-S-O}_k > \text{O}_k\text{-S-O}_m > \text{O}_m\text{-S-O}_m$ . При этом однотипные расстояния и углы между собой различаются сравнительно незначительно, что позволяет приближенно рассматривать сульфатогруппы, координированные по типу  $M^1$ ,  $B^2$ ,  $B^{01}$ ,  $T^3$  и  $K^4$ , как группировки с симметрией  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$  и  $T_d$  соответственно.

Как видно из рис. 8, для приведенных сульфатоконплексов уранила прослеживается вполне удовлетворительная корреляция между типом расщепления трижды вырожденных колебаний и типом координации  $\text{SO}_4$ -групп. Так, в спектре безводного сульфата уранила (рис. 8а, спектр 1), в котором сульфатогруппы координированы по типу  $K^4$ , наблюдается одна очень широкая полоса поглощения, соответствующая колебаниям  $\nu_3(T_2)$   $\text{SO}_4$ -группы. В ИК спектрах соединений уранила, содержащих  $\text{SO}_4$ -группы, координированные по типу  $M^1$  или  $T^3$ , полосы  $\nu_3(\text{SO}_4)$  имеют в целом дублетный характер (рис. 8а, спектры 2, 3), что соответствует схеме распадаения типов симметрии точечной группы  $T_d$  при понижении симметрии до  $C_{3v}$ . В спектрах поглощения сульфатов, в структуре которых сульфатогруппы координированы по типу  $B^2$  и  $B^{01}$ , в области  $1040\text{-}1250\text{ см}^{-1}$  наблюдаются три интенсивные полосы (рис. 8а, спектры 4-8), генетически связанные с трижды вырожденными валентными колебаниями ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .



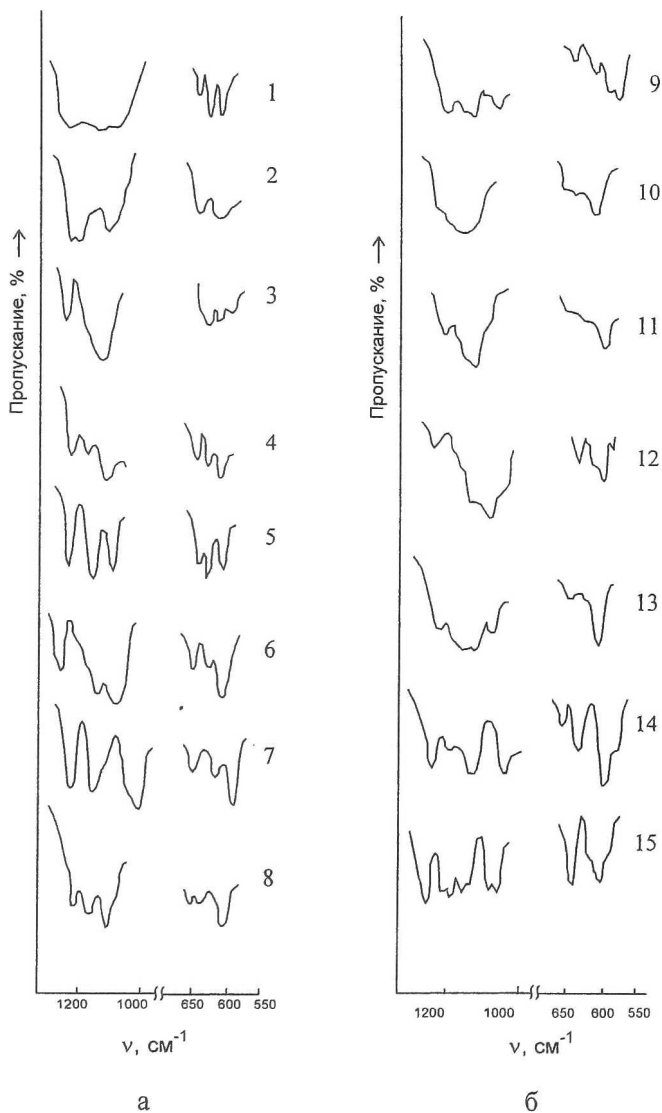


Рис. 8. ИК спектры сульфатоккомплексов уранила, содержащих а) один кристаллографический сорт групп  $\text{SO}_4$ ; б) два или четыре кристаллографически различных сорта групп  $\text{SO}_4$ :

- $\beta\text{-UO}_2\text{SO}_4$  (1);  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (2);  $\alpha\text{-UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (3);  
 $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (4);  $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5);  $\text{BeUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (6);  
 $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7);  $\text{MgUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (8);  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (9);  
 $\text{MnUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10);  $\text{ZnUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (11);  $\text{Cu}[\text{UO}_2\text{OH}(\text{SO}_4)]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (12);  
 $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (13);  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$  (14);  $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$  (15)

Появление трех составляющих  $\nu_3(T_2)$  соответствует понижению симметрии сульфатогрупп до  $C_{2v}$ .

Следует отметить, что расщепление  $\nu_3(SO_4)$ , связанное с понижением симметрии из-за включения в координационную связь, характеризуется сравнительно большой разностью (около  $40 \text{ см}^{-1}$ ) между компонентами. Незначительное же искажение контура полосы и появление плеч и микромаксимумов связывают с влиянием кристаллического поля.

Аналогичное расщепление в ИК спектрах обсуждаемых сульфаток комплексов испытывает полоса  $\nu_4(T_2)$ , отвечающая трижды вырожденным деформационным колебаниям групп  $SO_4$ . Разность между компонентами, происходящими из  $\nu_4(T_2)$ , в среднем около  $25 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдающееся расщепление полосы  $\nu_4(SO_4)$  в спектре безводного сульфата уранила, возможно, связано с тем, что тетраэдратно-мостиковая сульфатогруппа в отличие от изолированного иона симметрии  $T_d$  не является независимой колебательной системой.

Отсутствие рассмотренной выше простой корреляции между характером расщепления полосы  $\nu_3(T_2)$  или  $\nu_4(T_2)$  и типом координации сульфатогрупп к атомам урана в соединениях, спектры которых представлены на рис. 8б, связано с присутствием в их структуре кристаллографически различных групп  $SO_4$ . Наиболее сложный вид ИК спектров в случае  $K_4UO_2(SO_4)_3$  и  $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$  (спектры 14, 15) обусловлен, по-видимому, тем, что в структуре именно этих соединений кристаллографически различные сульфатогруппы отличаются к тому же типом координации к ионам уранила ( $M^1$ ,  $B^{01}$  и  $B^2$  – для первого соединения и  $T^3$  с  $K^4$  – для второго).

Таким образом, характер расщепления полос трижды вырожденных колебаний довольно хорошо коррелирует с типом координации  $SO_4$ -групп для соединений, содержащих только кристаллографически эквивалентные анионы.

## 7. Колебательные спектры веществ в кристаллическом состоянии

### 7.1. Краткие сведения о симметрии кристаллов

Кристалл можно рассматривать как совокупность атомов, упорядоченно располагающихся в трехмерном пространстве. Для описания трехмерной периодичности кристаллов используют представление об элементарной ячейке, имеющей в общем случае форму параллелепипеда с ребрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами между ними  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (рис. 9). Параллельный перенос ис-

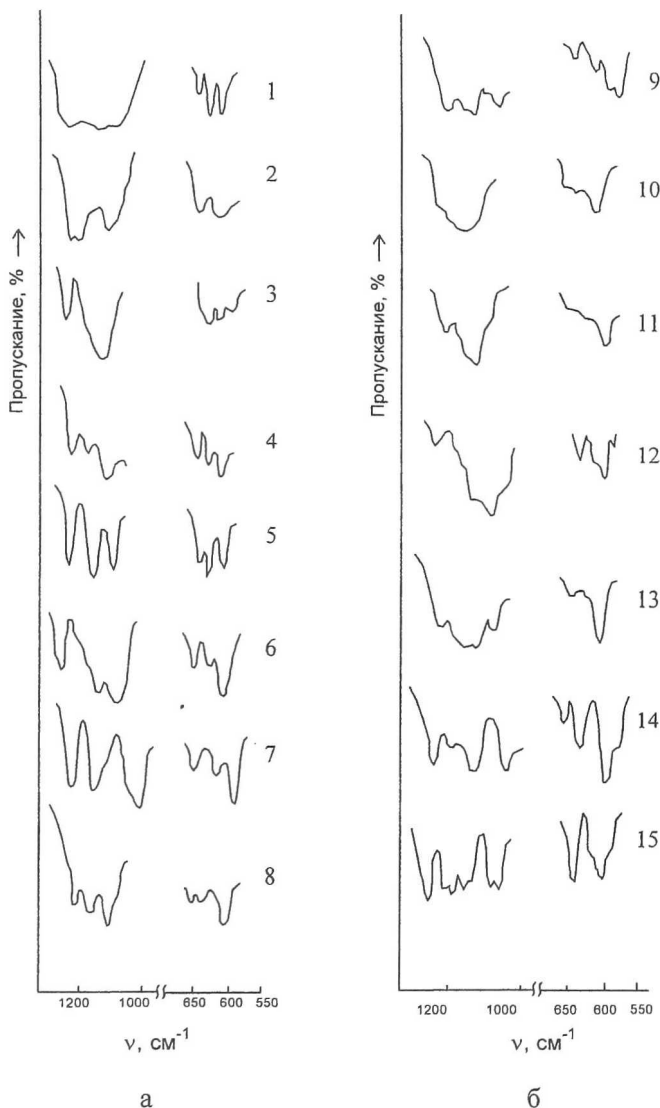


Рис. 8. ИК спектры сульфатоконплексов уранила, содержащих  
 а) один кристаллографический сорт групп  $\text{SO}_4$ ; б) два или четыре кристалло-  
 графически различных сорта групп  $\text{SO}_4$ :

- $\beta\text{-UO}_2\text{SO}_4$  (1);  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (2);  $\alpha\text{-UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (3);  
 $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (4);  $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5);  $\text{BeUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (6);  
 $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (7);  $\text{MgUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (8);  $(\text{NH}_4)_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (9);  
 $\text{MnUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10);  $\text{ZnUO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (11);  $\text{Cu}[\text{UO}_2\text{OH}(\text{SO}_4)]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 (12);  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (13);  $\text{Cs}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$  (14);  $\text{K}_4\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3$  (15)

Появление трех составляющих  $\nu_3(T_2)$  соответствует понижению симметрии сульфатогрупп до  $C_{2v}$ .

Следует отметить, что расщепление  $\nu_3(SO_4)$ , связанное с понижением симметрии из-за включения в координационную связь, характеризуется сравнительно большой разностью (около  $40 \text{ см}^{-1}$ ) между компонентами. Незначительное же искажение контура полосы и появление плеч и микромаксимумов связывают с влиянием кристаллического поля.

Аналогичное расщепление в ИК спектрах обсуждаемых сульфатоккомплексов испытывает полоса  $\nu_4(T_2)$ , отвечающая трижды вырожденным деформационным колебаниям групп  $SO_4$ . Разность между компонентами, происходящими из  $\nu_4(T_2)$ , в среднем около  $25 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдающееся расщепление полосы  $\nu_4(SO_4)$  в спектре безводного сульфата уранила, возможно, связано с тем, что тетрадентатно-мостиковая сульфатогруппа в отличие от изолированного иона симметрии  $T_d$  не является независимой колебательной системой.

Отсутствие рассмотренной выше простой корреляции между характером расщепления полосы  $\nu_3(T_2)$  или  $\nu_4(T_2)$  и типом координации сульфатогрупп к атомам урана в соединениях, спектры которых представлены на рис. 86, связано с присутствием в их структуре кристаллографически различных групп  $SO_4$ . Наиболее сложный вид ИК спектров в случае  $K_4UO_2(SO_4)_3$  и  $Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$  (спектры 14, 15) обусловлен, по-видимому, тем, что в структуре именно этих соединений кристаллографически различные сульфатогруппы отличаются к тому же типом координации к ионам уранила ( $M^1$ ,  $B^{01}$  и  $B^2$  – для первого соединения и  $T^3$  с  $K^4$  – для второго).

Таким образом, характер расщепления полос трижды вырожденных колебаний довольно хорошо коррелирует с типом координации  $SO_4$ -групп для соединений, содержащих только кристаллографически эквивалентные анионы.

## 7. Колебательные спектры веществ в кристаллическом состоянии

### 7.1. Краткие сведения о симметрии кристаллов

Кристалл можно рассматривать как совокупность атомов, упорядоченно располагающихся в трехмерном пространстве. Для описания трехмерной периодичности кристаллов используют представление об элементарной ячейке, имеющей в общем случае форму параллелепипеда с ребрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами между ними  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  (рис. 9). Параллельный перенос ис-

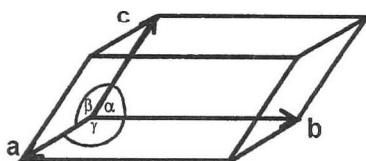


Рис. 9. Элементарная ячейка

ходной элементарной ячейки вдоль трех направлений, задаваемых векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , на расстояния, определяемые этими векторами, позволяет полностью заполнить все пространство примыкающими друг к другу идентичными элементарными ячейками. В зависимости от соотношений между векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  (или длинами ребер ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами между ними) все кристаллы принадлежат к одной из семи систем, или сингоний, которые характеризуются определенной формой и симметрией элементарной ячейки (табл. 3).

Таблица 3

### Сингонии и элементарные ячейки

Сингония	Симметрия ячейки	Геометрия ячейки		Типы решеток Бравэ
Триклинная	$C_i = \bar{1}$	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$P$
Моноклинная	$C_{2h} = 2/m$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$P, C$
Ромбическая	$D_{2h} = mmm$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, C, F, I$
Тригональная	$D_{3d} = \bar{3}m$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$R$
Тетрагональная	$D_{4h} = 4/mmm$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, I$
Гексагональная	$D_{6h} = 6/mmm$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$P$
Кубическая	$O_h = m\bar{3}m$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$P, F, I$

Элементарные ячейки, построенные на трех некопланарных векторах  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , метрические и угловые соотношения между которыми указаны в табл. 3, называют примитивными и обозначают символом  $P$  ( $R$  – в тригональной сингонии). Бесконечное повторение векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  примитивных ячеек порождает 7 примитивных решеток Бравэ – по одной в каждой сингонии (табл. 3). Как показал Бравэ, кроме 7 примитивных решеток существует также 7 центрированных, обозначения и наименования которых приведены в табл. 4, а распределение по сингониям – в табл. 3.

## Решетки Бравэ

Символ	Наименование	Число трансляционно идентичных позиций, содержащихся в одной ячейке
<i>P</i> или <i>R</i>	Примитивная	1
<i>A</i> , <i>B</i> или <i>C</i>	Базоцентрированная	2
<i>I</i>	Объемноцентрированная	2
<i>F</i>	Гранецентрированная	4

При изучении колебаний кристаллов важно учитывать, во сколько раз число трансляционно идентичных атомов в центрированных ячейках Бравэ больше, чем в аналогичной по объему и сингонии примитивной элементарной ячейке (табл. 4).

С учетом правил взаимодействия элементов симметрии комбинация 14 решеток Бравэ с 32 точечными группами порождает 230 возможных пространственных групп симметрии. В международном символе каждой пространственной группы вначале указывается буквенный символ решетки Бравэ, характеризующий тип элементарной ячейки (табл. 4), а затем основные элементы симметрии точечной группы. Каждая пространственная группа обозначается также определенным символом Шенфлиса, который представляет собой просто символ Шенфлиса соответствующей точечной группы симметрии с порядковым верхним индексом, отвечающим определенной замене нетрансляционных операций (поворотные или зеркально-поворотные оси, зеркальные плоскости) трансляционными (винтовые оси, плоскости скользящего отражения).

### 7.2. Сайт- и факторгрупповой анализ фундаментальных колебаний кристалла

Кванты энергии колебаний в кристалле называют фононами. Анализ фундаментальных (или основных) колебаний кристалла называют однофонным приближением или анализом спектров первого порядка. Мы рассмотрим метод сайт- и факторгруппового анализа для классификации колебаний именно в спектрах первого порядка.

Основы современных представлений о колебаниях кристаллов были заложены в работе Борна и Кармана свыше 80 лет назад. Теория Борна рассматривает кристалл как механическую систему  $n \cdot p$  атомов, где  $n$  – число атомов в элементарной ячейке, а  $p$  – число элементарных ячеек в кристалле. Очевидно, что всего имеется  $3np$  степеней свободы, обусловленных движением атомов, и в принципе можно ожидать  $3np - 6$  ( $p$  – бес-

конечно велико) ненулевых решений колебательной задачи. Однако с этим астрономическим числом имеют дело лишь при классификации, а не при реальном перечислении колебаний. Число возможных колебаний атомов в конечном кристалле можно ограничить такими, которые вновь и вновь повторяются в различных участках кристалла, если принять, что трансляционно эквивалентные атомы кристалла, отстоящие друг от друга на расстояния, определяемые величинами векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , колеблются в одной фазе во всех примитивных ячейках. Таким образом, при расчете и классификации фундаментальных колебаний мы вправе пренебречь примитивной трансляцией и учитывать только симметрию элементарной ячейки.

Поэтому  $3n_p$  колебательных движений в кристалле сводятся к  $3n$  колебаниям примитивной ячейки. Из  $3n$  нормальных колебаний 3 соответствуют поступательному перемещению кристалла как целого. Вращательные движения кристалла как целого невозможны, так как вращательные движения отдельных группировок атомов локализованы на разных осях. По этой причине имеется  $3n - 3$  оптических колебаний кристалла и 3 акустических колебания.

С точки зрения размерности комплексных структурных группировок, образующих кристаллические структуры, последние принято подразделять на островные (молекулярные), цепочечные, слоистые и каркасные. Для каждого из четырех указанных типов кристаллических структур классификация колебаний кристаллов по симметрии имеет специфические особенности и поэтому будет рассмотрена для каждого случая отдельно.

### 7.2.1. Молекулярные кристаллы

Для проведения сайт- и факторгруппового анализа колебаний кристалла необходимо обязательно иметь информацию о следующих характеристиках:

- точечная группа свободной структурной единицы (молекулы, молекулярного иона);
- симметрия позиции (иначе сайт-группа) этой структурной единицы в элементарной ячейке;
- пространственная группа кристалла;
- число формульных единиц в ячейке ( $Z$ ).

Если кристаллографическая элементарная ячейка не является примитивной, то при анализе колебаний следует уменьшить число формульных единиц в элементарной ячейке в соответствующее число раз (табл. 4) и учитывать лишь ту часть атомов, которая содержится в примитивной ячейке. В случае базо- и объемноцентрированной ячеек число  $Z$  уменьшаются в 2 раза, в случае гранецентрированной – в 4 раза.

Нахождение числа и симметрии нормальных колебаний кристалла методом сайт- и факторгруппового анализа можно разделить на четыре последовательных этапа.

**Первый этап** заключается в определении симметрии всех нормальных колебаний изолированной молекулы или молекулярного иона по методике, подробно описанной в разделе 6.2.

**На втором этапе**, называемом сайт-групповым анализом, учитывается в общем случае понижение симметрии изолированной молекулы (или иона) во внутреннем поле кристалла, хотя в частном случае позиционная симметрия может и совпасть с точечной группой изолированной частицы. Молекула, находясь в кристалле, не может приобрести симметрию выше той, которую она имела в изолированном состоянии. Как правило, вследствие действия сил межмолекулярного взаимодействия она теряет некоторые свои элементы симметрии, и остаются лишь те из них, которые соответствуют симметрии молекулы в кристалле. Из этого следует, что группа позиционной симметрии молекулы в кристалле (сайт-группа) является подгруппой точечной группы симметрии изолированной молекулы. Сайт-группа определяется совокупностью элементов симметрии, на пересечении которых лежит центр тяжести молекулы в кристалле. Затем осуществляют переход от точечной группы изолированной молекулы к сайт-группе, который заключается в установлении соотношений между неприводимыми представлениями этих групп. Указанную процедуру проводят с помощью корреляционных таблиц и таблиц характеров.

Сайт-групповой анализ, называемый также методом позиционной симметрии, учитывает действие на молекулу статического кристаллического поля. Учет сайт-симметрии молекул в кристалле дает возможность объяснить расщепление вырожденных колебаний и некоторые изменения правил отбора. Однако сайт-групповой анализ не позволяет объяснить нередко наблюдающееся в спектрах кристаллов расщепление невырожденных внутренних колебаний молекул. Такое объяснение дает факторгрупповой анализ, представляющий собой третий этап классификации колебаний кристалла в однофононном приближении.

**На третьем этапе** учитывают динамическое взаимодействие нескольких одинаковых молекул в элементарной ячейке – эффект Давыдова. В основе теории Давыдова лежат представления о коллективной природе явления возбуждения кристалла светом и резонансном характере взаимодействия колебаний молекул в кристалле. Благодаря существованию сил взаимодействия между молекулами в кристалле возбуждение одной молекулы не локализуется в ней, а передается другим молекулам, что может быть описано как распространение в кристалле волн возбуждения или квазичастиц – экситонов. Экситонный механизм возбуждения молекулярного



кристалла ведет к расщеплению полос внутримолекулярных переходов на  $Z$  дискретных полос ( $Z$  – число молекул в примитивной элементарной ячейке). Поэтому чтобы найти число колебаний, возникающих в результате резонансного взаимодействия одинаковых молекул, вообще говоря, следует умножить число нормальных колебаний молекулы на число частиц в примитивной элементарной ячейке. Однако это вполне справедливо только для низкосимметричных кристаллов, так как в случае высокосимметричных кристаллов возможно вырождение колебательных взаимодействий. В связи с этим необходимо учитывать симметрию элементарной ячейки, а именно ее фактор-группу.

Фактор-группой называют группу операций симметрии, образующихся после замены всех простых трансляций в пространственной группе операцией идентичности. Каждая возможная фактор-группа изоморфна одной из 32 точечных кристаллографических групп. Это означает, что вид и число операций те же, но некоторые из операций точечной группы в фактор-группе заменены своими трансляционными эквивалентами: оси вращения – винтовыми осями, а плоскости симметрии – плоскостями скольжения. Символика Шенфлиса обладает преимуществом простоты перехода от пространственной к фактор-группе – для этого достаточно опустить надстрочный индекс в обозначении пространственной группы. Например, в случае кристаллов, относящихся к пространственной группе  $D_{2h}^{16}$ , симметрия фактор-группы  $D_{2h}$ .

Таким образом, учет эффекта Давыдова сводится к переходу от приводимых представлений сайт-группы к представлениям фактор-группы пространственной группы кристалла. Его осуществляют, пользуясь корреляционной теоремой, при помощи процедуры, которая, по сути дела, является противоположностью предыдущей корреляции от симметрии изолированной молекулы к сайт-группе. При этом корреляционные таблицы используются “наоборот”, а таблицы характеров – так же, как и раньше.

Сайт-группа должна быть подгруппой фактор-группы кристалла, то есть являться такой точечной группой, элементы симметрии которой целиком входят как в точечную группу изолированной молекулы, так и в точечную группу, изоморфную фактор-группе.

**Четвертый этап** представляет собой классификацию внешних колебаний кристалла. Колебания кристалла можно подразделить на внутренние (внутри группировки атомов, именно их мы рассматриваем на первых трех этапах) и внешние колебания, которые обычно называют колебаниями решетки. При внешних колебаниях вся молекула движется как целое, например, в направлении, противоположном направлению движения соседней молекулы. Основой такого разделения является то, что молекулы в кристалле до некоторой степени колебательно независимы друг от друга и от

остального кристалла, поскольку между атомами в молекуле действуют гораздо более прочные силы, чем между молекулами в кристалле. Для кристалла, содержащего ионы, например,  $\text{CaCO}_3$ , помимо внутренних колебаний, обусловленных колебаниями внутри карбонат-ионов, возникают колебания решетки, включающие колебания катионной подрешетки (состоящей из ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ) и колебания анионной подрешетки (состоящей из ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Поступательное движение группировок атомов в кристалле называют трансляционными решеточными колебаниями, а вращательные движения – ориентационными решеточными колебаниями. Как отмечалось ранее, для многоатомной группировки число внутренних колебаний равно  $3N - 6$  (если она нелинейна). Шесть невнутренних колебаний как раз и соответствуют трем трансляционным решеточным и трем ориентационным решеточным колебаниям. Одноатомная группировка (одноатомный ион) не имеет внутренних колебаний, а также ориентационных решеточных колебаний, так как атом лежит на оси вращения, а участвует только в трансляционных решеточных колебаниях.

Для классификации решеточных колебаний кристалла устанавливают корреляцию между типами неприводимых представлений трансляционных (соответственно вращательных) движений группировки, определяемыми ее сайт-группой, и факторгрупповыми представлениями. Из окончательного результата следует вычесть три трансляционные степени свободы, соответствующие перемещению центра тяжести примитивной ячейки (акустические колебания). Акустических колебаний, обусловленных вращением кристалла как целого, не возникает, поскольку вращательные движения отдельных структурных группировок локализованы на разных осях.

Колебания решетки могут быть довольно интенсивными как в ИК, так и в КР спектрах. Лежат они обычно в области  $10\text{-}200\text{ см}^{-1}$ , причем частоты ориентационных решеточных колебаний, как правило, ниже, чем трансляционных.

Все четыре описанных этапа анализа колебаний молекулярных кристаллов или кристаллов, содержащих молекулярные ионы (например,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и т.п.), удобно выполнять с помощью таблиц, опубликованных в сборнике работ под редакцией Фармера, указанном в списке литературы. Эти таблицы (Приложение IV) включают корреляционные таблицы, содержащие информацию о возможных подгруппах как для точечных групп, так и для пространственных групп, таблицы характеров, правила отбора и некоторые другие сведения.

Рассмотрим нахождение и классификацию колебаний в кристалле на примере минерала арагонита  $\text{CaCO}_3$ . Арагонит кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа  $D_{2h}^{16} - Pnma$ , число формульных

единиц  $\text{CaCO}_3$ , приходящихся на элементарную (в данном случае примитивную) ячейку, равно 4. В структуре можно выделить ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и молекулярные ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ . Внутренние колебания имеют только карбонат-ионы.

*Первый этап.* Изолированный ион  $\text{CO}_3^{2-}$  имеет форму правильного треугольника и принадлежит к точечной группе  $D_{3h}$  с элементами симметрии  $C_3$ ,  $3C_2$ ,  $3\sigma_v$  и  $\sigma_h$ . У карбонат-иона имеется две совокупности эквивалентных атомов: совокупность, состоящая из одного атома углерода, и совокупность, состоящая из трех атомов кислорода. Необходимую информацию следует искать в Приложении IV в таблице, соответствующей точечной группе иона  $D_{3h}$ . В верхней строке приведены типы позиций, которые могут быть заняты различными совокупностями в многоатомной группировке. Определим частную симметрию для каждой совокупности атомов. Атом углерода, образующий одну из совокупностей эквивалентных атомов, лежит на всех элементах симметрии иона, и поэтому информацию о колебаниях, в которых принимает участие этот атом, следует искать в столбце под символом  $D_{3h}$ . Каждый из трех атомов кислорода, образующих другую совокупность, расположен только на двух плоскостях симметрии ( $\sigma_v$  и  $\sigma_h$ ) и одной оси второго порядка. Следовательно, симметрия их частной позиции  $C_{2v}$ , поэтому воспользуемся информацией из столбца под символом  $C_{2v}$ . Кратности частных позиций, которые приведены над обозначениями типа позиции, должны совпадать с числом атомов в совокупности (над  $D_{3h}$  указана 1, а над  $C_{2v}$ —3).

Чтобы узнать число колебаний многоатомной группировки, связанных с колебанием атомов какой-либо совокупности, следует выбрать в столбце, соответствующем частной позиции, строки, в которых цифры справа от обозначения типов симметрии отличны от нуля. Эти цифры определяют число колебаний. Типы колебаний находятся в соответствующих строках в первом столбце под символом точечной группы иона. В нашем случае из столбца  $D_{3h}$  находим, что атом углерода принимает участие в колебаниях:

$$E' + A_2''$$

Из столбцов  $C_{2v}$  и  $D_{3h}$  определяем, что атомы кислорода участвуют в колебаниях:

$$A_1' + A_2' + 2E' + A_2'' + E''.$$

Просуммировав результаты и исключив три степени свободы, отвечающие трансляциям ( $T$ ) ( $A_2'' + E'$ ), и три степени свободы, отвечающие вращениям ( $R$ ) ( $A_2' + E''$ ) иона как целого, получаем, что 6 колебательных степеней свободы ( $3N - 6 = 3 \cdot 4 - 6$ ) иона  $\text{CO}_3^{2-}$  имеют симметрию

$$A_1' + A_2'' + 2E'.$$

Второй этап. Для определения сайт-группы  $\text{CO}_3^{2-}$  обратимся к рис. 10, на котором дано схематическое изображение структуры арагонита в проекции на плоскость  $0yz$ .

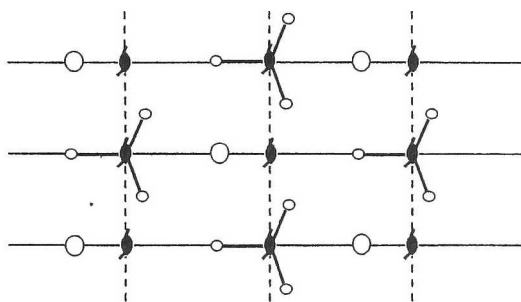


Рис. 10. Фрагмент структуры арагонита на плоскость  $0yz$ .  
Указаны только элементы симметрии, проходящие через ионы кальция и карбонатогруппы

В соответствии с принятой символикой на рис. 10 сплошными линиями обозначены зеркальные плоскости ( $m$ ), пунктиром – плоскости скользящего отражения  $a$ , проходящие перпендикулярно плоскости рисунка. Знаки, стоящие в местах пересечения плоскостей  $m$  и  $a$ , символизируют винтовые оси второго порядка, перпендикулярные плоскости рисунка. Из рис. 10 видно, что через карбонатогруппы проходят плоскости  $m$ ,  $a$  и винтовые оси. Однако только относительно плоскостей зеркального отражения  $m$  ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  являются инвариантными, то есть ими не размножаются. Это означает, что сайт-группой  $\text{CO}_3^{2-}$  является группа  $C_s^{zx}$ .

Определить сайт-группу можно более формальным способом, с помощью таблиц, помещенных в Приложениях IV и V. Поскольку, как указывалось выше, пространственная группа арагонита имеет символ  $D_{2h}^{16}$ , можно утверждать, что фактор-группа кристалла имеет симметрию  $D_{2h}$ . Так как сайт-группа является подгруппой фактор-группы кристалла (в данном случае  $D_{2h}$ ) и подгруппой точечной группы изолированной группировки (в данном примере  $D_{3h}$ ), а число формульных единиц в примитивной ячейке равно 4, выпишем из таблицы  $D_{2h}$  (Приложение IV), отвечающей фактор-группе, сайты с кратностью 4:

$$C_2^z, C_2^y, C_2^x, C_s^{xy}, C_s^{zx}, C_s^{yz}, C_i. \quad (\text{A})$$

Из таблицы  $D_{3h}$  (Приложение IV), отвечающей точечной группе изолированного иона, выпишем сайты, совпадающие с указанными для фактор-группы (строка А):

$$C_2, C_s^h, C_s^v. \quad (\text{B})$$

Сопоставление частных подгрупп, указанных в строках А и В (без учета верхнего индекса), свидетельствует, что все группы, кроме  $C_i$ , теоретически могут являться сайт-группой. Вопрос об окончательном выборе сайт-группы из оставшихся 6 подгрупп

$$C_2^z, C_2^y, C_2^x, C_s^{xy}, C_s^{zx} \text{ и } C_s^{yz} \quad (C)$$

решается с помощью таблицы распределения частных положений в пространственных группах (Приложение V). В случае пространственных групп  $D_{2h}$  для интересующих нас подгрупп (строка С) возможны следующие частные положения:

$$C_2^z : 2kl, 3m-p, 4kl, 6c, 8de, 9ef, 10cd, 12ef, 19m, 20ijk, 21l \text{ и т.д.}$$

$$C_2^y : 2ij, 3kl, 4ij, 5gh, 7g, 8c, 14c, 18e, 20h, 21jk, 22f, 23k \text{ и т.д.}$$

$$C_2^x : 2gh, 3ij, 4gh, 6d, 7ef, 11c, 17e, 18d, 20g, 21hi, 22e, 23l \text{ и т.д.}$$

$$C_s^{xy} : 1zy, 3q, 9gh, 11d, 12g, 17g, 19pq, 20l, 23o, 25n, 26j.$$

$$C_s^{zx} : 1wx, 5ij, 13f, 16c, 19o, 21n, 23n, 25m, 28i.$$

$$C_s^{yz} : 1uv, 5k, 7h, 13e, 17f, 18f, 19n, 21m, 23m, 25l, 28h.$$

Только в подгруппе  $C_s^{zx}$  возможно частное положение 16с, цифровой коэффициент в котором совпадает с верхним индексом в символе пространственной группы арагонита  $D_{2h}^{16}$ . Это означает, что ионы  $CO_3^{2-}$  в кристалле арагонита занимают сайт-положения  $C_s^{zx}$  (в изолированном ионе эта плоскость совпадает с вертикальной плоскостью симметрии  $C_s^y$ ).

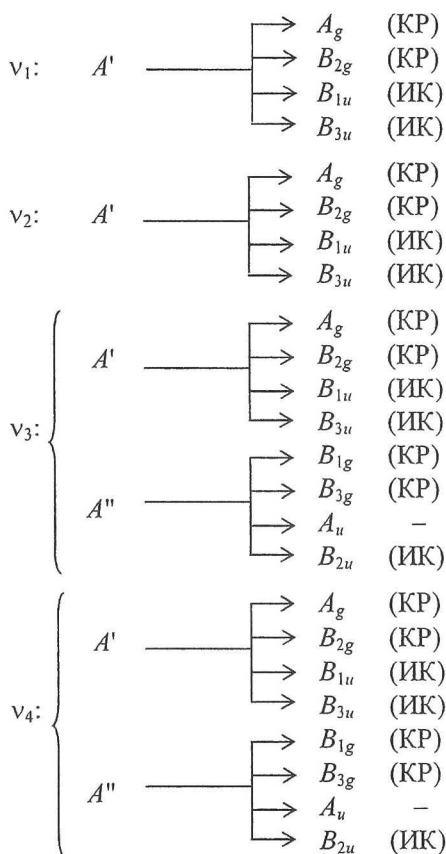
Таким образом, мы пришли к тому же результату, который получили при анализе рис. 10. В связи с этим отметим, что метод определения сайт-группы молекул или ионов в кристалле с помощью таблиц IV и V является более строгим и не требует никакой дополнительной информации, кроме данных о пространственной группе кристалла,  $Z$  и точечной группе изолированных молекул или ионов.

Корреляцию неприводимых представлений точечной группы изолированного иона ( $D_{3h}$ ) и сайт-группы иона в кристалле ( $C_s^{zx}$ , или, что то же,  $C_s^y$ ) осуществляют с помощью таблицы  $D_{3h}$ . В столбце  $C_s^y$  находим, в какие типы колебаний преобразуются типы колебаний изолированного иона, а для вырожденных колебаний – на колебания каких типов они расщепляются

$$\begin{array}{lcl} \nu_1 : & A_1' & \longrightarrow & A' \\ \nu_2 : & A_2'' & \longrightarrow & A' \\ \nu_3 : & E' & \longrightarrow & (A' + A'') \\ \nu_4 : & E' & \longrightarrow & (A' + A'') \end{array}$$

Необходимо отметить, что в этой процедуре для определения числа колебаний следует руководствоваться только принципом сохранения числа степеней свободы.

*Третий этап.* Корреляцию между неприводимыми представлениями сайт-группы и представлениями фактор-группы пространственной группы кристалла устанавливают по таблице фактор-группы  $D_{2h}$ . Рассмотрим колебание типа  $A'$ . Данный тип встречается в столбце  $C_s^{zx}$  в нескольких местах. Следует выписать колебания, находящиеся на одних строках с  $A'$ , в первом столбце (под символом  $D_{2h}$ ), приписав им коэффициенты, указанные цифрами слева от символа, обозначающего тип исходного колебания сайт-позиции (т.е. цифрами слева от символа  $A'$ , учитывая, что единица не указывается). Таким же способом рассматривают и все остальные типы колебаний. Правила отбора находят по таблице, соответствующей фактор-группе. Искомая корреляционная схема в нашем примере имеет вид:



Полученное число внутренних колебательных степеней свободы равно 24. Так как  $Z = 4$ , число внутренних степеней свободы увеличилось вчетверо по сравнению с числом колебаний изолированного иона.

*Четвертый этап.* Для проведения классификации внешних колебаний обратимся к таблице  $D_{2h}$ , соответствующей фактор-группе кристалла.

Рассмотрим вначале трансляционные решеточные колебания, в которых участвуют как многоатомные (ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ), так и одноатомные группировки (ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Три трансляционные степени свободы карбонат-иона распределяются между неприводимыми представлениями его сайт-группы  $C_s^{zx}$  как  $2A'$  и  $A''$  (эти типы мы находим в столбце  $C_s^{zx}$  на одной строке с символами  $T$ , указанными в крайней левой колонке таблицы  $D_{2h}$ ). Теперь, воспользовавшись описанной процедурой для третьего этапа, осуществляем переход к фактор-группе кристалла и получаем следующую корреляционную схему:

$$\begin{array}{rcll}
 2A' & \rightarrow & 2(A_g & + & B_{2g} & + & B_{1u} & + & B_{3u}) \\
 & & (\text{КР}) & & (\text{КР}) & & (\text{ИК}) & & (\text{ИК}) \\
 A'' & \rightarrow & B_{1g} & + & B_{3g} & + & A_u & + & B_{2u} \\
 & & (\text{КР}) & & (\text{КР}) & & - & & (\text{ИК})
 \end{array}$$

Как видно из рис. 10, ионы кальция лежат только на плоскостях зеркального отражения, т.е. также как и ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , занимают сайт-позиции  $C_s^{zx}$ . Вследствие этого классификация трансляционных колебаний ионов кальция будет такой же, как и для карбонат-ионов. Трансляционные колебания подрешетки карбонато-групп и подрешетки кальция суммируют, исключив из них акустические колебания перемещения кристалла как целого

$$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

(акустическими типами являются типы симметрии в столбце  $D_{2h}$ , находящиеся на одних строках с символами  $T$ ).

В ориентационных решеточных колебаниях будут участвовать только многоатомные группировки, в нашем примере карбонат-ионы. Три ориентационных степени свободы  $\text{CO}_3^{2-}$  распределяются между представлениями его сайт-группы  $C_s^{zx}$  как  $A'$  и  $A''$  (эти типы находим в столбце  $C_s^{zx}$  на одной строке с символами  $R$ , указанными в крайней левой колонке таблицы  $D_{2h}$ ). Классификация колебаний по фактор-группе дает:

$$\begin{array}{rcll}
 A' & \rightarrow & A_g & + & B_{2g} & + & B_{1u} & + & B_{3u} \\
 & & (\text{КР}) & & (\text{КР}) & & (\text{ИК}) & & (\text{ИК}) \\
 2A'' & \rightarrow & 2(B_{1g} & + & B_{3g} & + & A_u & + & B_{2u}) \\
 & & (\text{КР}) & & (\text{КР}) & & - & & (\text{ИК})
 \end{array}$$

Все ориентационные решеточные колебания в кристалле являются оптическими.

В таблицу 5 сведены все результаты проведенного сайт- и фактор-группового анализа колебаний в молекулярном кристалле.

## Сайт- и факторгрупповой анализ колебаний в кристалле арагонита

Вид колебаний	Ион	Точечная группа изолированного иона	Сайт-группа иона в кристалле	Фактор-группа пространственной группы**		
Внутренние	$\text{CO}_3^{2-}$	$D_{3h}$	$C_s^{zx} (C_s^v)$	$D_{2h}$		
		$A_1'$	$\longrightarrow$	$A'$	$\longrightarrow$	$(A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u})$
		$A_2''$	$\longrightarrow$	$A'$	$\longrightarrow$	$(A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u})$
		$2E'$	$\longrightarrow$	$2A'$	$\longrightarrow$	$2(A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u})$
			$\longrightarrow$	$2A''$	$\longrightarrow$	$2(B_{1g}, B_{3g}, A_u, B_{2u})$
Внешние трансляционные*	$\text{CO}_3^{2-}$		$C_s^{zx}$	$D_{2h}$		
			$2A'$	$\longrightarrow$	$2(A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u})$	
			$A''$	$\longrightarrow$	$(B_{1g}, B_{3g}, A_u, B_{2u})$	
	$\text{Ca}^{2+}$		$C_s^{zx}$	$D_{2h}$		
		$2A'$	$\longrightarrow$	$2(A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u})$		
		$A''$	$\longrightarrow$	$(B_{1g}, B_{3g}, A_u, B_{2u})$		
Внешние ориентационные	$\text{CO}_3^{2-}$		$C_s^{zx}$	$D_{2h}$		
			$A'$	$\longrightarrow$	$(A_g, B_{2g}, B_{1u}, B_{3u})$	
			$2A''$	$\longrightarrow$	$2(B_{1g}, B_{3g}, A_u, B_{2u})$	

\* Акустические колебания имеют симметрию  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ .

\*\* В соответствии с правилами отбора для группы  $D_{2h}$  все колебания типов с подстрочным индексом  $u$  активны в ИК спектре, с индексом  $g$  – в КР спектре. Колебание симметрии  $A_u$  не активно ни в ИК спектре, ни в спектре КР.



## 7.2.2. Цепочечные кристаллы

Кристаллы, в структуре которых комплексные группировки обладают бесконечной протяженностью только в одном измерении, называют цепочечными. Силы взаимодействия между атомами в цепях, как правило – ковалентные, значительно сильнее сил взаимодействия между соседними цепями (ионных или ван-дер-ваальсовых). В связи с этим при анализе колебательных спектров цепочечных кристаллов вначале рассматривают колебания одной изолированной цепи, а затем учитывают возможные осложнения спектров за счет взаимодействия соседних цепей.

Если из структуры кристалла условно выделить одну цепь, то ее можно рассматривать как бесконечный одномерный кристалл, характеризующийся наличием трансляционной симметрии только в одном направлении (называемом осью цепи), вдоль которого распространяется цепь. Отметим, что в общем случае цепь может содержать боковые ответвления конечной протяженности, при наличии которых ее иногда называют лентой, а структуру кристалла, построенную из таких цепей, – ленточной.

Для классификации колебаний цепочечного кристалла пользуются представлениями *одномерных* пространственных групп. Возможные операции симметрии включают кроме обычных для точечных групп трансляцию вдоль оси цепи, скользящее отражение в плоскости, проходящей через ось цепи, и винтовое перемещение вдоль оси цепи с поворотом на угол  $2\pi/n$  при каждом переносе. В направлении, перпендикулярном оси цепи, могут существовать оси симметрии только второго порядка. Одномерные, иначе линейные, пространственные группы могут быть построены на основе точечных групп  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nh}$ ,  $C_{nv}$ ,  $D_{nd}$  и  $D_{nh}$  путем комбинирования элементов симметрии этих групп с трансляциями. С учетом того, что в кристаллах порядок поворотных осей может быть равен 1, 2, 3, 4 или 6, можно строго доказать, что теоретически должно существовать только 75 одномерных (линейных) пространственных групп.

На практике нет необходимости определять, к какой именно из 75 одномерных пространственных групп принадлежит данная изолированная цепь, т.к. достаточно установить только ее фактор-группу. Для этого, как и в трехмерных пространственных группах, требуется заменить трансляции вдоль оси цепи преобразованием идентичности, а винтовые оси и плоскости скользящего отражения – соответствующими простыми осями и зеркальными плоскостями. Отметим, что найденная фактор-группа окажется изоморфной одной из точечных групп. Определение фактор-группы одномерной пространственной группы изолированной цепи является первым шагом теоретического анализа, который по существу аналогичен определению точечной группы изолированной молекулы.

Следующим шагом анализа является определение сайт-симметрии рассматриваемой цепи в кристалле. Поскольку не все элементы симметрии изолированной цепи могут совпадать с аналогичными элементами симметрии кристаллической решетки, то в общем случае симметрия цепи в кристалле может оказаться ниже (за счет исчезновения ряда элементов симметрии), чем симметрия изолированной цепи. Для выяснения симметрии цепи в кристалле необходимо установить, какие именно элементы симметрии кристалла совпадают с элементами симметрии изолированной цепи. Зная совокупность этих элементов симметрии, можно определить фактор-группу позиционной симметрии цепи в кристалле, для чего, как и ранее, требуется заменить трансляции вдоль оси цепи преобразованием идентичности, все винтовые оси – простыми поворотными осями такого же порядка, а плоскости скользящего отражения – плоскостями зеркального отражения. Полученная фактор-группа будет изоморфна одной из точечных групп.

Следующий, третий, шаг, требующийся для классификации колебаний цепочечного кристалла, учитывает возможность резонансных взаимодействий между колебаниями соседних цепей в трехмерном кристалле. Как и в случае молекулярных кристаллов, на этом этапе необходимо определить фактор-группу трехмерной пространственной группы кристалла, для чего достаточно взять ее символ Шенфлиса, отбросив верхний индекс.

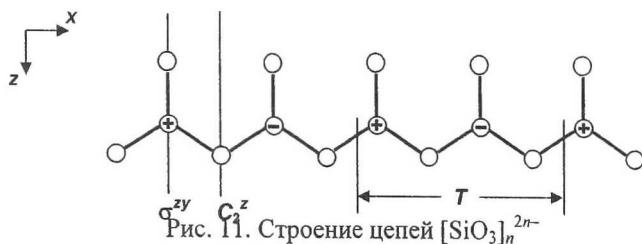
Таким образом, классификация внутренних колебаний цепочечного кристалла сводится к построению схемы корреляций между неприводимыми представлениями фактор-группы одномерной группы изолированной цепи ( $A$ ), фактор-группы позиционной симметрии цепи в кристалле ( $B$ ) и фактор-группы пространственной группы самого кристалла ( $C$ ), которую можно представить в виде:

$$A \rightarrow B \rightarrow C.$$

Классификация внешних колебаний цепочечного кристалла (так же, как и молекулярного кристалла) состоит в построении для решеточных колебаний схемы корреляции, включающей переход  $B \rightarrow C$ . Однако в отличие от изолированной нелинейной молекулы, обладающей  $3N - 6$  внутренними колебательными степенями свободы и шестью внешними решеточными в кристалле, бесконечный одномерный кристалл, содержащий  $N$  атомов в одномерной элементарной ячейке, имеет  $3N - 4$  ветвей внутренних колебаний. Число внешних колебаний 4 включает три трансляционных решеточных колебания и одно ориентационное решеточное, а именно вращение вокруг оси цепи. Вращения элементарного звена цепи вокруг двух других осей отвечают растяжениям и деформациям связей в цепи, т.е. являются внутренними степенями свободы цепи.

В качестве примера рассмотрим минерал клиноэнстатит –  $MgSiO_3$ , относящийся к пространственной группе  $C_{2h}^6 - C2/c$  при  $Z = 8$ . Основным

элементом структуры этого минерала являются цепи  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ , состоящие из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , связанных друг с другом общими вершинами (рис. 11).



Соседние цепи соединены ионами магния. Согласно структурным данным, каждая изолированная цепь лежит в плоскости скользящего отражения трехмерного кристалла.

Каждая цепь (рис. 11) обладает следующими элементами симметрии: трансляциями  $T$ , плоскостями зеркального отражения  $\sigma^{zy}$ , плоскостью скользящего отражения  $\sigma^{xz}$  и простыми поворотными осями  $C_2^z$ . На рис. 11 атомы кислорода обозначены кружками, атомы кремния, лежащие над плоскостью рисунка, знаком плюс, а под плоскостью – знаком минус. Три атома кислорода каждого тетраэдра  $\text{SiO}_4$  лежат в плоскости рисунка, а четвертый, налагающийся в проекции с атомом кремния, либо над атомом кремния (если стоит знак +), либо под ним (если указан знак –). Трансляции  $T$  распространяются вдоль оси цепи. Как видно из рисунка, элементарной повторяющейся единицей является фрагмент из двух тетраэдров состава  $\text{Si}_2\text{O}_6$ . Это приводит к необходимости записать формулу соединения в виде  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , в результате чего число формульных единиц в ячейке уменьшится до  $Z=4$ .

В цепи, изображенной на рис. 11, зеркальные плоскости  $\sigma^{zy}$  проходят перпендикулярно координатной оси  $x$  через каждый атом кремния и два концевых атома кислорода. Плоскость скользящего отражения  $\sigma^{xz}$  с переносом на  $1/2 T$  совпадает с плоскостью рисунка, а поворотные оси  $C_2^z$  также лежат в плоскости рисунка и проходят перпендикулярно оси цепи через каждый мостиковый атом кислорода.

Для определения фактор-группы одномерной пространственной группы цепи отождествим трансляцию  $T$  с операцией идентичности, а плоскость скользящего отражения  $\sigma^{xz}$  будем считать плоскостью зеркального отражения. Полученная совокупность элементов симметрии:  $I$ ,  $C_2^z$ ,  $\sigma^{xz}$  и  $\sigma^{zy}$  – характеризует фактор-группу, которая изоморфна точечной группе  $C_{2v}$ . Еще раз отметим, что в отличие от точечной группы в фактор-группе перечисленные элементы симметрии не пересекаются в одной точке.

Для нахождения числа и симметрии внутренних нормальных колебаний изолированной цепи воспользуемся корреляционными таблицами Фармера. Прежде всего выясним, на каких элементах симметрии, не со-

держащих трансляций ( $C_2$  или  $\sigma^{xy}$ ), располагаются атомы, которые входят в повторяющийся фрагмент  $\text{Si}_2\text{O}_6$ . Как видно из рис. 11, оба атома кремния располагаются на зеркальных плоскостях и, следовательно, имеют симметрию  $C_s^{xy}$ . Из шести атомов кислорода четыре атома (концевые) также располагаются на тех же зеркальных плоскостях, образуя две совокупности по два атома кислорода с сайт-симметрией  $C_s^{xy}$ , а два мостиковых атома кислорода лежат только на простых поворотных осях и имеют сайт-симметрию  $C_2^z$ . Учитывая эту информацию, по таблице Фармера для группы  $C_{2v}$  можно установить число и симметрию колебаний атомов в изолированной цепи описанным ранее методом (раздел 7.2.2).

$2\text{Si}$	$C_s^{yz}$	$2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$
$2 \cdot (2\text{O}_{\text{конц}})$	$C_s^{yz}$	$2(2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2)$
$2\text{O}_{\text{мост}}$	$C_2^z$	$A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$

Исключая внешние колебания  $A_1$ ,  $2B_1$  и  $B_2$  (три трансляции и вращение вокруг оси цепи –  $x$  в данном примере), получаем окончательный результат распределения 20 ( $3 \cdot 8 - 4$ ) внутренних степеней свободы цепи по неприводимым представлениям  $6A_1 + 4A_2 + 3B_1 + 7B_2$ .

Указанная выше информация о совпадении единственного элемента симметрии – плоскости скользящего отражения – для изолированной цепи и той же цепи в кристалле позволяет установить одномерную местную группу, фактор-группа которой будет изоморфна  $C_s^{zx}$ . Следует также учесть, что если центрированная (в нашем случае базоцентрированная по грани  $c$ ) ячейка содержит 4 звена  $\text{Si}_2\text{O}_6$  в элементарной ячейке, то примитивная ячейка в соответствии с табл. 4 содержит только 2 звена  $\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Теперь опять с помощью таблиц Фармера для групп  $C_{2v}$  и  $C_{2h}$  построим схему корреляций между неприводимыми представлениями фактор-групп: одномерной –  $C_{2v}$ , частной –  $C_s^{zx}$  и трехмерной пространственной –  $C_{2h}$  групп (табл. 6).

Во внешних трансляционных колебаниях участвуют цепи  $(\text{Si}_2\text{O}_6)_\infty$  и ионы магния. Не обращаясь к структурным данным, можно сделать вывод о частной симметрии ионов магния. Для этого достаточно воспользоваться известным правилом: отношение порядка фактор-группы к порядку сайт-группы равно числу частиц данного кристаллографического сорта в примитивной ячейке. Число ионов магния в примитивной ячейке равно 4, порядок фактор-группы  $C_{2h}$  тоже равен 4. Из этого следует, что порядок сайт-группы ионов магния в кристалле равен единице. Следовательно, ионы магния занимают позиции симметрии  $C_1$ .

Классификация колебаний кристалла  $Mg_2Si_2O_6^*$ 

Типы симметрии внутренних колебаний цепи $(Si_2O_6)_\infty$			Типы симметрии внешних решеточных колебаний		
Линейная группа	Частная группа цепи	Фактор-группа кристалла	Структурная единица	трансляционных**	ориентационных
$C_{2v}$	$C_s^{zx}$	$C_{2h}$			
$6A_1$	$6A'$	$6(A_g, B_u)$	$(Si_2O_6)_\infty$	$C_s \rightarrow C_{2h}$	$C_s \rightarrow C_{2h}$
$4A_2$	$4A''$	$4(B_g, A_u)$		$2A' \rightarrow 2(A_g, B_u)$	$A'' \rightarrow (B_g, A_u)$
$3B_1$	$3A'$	$3(A_g, B_u)$		$A'' \rightarrow (B_g, A_u)$	
$7B_2$	$7A''$	$7(B_g, A_u)$	$Mg^{2+}$	$C_1 \rightarrow C_{2h}$	нет
				$3A \rightarrow 3(A_g, B_g, A_u, B_u)$	

\*В соответствии с правилами отбора для группы  $C_{2h}$  колебания типов симметрии с подстрочным индексом  $u$  активны в ИК спектре, с индексом  $g$  – в спектре КР.

\*\*Акустические колебания решетки имеют симметрию  $A_u$  и  $2B_u$ .

Ориентационные колебания возникают только вследствие вращения цепей вокруг своих осей (в рассматриваемом случае вокруг оси  $x$ ). Результаты фактор-группового анализа внешних колебаний также сведены в табл. 6.

## 7.2.3. Слоистые кристаллы

К слоистым относят такие кристаллы, в которых кратчайшие расстояния между атомами в двух измерениях (в слоях) значительно короче расстояний в третьем измерении (между слоями). Классическим примером слоистых кристаллов может служить графит, в котором кратчайшее расстояние C–C в слое равно  $1.42 \text{ \AA}$ , а между соседними слоями – уже  $3.39 \text{ \AA}$ .

Мысленно выделим из структуры слоистого кристалла один бесконечный слой. Этот слой будет обладать трансляционной периодичностью только в двух измерениях (лежащих в плоскости слоя) и поэтому может рассматриваться как гипотетический двухмерный кристалл. Такой двухмерный кристалл обладает определенной симметрией, которая характеризуется совокупностью элементов симметрии, проходящих перпендикулярно плоскости слоя или совпадающих с ним. Симметрию двухмерных кристаллов (слоев) описывают с помощью так называемых двухмерных пространственных групп, общее количество которых, как было строго доказано, равно 80. Однако при классификации колебаний слоистого кристалла нет необходимости определять, к какой именно из 80 двухмерных пространственных групп принадлежит рассматриваемый слой. Достаточно ус-

тановить только фактор-группу двухмерной пространственной группы изолированного слоя. Для этого в плоскости слоя выбирают двухмерную элементарную ячейку и находят все элементы симметрии (простые поворотные и винтовые оси, плоскости зеркального и скользящего отражения), проходящие перпендикулярно слою или лежащие в плоскости слоя. Затем все трансляции заменяют операцией идентичности, винтовые оси, которые могут иметь лишь второй порядок и лежать только в плоскости слоя – простыми поворотными осями, а все плоскости скользящего отражения – зеркальными плоскостями. Полученное сочетание элементов симметрии и будет определять фактор-группу изолированного слоя.

На следующем этапе анализа с помощью данных о кристаллической структуре кристалла выясняют, какие элементы симметрии трехмерной кристаллической решетки совпадают с элементами симметрии изолированного слоя. Зная сочетание совпадающих элементов симметрии и их взаимное расположение, вновь заменяют все операции симметрии, содержащие трансляции, эквивалентными нетрансляционными операциями симметрии. Совокупность этих элементов симметрии однозначно характеризует фактор-группу позиционной симметрии слоя в кристалле. Последний этап заключается в определении фактор-группы трехмерной пространственной группы кристалла и проводится по ранее использованной методике (раздел 7.2.2). Знание фактор-группы изолированного слоя ( $A$ ), фактор-группы позиционной симметрии слоя в кристалле ( $B$ ) и фактор-группы самого кристалла ( $C$ ) позволяет построить корреляционную схему колебаний в кристалле в виде  $A \rightarrow B \rightarrow C$ .

При анализе колебательного спектра слоистых кристаллов следует иметь в виду, что при наличии  $N$  атомов в примитивной элементарной ячейке одного слоя будут наблюдаться три внешних трансляционных и  $3N - 3$  внутренних колебания слоя. Ориентационные колебания слоя (т.е. вращение слоя вокруг какой-то оси) в кристалле невозможны, поскольку как единое целое слой может участвовать только в трансляционных колебаниях. Наличие в одной примитивной элементарной ячейке  $Z$  слоев приведет к расщеплению колебаний изолированного слоя на  $Z$  компонент. Так, например, если в кристалле соединения состава  $AB$  в примитивной ячейке содержится два слоя по 4 атома в каждом слое (на одну ячейку), то для изолированного слоя будет наблюдаться 9 внутренних колебаний и 3 внешних трансляционных, которые в кристалле (из-за наличия 2-х слоев) должны привести к 18 внутренним колебаниям атомов и 6 внешним (трансляционным решеточным) колебаниям слоя как единого целого. Из этих 6 внешних колебаний 3 будут акустическими, т.е. отвечать перемещению центра тяжести примитивной ячейки как целого. Актив-

ность колебаний в ИК и КР спектрах будет определяться правилами отбора фактор-группы кристалла.

В качестве примера слоистого кристалла рассмотрим тальк  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ , относящийся к пространственной группе  $C_{2h}^6 - C2/c$ ,  $Z = 4$ . Поскольку решетка базоцентрированная, то с учетом табл. 4 получим, что для примитивной ячейки  $Z = 2$ . Согласно данным о структуре талька, через элементарную ячейку проходит два слоя, связанных между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Так как число слоев совпадает с числом формульных единиц, то можно сделать вывод, что в пределах двухмерной элементарной ячейки состав слоя совпадает с составом соединения. По рентгеноструктурным данным слой образован двумя гексагональными плоскими сетками из тетраэдров  $SiO_4$ . В такой сетке каждый тетраэдр  $SiO_4$  связан с соседними тремя общими вершинами (рис. 12а), в результате чего сетка имеет состав  $SiO_{3/2}O_{1/1} = SiO_{2.5} = Si_2O_5$ . Концевые атомы кислорода тетраэдров двух соседних сеток направлены навстречу друг другу. Между этими сетками размещаются гидроксид-ионы и ионы

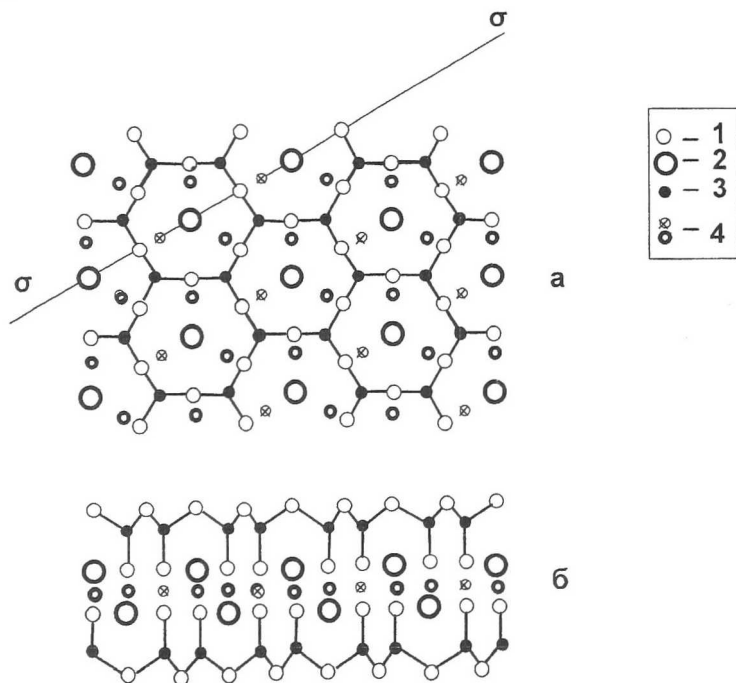


Рис. 12. Структура талька  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ : а) проекция на плоскость слоя; б) проекция на плоскость, перпендикулярную плоскости слоя; 1 – кислород; 2 – гидроксид-ион; 3 – кремний; 4 – магний (крестиками указаны ионы магния, размещаемые в центрах симметрии)

магния, связанные с концевыми атомами кислорода сеток и объединяющие две сетки в слой (рис. 12б). В двухмерной ячейке на две сетки  $\text{Si}_2\text{O}_5$  придется три иона магния и два гидроксид иона, в результате чего слой имеет состав  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . Отметим, что две кремнийкислородные сетки каждого слоя связаны между собой отражением в центре симметрии, причем в центрах симметрии размещается 1/3 всех ионов магния (указаны крестиками на рис. 12а, б). Перпендикулярно плоскости слоя в структуре проходят зеркальные плоскости (одна из них отмечена на рис. 12а), в которых лежат эта же треть ионов магния, все ионы ОН и треть мостиковых атомов кислорода сеток  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Перпендикулярно зеркальным плоскостям проходят оси  $C_2$ , причем каждый ион магния лежит на одной из них. Из приведенной информации следует, что совокупность элементов симметрии слоя ( $i$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_h$ ) образует двухмерную пространственную группу, фактор-группа которой изоморфна  $C_{2h}$ . Подчеркнем, что согласно данным о структуре талька из указанных элементов симметрии изолированного слоя только центры симметрии являются одновременно и центрами симметрии трехмерного кристалла. Это означает, что хотя изолированный слой структуры талька характеризуется фактор-группой  $C_{2h}$ , в структуре кристалла позиционная симметрия того же слоя имеет фактор-группу  $C_i$ . Фактор-группой трехмерной пространственной группы кристалла является группа  $C_{2h}$  (как и ранее, достаточно отбросить надстрочный индекс в символе Шенфлиса трехмерной группы).

На основании информации о строении слоя талька можно заключить, что атомы, содержащиеся в составе формульной единицы  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , в рамках фактор-группы  $C_{2h}$  изолированного слоя характеризуются следующей сайт-симметрией: из трех атомов магния один –  $C_{2h}$ , а два других –  $C_2$ ; два атома кислорода и два атома водорода гидроксид иона, также как два из шести мостиковых атомов кислорода тетраэдров  $\text{SiO}_4$  –  $C_s$ ; все остальные совокупности, а именно: четыре атома кремния, четыре мостиковых и четыре концевых атома кислорода тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , не лежащие ни на одном элементе симметрии –  $C_1$ .

С помощью таблицы Фармера для группы  $C_{2h}$  определяем число и типы симметрии внутренних колебаний изолированного слоя  $[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]_{\infty, \infty}$ :

1Mg	$C_{2h}$	$A_u + 2B_u$	
2Mg	$C_2$	$A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$	
2O <sub>гидрокс</sub>	}	$C_s$	$3(2A_g + B_g + A_u + 2B_u)$
2H			
2O <sub>мост</sub>	}	$C_1$	$3(3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u)$
4O <sub>мост</sub>			
4O <sub>конц</sub>			
4 Si			



Просуммировав и исключив внешние колебания слоя  $A_u$  и  $2B_u$ , получаем окончательно:

$$16A_g + 14B_g + 13A_u + 17B_u.$$

Учитывая, что сайт-симметрия слоя в кристалле  $C_i$  и фактор-группа пространственной группы трехмерного кристалла  $C_{2h}$ , строим схему корреляций (табл. 7).

Внешние колебания будут обусловлены трансляционными перемещениями слоев друг относительно друга в решетке. Число и типы внешних колебаний в кристалле приведены в той же табл. 7.

Таблица 7

### Классификация колебаний кристалла $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2^*$

Типы симметрии внутренних колебаний слоя $[Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2]_{\infty, \infty}$			Типы симметрии трансляционных решеточных колебаний**
Двухмерная группа $C_{2h}$	Частная группа $C_i$	Фактор-группа кристалла $C_{2h}$	$C_i \longrightarrow C_{2h}$
$16A_g \longrightarrow$	$16A_g \longrightarrow$	$16(A_g, B_g)$	$3A_u \longrightarrow 3(A_u, B_u)$
$14B_g \longrightarrow$	$14A_g \longrightarrow$	$14(A_g, B_g)$	
$13A_u \longrightarrow$	$13A_u \longrightarrow$	$13(A_u, B_u)$	
$17B_u \longrightarrow$	$17A_u \longrightarrow$	$17(A_u, B_u)$	

\*В соответствии с правилами отбора для группы  $C_{2h}$  все колебания типов с подстрочным индексом  $u$  активны в ИК спектре, с индексом  $g$  – в КР спектре.

\*\*Акустические колебания имеют симметрию  $A_u, 2B_u$ .

#### 7.2.4. Каркасные кристаллы

В структуре рассмотренных выше островных, цепочечных или слоистых кристаллов между атомами существуют различные по типу связи. Более прочные (т.е. более короткие), как правило, ковалентные связи действуют между атомами в пределах соответствующих структурных группировок: молекул, цепей или слоев, тогда как между атомами соседних группировок силы взаимодействия существенно слабее, вследствие чего межатомные расстояния значительно длиннее. Собственно говоря, указанное различие длин связей и является основанием для выделения в структуре кристаллов соответствующих комплексных группировок с нуль-, одно- или двухмерной периодичностью.

Если в структуре кристалла между атомами действуют силы только одного типа, то в результате образуется единственная структурная группировка, включающая все атомы кристалла и характеризующаяся трехмерной периодичностью. Кристаллы такого строения, например алмаз, NaCl,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$  и др., называют каркасными.

При анализе колебательных спектров таких кристаллов, представляющих по существу одну бесконечную в трех измерениях молекулу, необходимо выяснить позиционную симметрию каждого кристаллографического сорта атомов, содержащегося в элементарной ячейке. Для этого в качестве структурных единиц каркасного кристалла условно принимают отдельные атомы. Очевидно, что при таком рассмотрении структуры каркасного кристалла у него отсутствуют внутренние и ориентационные внешние колебания, поскольку одноатомные частицы могут участвовать только во внешних трансляционных колебаниях. Далее из общего числа колебаний следует исключить три акустических типа, отвечающих перемещению всего кристалла (или одной примитивной элементарной ячейки) как единого целого.

Рассмотрим классификацию колебаний каркасных кристаллов на примере  $\text{Ag}_2\text{O}$ , относящегося к кубической сингонии, пространственная группа  $O_h^4 - Pn3m$ ,  $Z = 2$ . Структура оксида серебра изображена на рис. 13, из которого видно, что атомы кислорода располагаются в вершинах и центре кубической элементарной ячейки, а атомы серебра находятся на середине четырех из восьми отрезков, соединяющих центр куба с его вершинами. Каждый атом серебра в  $\text{Ag}_2\text{O}$  связан с двумя атомами кислорода, а каждый атом кислорода окружен по тетраэдру четырьмя атомами серебра, в результате чего и образуется трехмерная каркасная структура, включающая все атомы кристалла.

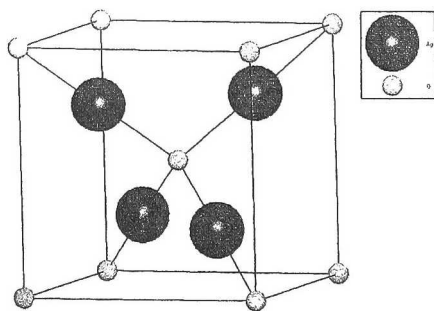


Рис. 13. Структура  $\text{Ag}_2\text{O}$

Для выяснения числа и симметрии колебаний кристалла оксида серебра будем считать атомы кислорода и атомы серебра отдельными структурными единицами. Обратимся к корреляционной таблице Фармера (Приложение IV) для группы  $O_h$ , являющейся фактор-группой пространственной группы  $O_h^4$  кристалла. Поскольку в примитивной элементарной ячейке, как видно из вышепредставленных данных, содержится два атома кислорода, то выпишем из этой таблицы только сайты с кратностью 2, а именно:  $O$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ . Далее обратимся к таблице Приложения V, согласно которой в случае группы  $O_h$  для трех найденных подгрупп возможны следующие частные положения:

$$\begin{aligned} O: & 2a, 6a; \\ T_d: & 4a, 5c, 7ab; \\ T_h: & 3a, 6b. \end{aligned}$$

Как видно, только в подгруппе  $T_d$  возможно частное положение  $4a$ , цифровой коэффициент в котором совпадает с верхним индексом в символе пространственной группы кристалла  $O_h^4$ . Следовательно, атомы кислорода имеют сайт-симметрию  $T_d$ .

В элементарной ячейке кристалла содержится 4 атома серебра, а в таблице Фармера для группы  $O_h$  мы находим единственный сайт с кратностью четыре –  $D_{3d}$ , который и определяет симметрию позиций, занятых атомами серебра в кристалле.

Знание позиционной симметрии атомов кислорода ( $T_d$ ) и серебра ( $D_{3d}$ ) в структуре оксида серебра позволяет осуществить переход к фактор-группе кристалла ( $O_h$ ) с помощью приема, описанного ранее для нахождения трансляционных решеточных колебаний молекулярного кристалла (раздел 7.2.2). Полученные результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

### Классификация колебаний кристалла $Ag_2O$

Совокупность атомов	Сайт-группа	Фактор-группа пространственной группы	Активность колебаний
2O	$T_d$	$O_h$	
	$T_2 \longrightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} T_{2g} \\ T_{1u} \end{array} \right.$	КР ИК
4Ag	$D_{3d}$	$O_h$	
	$A_{2u} \longrightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} T_{1u} \\ A_{2u} \end{array} \right.$	ИК –
	$E_u \longrightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} E_u \\ T_{1u} \\ T_{2u} \end{array} \right.$	– ИК –

Поскольку акустические колебания решетки также имеют симметрию  $T_{1u}$ , согласно полученным данным в ИК спектре кристаллов  $Ag_2O$  должно наблюдаться две полосы поглощения, отвечающие колебаниям симметрии  $T_{1u}$ , тогда как в КР спектре этого кристалла должна проявляться только одна линия, соответствующая колебаниям симметрии  $T_{2g}$ .

В заключение необходимо подчеркнуть, что независимо от химического состава кристаллов и размерности комплексных группировок в их структуре (островных, цепочечных, слоистых или каркасных) общее количество теоретически ожидаемых оптических колебаний для любого кристалла (без учета вырождения, обусловленного симметрией) равно  $3NZ - 3$ , где  $N$  – число атомов в формульной единице соединения, а  $Z$  – число формульных единиц, содержащихся в примитивной элементарной ячейке. Отметим также, что для всех типов кристаллов число акустических колебаний равно трем. Как видно из табл. 9, различие строения кристаллов проявляется только в характере распределения  $3NZ - 3$  оптических колебаний между внутренними колебаниями атомов в молекулах, цепях или слоях и внешними (трансляционными или ориентационными) колебаниями самих молекул, цепей или слоев.

Таблица 9

**Распределение оптических колебаний кристалла  
в зависимости от типа его структуры**

Вид колебаний	Тип структуры кристалла			
	Молекулярные	Цепочечные	Слоистые	Каркасные
Внутренние	$(3N - 6)Z$	$(3N - 4)Z$	$(3N - 3)Z$	0
Внешние трансляционные	$3Z - 3$	$3Z - 3$	$3Z - 3$	$3NZ - 3$
Внешние ориентационные	$3Z$	$1Z$	0	0

Кроме того, следует отметить, что в связи с условностью в подразделении кристаллов на островные, цепочечные, слоистые и каркасные классификация колебаний кристаллов по внутренним и внешним степеням свободы носит в определенной степени условный и приближенный характер, допустимость ее требует обоснования для каждого конкретного случая.

Необходимо также иметь в виду, что систематизированные в табл. 9 результаты однофононного приближения не учитывают взаимодействия внутренних и внешних колебаний, комбинации которых могут вызывать появление в спектрах обертонов и составных полос.

## 8. Основы техники съемки инфракрасных спектров

### Конструкция ИК спектрометров

Большинство ИК спектрометров сконструировано так же, как и приборы для более коротковолновой части спектра, но их оптическая часть изготовлена из других материалов. Кроме того, в ИК спектроскопии широкое распространение получил тип приборов, работа которых основана на интерферометрии, – фурье-спектрометры, практически не применяющиеся при исследовании в УФ и видимой части спектра. Рассмотрим кратко принцип действия и основные элементы ИК спектрометров.

### Спектрометры с последовательным сканированием

Сканирующие диспергирующие ИК спектрометры по схеме освещения бывают однолучевыми и двухлучевыми. При однолучевой схеме спектр поглощения исследуемого объекта регистрируется на спадающей с длиной волны кривой интенсивности излучения источника вместе с фоновым поглощением. Обычно используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т.е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров  $H_2O$  и  $CO_2$ , а также ослабление пучков окнами кюветы и, если необходимо, поглощение растворителей.

Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра представлена на рис. 14.

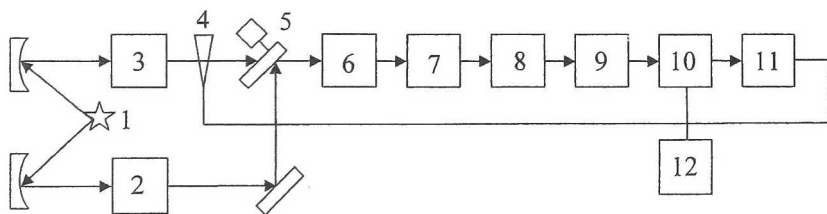


Рис. 14. Блок-схема двухлучевого спектрофотометра

Регистрация спектра осуществляется следующим образом. ИК излучение от источника 1 разделяется на два пучка. Рабочий пучок проходит через образец 2, а пучок сравнения – через какой-то компенсатор 3 (кювета с растворителем, окно и т.п.). Оба потока, проходя через модулятор 5, попеременно направляются на входную щель монохроматора 6, разлагаются призмой или дифракционной решеткой спектрометра. Через выходную щель монохроматора на приемник 7 последовательно проходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн, в идеале монохроматические, лучи. Если энергии потоков не равны, в приемнике возникает

переменный электрический сигнал, преобразуемый усилителем 8 и выпрямителем 9. При этом система моторов 10, 11 приводит в действие фотометрическую систему 3 (диафрагма, клин), экранирующую поток сравнения до тех пор, пока его интенсивность не станет равной интенсивности рабочего потока, т.е. пока не исчезнет электрический сигнал. Движение фотометрической системы связано с движением пера самописца 12 по ординате, а поворот диспергирующего элемента – с протяжкой бумажной ленты или движением держателя пера по абсциссе. Таким образом, в зависимости от градуировки в процессе сканирования может регистрироваться спектральная кривая зависимости пропускания (поглощения) в процентах или оптической плотности образца от волнового числа (или длины волны).

### **Фурье-спектрометры**

Фурье-спектрометры относятся к модуляционным спектральным приборам. Излучение представляет собой последовательность электромагнитных волн с разными частотами, в связи с чем существует принципиальная возможность получения всей содержащейся в этом потоке информации при направлении всего излучения на приемник с фиксацией сигнала во времени. Для измерений с временным разложением спектра анализируемое излучение модулируют с более низкими частотами, при этом разделение излучения на спектральные составляющие производится не оптической системой, а электрической схемой прибора. Спектрометры, в которых для получения спектра производится фурье-преобразование электрического сигнала, называют фурье-спектрометрами.

В фурье-спектроскопии используются в основном три типа интерферометров: Фабри-Перо, Майкельсона и ламеллярный интерферометр. В основу конструкции всех этих приборов положено явление интерференции волн электромагнитного излучения. Принципы их действия также значительно не различаются. На рис. 15 представлена схема фурье-спектрометра.

Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – неподвижное 1 и подвижное 2 и полупрозрачную светоделительную пластину 3, расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок излучения от источника 4, попадая на пластину 3, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало 1, второй – на подвижное зеркало 2; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце 5 и поступает на детектор излучения 6. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсив-

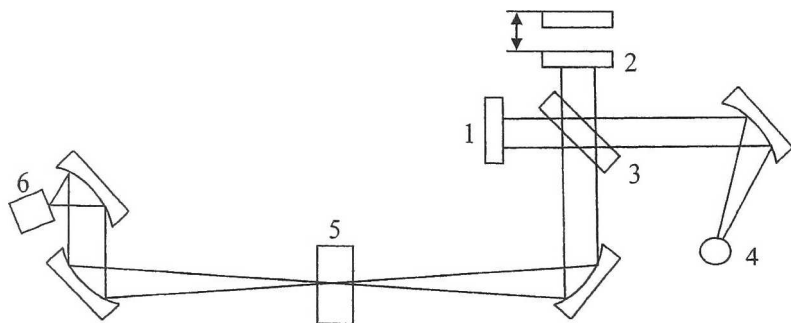


Рис. 15. Схема фурье-спектрометра

ность результирующего потока периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения и смещения подвижного зеркала  $x$ . В результирующей интерферограмме выделяется так называемая точка нулевой разности хода, или точка белого света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала. При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. Регистрируемая интерферограмма представляет зависимость сигнала от разности хода пучков и является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца. После проведения фурье-преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье осуществляют на ЭВМ.

Спектральный интервал, который доступен для изучения, определяется используемым светоделителем. Чтобы охватить всю ИК область, необходимо несколько сменных светоделителей, которые бывают в виде металлических сеток, пленок и диэлектрических покрытий на твердых подложках.

Фурье-спектроскопия имеет ряд достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются в следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что все частоты излучения используются одновременно, а не последовательно, как в сканирующих приборах. Этот выигрыш (выигрыш Фелжетта) обусловлен улучшением соотношения сигнал-шум и наблюдается только в том случае, если шум не увеличивается из-за одновременного наблюдения всех спектральных интервалов, т.е. если шум не является фотонным. В ИК диапазоне фотонный шум невелик, и выигрыш Фелжетта обуславливает очень высокое быстродействие фурье-спектрометров. Данное преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором.

Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока энергии. Разрешающая способность фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков и, чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения зеркала, т.е. и время регистрации.

Указанные преимущества обеспечивают такие достоинства фурье-спектроскопии, как: очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение (до  $10^{-2}$  см<sup>-1</sup>) и высокая точность определения волновых чисел; быстрое действие, т.е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен см<sup>-1</sup> составляет < 1 с).

### **Источники излучения**

Идеальным источником излучения является монохроматический излучатель высокой интенсивности, непрерывно перестраиваемый в широком интервале длин волн. Подобным источником является лазер. Используются полупроводниковые лазеры, лазеры с переворотом спина и параметрические генераторы.

В качестве альтернативы лазерам, для которых затруднена перестройка спектра генерации, используют источники с непрерывным спектром, приближающимся к спектру излучения абсолютно черного тела. Источником непрерывного ИК излучения обычно служит силитовый стержень – глобар (штифт из карбида кремния) или штифт Нернста (из оксидов редкоземельных элементов). Кривая интенсивности излучения этих источников, нагреваемых током до высоких температур, имеет вид кривой излучения абсолютно черного тела. Так, например, у глобара при температуре около 1300°C максимум интенсивности излучения приходится на область  $\approx 5000$  см<sup>-1</sup>, а в области  $\approx 600$  см<sup>-1</sup> интенсивность падает примерно в 600 раз.

Хорошие источники излучения в длинноволновой ИК области вообще отсутствуют. Основная доля теплового излучения нагретых твердых тел или излучения газового разряда приходится на видимую и ближнюю ИК область спектра, а в длинноволновой части мощность излучения этих источников составляет ничтожную долю общей мощности. Например, дуговая лампа при полной мощности излучения 1 кВт дает здесь мощность всего 0.1 Вт. До низкочастотного предела 200 см<sup>-1</sup> используются обычно указанные выше тепловые источники ИК излучения, но они являются очень слабыми даже в интервале 400-200 см<sup>-1</sup>, где кривая интенсивности имеет далекий от максимума склон. Ниже 200 см<sup>-1</sup> в качестве источника служит обычно ртутная лампа высокого давления. В верхней части ее ра-



бочего диапазона используется в основном тепловое излучение нагретых стенок, а ниже – поток излучения ртутной дуги и плазменная эмиссия.

### **Оптическая система спектрометров**

Оптическая система служит для направления излучения по нужному пути. Использование линз в ИК спектрометрах весьма ограничено ввиду того, что линзы имеют хроматическую aberrацию, и, вследствие этого, преломляющая оптическая система должна постоянно перестраиваться при изменении длины волны. В основном в ИК спектрометрах используются зеркала – параболические и эллипсоидальные. Все материалы, через которые должно проходить ИК излучение, должны хорошо пропускать его в нужном диапазоне длин волн. Типичными материалами, используемыми для изготовления оптических элементов спектрометров, являются галогениды щелочных металлов. Большинство из них мутнеют и разрушаются при действии влаги, в связи с чем приборы необходимо изолировать от действия паров воды.

### **Приемники излучения**

Приемники излучения подразделяются на два типа: фотонные и тепловые. В ИК спектроскопии фотонные приемники используются достаточно редко, причем обычно применяются фотоприемники с внутренним фотоэффектом. Подобные приемники гораздо чувствительнее тепловых, но они эффективны только в сравнительно узкой спектральной области.

При исследовании широкого спектрального диапазона обычно используют тепловые приемники. Чувствительный элемент тепловых приемников реагирует на количество энергии, потраченной на его нагревание излучением, при этом тепловая энергия преобразуется в электрическую с помощью какого-либо физического явления. Обычно в ИК спектрометрах используют следующие основные типы теплоприемников.

*Болометр* – приемник излучения, принцип действия которого основан на зависимости сопротивления материала от его температуры. Поверхность термочувствительного элемента болометра покрывается специальным материалом, сильно поглощающим в ИК диапазоне спектра. Часто в качестве чувствительного элемента используют термистор (сопротивление, изготовленное спеканием нескольких оксидов металлов), обладающий значительно большим, по сравнению с металлами, температурным коэффициентом сопротивления.

*Термоэлементы.* Действие термоэлементов основано на возникновении термо-ЭДС при нагревании спая двух металлов (термопары). Величина термо-ЭДС определяется природой материалов, из которых изготовлены проводники, и разности температур спаев.

*Оптико-акустические приемники (ячейки Голя).* В этих приемниках под действием излучения происходит тепловое расширение газа. Газ помеща-

ется в зачерненной камере с гибкой стенкой, имеющей зеркальное внешнее покрытие. Изменение температуры газа приводит к изменению его давления и, следовательно, к деформации мембраны. Движение отраженного зеркалом светового луча регистрируется фотоэлементом. Этот приемник изготавливается обычно для длинноволновой ИК области.

*Пирозлектрические приемники* используют в своем действии пирозэффект (изменение дипольного момента кристалла при его нагревании). При изменении ориентации диполей кристалла нарушается равновесие поверхностных зарядов и возникает пиро-ЭДС. Отклик пироприемника пропорционален скорости изменения температуры, а не самому изменению, как в случае остальных тепловых приемников, в связи с чем пироприемники регистрируют только импульсные сигналы. В качестве рабочих кристаллов используют, как правило, титанат бария, ниобат лития или турмалин.

### **Монохроматоры**

Монохроматор состоит из входной щели, диспергирующего элемента, выходной щели и системы фокусирующих линз и зеркал. Входная щель вырезает тонкую полоску из пучка излучения, падающего на нее. Диспергирующий элемент растягивает эту полоску в ленту по длинам волн, а выходная щель вырезает из нее узкий пучок, фокусируемый на приемник излучения. В качестве диспергирующего устройства в монохроматорах используются призмы из прозрачных в ИК области материалов с подходящей дисперсией или дифракционные решетки – эшелетты. Поскольку дисперсия материалов является наибольшей у длинноволнового предела их прозрачности и быстро падает с уменьшением длины волны, в средней ИК области используют обычно сменные призмы, изготовленные из монокристаллов LiF, NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub>, а для области 200-400 см<sup>-1</sup> – из CsI.

Дифракционные решетки обычно используются в ближней ИК области, когда необходима высокая разрешающая сила, а также в далекой ИК области из-за отсутствия подходящих материалов для изготовления призм.

### **Подготовка образцов для анализа**

ИК спектроскопия выгодно отличается от многих других физических методов исследования веществ большим разнообразием доступных для изучения объектов и методик подготовки образцов. Методика приготовления образца и конструкция кювет зависит от агрегатного состояния исследуемого вещества. Окошки кювет изготавливаются из монокристаллов солей, как правило – галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

## **Исследование газов**

Газы и пары исследуют в специальных газовых кюветах. Кювета представляет собой стеклянный или металлический цилиндр, к срезам которого присоединяются окошки из материала, прозрачного в ИК области. Ввод и эвакуация газа производятся через специальные трубки. Как правило, сначала кювету откачивают и затем заполняют исследуемым газом. Давление газа подбирается таким образом, чтобы поглощение было оптимальным. Если при комнатной температуре давление слишком мало, то подходящего поглощения добиваются одним из следующих способов или их комбинацией. Во-первых, можно использовать нагревание кюветы. Во-вторых, для увеличения поглощения исследуемого вещества увеличивают общее давление добавлением в кювету инертного и непоглощающего газа ( $N_2$ , Ar и т.п.). Третьим способом является увеличение длины кюветы или использование многоходовых кювет, в которых с помощью системы зеркал обеспечивается многократное прохождение пучка излучения через слой газа.

## **Исследование жидкостей**

Жидкие образцы исследуют или в виде раствора, или в чистом виде в специальных жидкостных кюветах с заданной толщиной слоя (от долей мм до нескольких мкм), или в виде пленки, получаемой при сжимании капель образца между пластинками из прозрачного материала. Кюветы представляют собой две плоскопараллельные пластины из прозрачного в ИК-области материала, разделенные прокладкой из тефлона или металла (свинец или олово). Через металл просверлены небольшие отверстия для заполнения кюветы с помощью шприца. Вся конструкция укрепляется в специальном держателе. Также существуют и разборные кюветы. Имеются также кюветы переменной толщины с микрометрическим винтовым устройством, позволяющим плавно менять толщину слоя.

При съемке спектров растворов растворители подбираются таким образом, чтобы их пропускание в исследуемой области составляло не менее 25%. Часто используемыми растворителями являются  $CCl_4$ ,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_3CN$ ,  $C_6H_6$  и др. Вода является мало удобным для ИК спектроскопии растворителем, во-первых, из-за того, что в ней устойчивы лишь немногие из прозрачных в ИК области материалов, и, во-вторых, из-за очень сильного собственного поглощения. При съемке спектров водных растворов используют кюветы с окошками из негигроскопичных материалов:  $CaF_2$ ,  $AgCl$ , Si, Ge.

## **Исследование твердых веществ**

Твердые вещества исследуют в виде тонких срезов монокристаллов, пленок или поликристаллических порошков. Для уменьшения светорассеяния частицами таких порошков используют их суспензии в какой-либо достаточно

вязкой и прозрачной в ИК области жидкости. Чаще всего используются суспензии в вазелиновом масле. Суспензии готовят растиранием небольшого количества исследуемого вещества с несколькими каплями масла в агатовой ступке. Полученную суспензию наносят тонким слоем на пластину из КВг и прижимают второй такой же пластиной. Следует учитывать, что вазелиновое масло имеет собственные полосы поглощения в области  $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ,  $1460\text{ см}^{-1}$ ,  $1370\text{ см}^{-1}$  и  $720\text{ см}^{-1}$ . При необходимости исследования в указанных областях можно использовать гексахлорбутадиев (кроме  $720\text{ см}^{-1}$ ). Область  $2800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  прозрачна также для перфторуглеводородов.

Альтернативным, и более удобным, способом исследования поликристаллических образцов является их прессование в таблетки с избытком КВг. Для получения таблеток используют специальные пресс-формы (иногда вакуумные) и пресс с давлением порядка нескольких тонн на  $\text{см}^2$ . Недостатком этого метода является то, что некоторые неустойчивые соединения могут разлагаться за счет выделяющегося при прессовании тепла, в ряде случаев возможен ионный обмен с бромидом калия. Также следует учитывать возможность окисления КВг сильными окислителями, входящими в исследуемую пробу.

## 9. Компьютерное моделирование и расчет колебательных спектров

Для расчета колебательного спектра многоатомной молекулы необходимо решить уравнение Шредингера в кулоновском приближении (пренебрегая спин-орбитальными и другими более слабыми взаимодействиями). В декартовой системе координат с учетом указанных приближений уравнение Шредингера имеет вид:

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn})\Psi_{en} = E_{en}\Psi_{en}, \quad (39)$$

$$\text{где } T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \text{ и } T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_{n\alpha}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \right)$$

– операторы кинетической энергии электронов и ядер;  $i$  – индекс электронов, принимающий значения от 1 до  $n$ ;  $\alpha$  – индекс ядер, принимающий значения от 1 до  $N$ ;  $m_e$  и  $m_n$  – массы электронов и ядер. Операторы  $V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$  описывают кулоновские взаимодействия электронов между собой, электронов с ядрами и ядер с ядрами.

Точно решить уравнение (39) нельзя. Поэтому приходится делать ряд допущений, которые лежат в основе адиабатического приближения. Поскольку  $m_n \gg m_e$ , то можно пренебречь оператором  $T_n$  и считать ядра неподвижными. В этом случае энергию взаимодействия ядер между собой можно считать величиной постоянной, и тогда уравнение (39) будет иметь вид:

$$(T_e + V_{ee} + V_{en})\Psi_e = E_e^j \Psi_e, \quad (40)$$

где  $E_e^j = E_e - V_{nn}$ .

Такое уравнение можно приближенно решить методами квантовой механики. В результате решения найдем электронные уровни энергии для равновесных (соответствующих минимальной энергии) положений ядер. Для другой (неравновесной) конфигурации ядер получится другое значение энергии. Варьируя взаимное расположение ядер в достаточно широких пределах для каждого электронного состояния, можно получить так называемую потенциальную поверхность в пространстве ядерных координат. Потенциальная поверхность может быть разной формы: иметь один минимум, несколько минимумов, иметь овражную структуру, совсем не иметь минимумов. Для молекул с жестким каркасом характерны потенциальные поверхности с одним минимумом. Многоминимумные поверхности характерны для молекул, обладающих внутренним вращением.

Для удобства интерпретации уравнение (40) записывают не в декартовых, а в естественных колебательных координатах  $q$ . В естественных колебательных координатах выражение для оператора кинетической энергии имеет вид:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} t_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j}. \quad (41)$$

Дальнейшее упрощение связано с рассмотрением только равновесных колебаний ядер (колебаний с малыми амплитудами вблизи равновесного состояния), для которых можно считать, что элементы  $t_{ij}$  не зависят от  $q$ . Тогда кинетическая  $T_v$  и потенциальная  $V_v$  энергии соответственно равны:

$$T_v = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i t_{i,j}(q) p_j,$$

где  $p_i$  — импульс, сопряженный координате  $q_i$ ,  $t_{ij}$  — элемент матрицы кинематических коэффициентов.

$$V_v = \Delta E_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{i,j} q_i q_j, \quad (42)$$

где  $U_{i,j} = \frac{\partial^2 E_e}{\partial q_i \partial q_j}$  — силовые постоянные.

Такое приближение получило название гармонического приближения. В гармоническом приближении колебательное уравнение Шредингера имеет вид:  $(T_v + V_v)\Psi = E_v\Psi$  и может быть решено точно. Решение осуществляется с помощью перехода к новым обобщенным координатам ядер, которые называются нормальными координатами ( $Q$ ) и являются линейными комбинациями естественных колебательных координат. Связь нормальных и естественных колебательных координат осуществляется с помощью коэффициентов формы нормального колебания. Преимущество перехода к новым координатам за-

ключается в том, что в этих координатах колебательный гамильтониан разбивается на сумму независимых гамильтонианов, каждый из которых описывает движение гармонического осциллятора:

$$H_k = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2.$$

Поэтому в нормальных координатах решение уравнения Шредингера является суммой не взаимодействующих гармонических осцилляторов, причём энергия колебания молекулы складывается из суммы энергий осцилляторов:

$$E_v = \sum_k E_{v,k} = \hbar \sum_k \nu_k (v_k + 1/2), \quad (43)$$

где  $\nu_k = \sqrt{\lambda_k}$  – частота  $k$ -го нормального колебания,  $v_k = 0, 1, 2, \dots$  – колебательное квантовое число.

Для расчёта абсолютных интенсивностей в ИК спектрах часто используется валентно-оптическая теория, которая тесно связана с представлениями классической теории химического строения. Согласно квантовой теории абсолютная интенсивность линии в ИК спектрах связана с квадратом матричного элемента дипольного момента молекулы. Валентно-оптическая теория представляет полный момент молекулы в виде суммы дипольных моментов отдельных связей:

$$\mu = \sum_k e_k \mu_k, \quad (44)$$

где  $e_k$  – единичный направляющий вектор  $k$ -й связи,  $\mu_k$  – дипольный момент  $k$ -й связи.

В процессе колебаний дипольный момент молекулы может измениться как из-за изменения длин связей, так и в силу поворотов в пространстве отдельных связей. Для учёта этих причин нужно знать производные дипольных моментов по естественным колебательным координатам. Совокупность дипольных моментов молекулы и их производных по естественным колебательным координатам называют электрооптическими параметрами молекулы. Окончательно валентно-оптическая теория интенсивностей связывает абсолютную интегральную интенсивность  $k$ -й полосы

с квадратом  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_k$ .

Основной особенностью современной теории колебательных спектров является её полуэмпирический характер. В то время как кинетическая часть гамильтониана в колебательном уравнении Шредингера может быть строго задана на основе структурных исследований молекулы, для нахождения потенциальной части гамильтониана (задания силового поля), молекулы, а также для нахождения электрооптических постоянных требуется решение обратных спектральных задач – механической и электрооптической.

Программа **Spectr**, предназначенная для решения прямой спектральной задачи, и программы **Obraz** и **Proza**, предназначенные для решения обратной механической задачи, были разработаны авторами на основе алгоритмов, описанных в [13]. Кроме того, был создан графический интерфейс **Molvis**, открывающий удобный доступ к результатам работы программы **Spectr**.

## 9.1. Прямая спектральная задача

### 9.1.1. Программа **Spectr**. Формирование молекулярной модели

*Ввод информационной таблицы.* Расчет колебательного спектра начинается с общего описания колебательной модели. Для этого молекула помещается в декартову систему координат. Обычно молекулу ориентируют так, чтобы ось  $Z$  совпадала с осью высшего порядка молекулы. Далее назначается система естественных колебательных координат. Выбор системы естественных колебательных координат может быть произвольным. В качестве естественных колебательных координат обычно вводят координаты растяжения валентных связей, координаты изменения валентных углов на нелинейных участках молекулы, координаты изменения валентных углов на линейных участках молекулы, неплоские координаты для моделирования искажений плоской конфигурации молекулы и координаты изменения двугранных углов. Как известно,  $N$ -атомная нелинейная молекула имеет  $3N - 6$  независимых колебательных степеней свободы. Поскольку для сложных молекул независимыми могут быть лишь линейные комбинации вышеперечисленных типов координат, то обычно вводится иное число естественных колебательных координат. В данной программе необходимо учесть все координаты растяжения валентных связей. Поскольку программа обладает свойством автоматического поиска и учета симметрии молекулы, то симметрия координат изменения углов должна быть не ниже симметрии положения атомов. Для выполнения этого требования приходится вводить избыточную систему неплоских координат. Лишние координаты не приводят в дальнейшем к появлению лишних нормальных колебаний. Если при решении прямой спектральной задачи можно пренебречь некоторыми колебательными степенями свободы, то можно использовать недостаточную систему колебательных координат (например, не учитывать неплоские колебания плоской молекулы или вводить не все координаты изменения валентных углов). После того, как выбрана система колебательных координат, нумеруются атомы, связи, угловые колебательные координаты. Затем в диалоговом режиме вводятся:

- имя файла, в который будут выводиться результаты расчета;
  - число атомов в молекуле (не более 52);
  - число координат растяжения связей (не более 52);
  - число координат изменения валентных углов на нелинейных участках молекулы;
  - число координат изменения валентных углов на линейных участках молекулы;
  - число неплоских координат.
- Любое из последних трех чисел может быть равно нулю.

*Выбор и описание системы направляющих векторов валентных связей.* Для расчета колебательных спектров с помощью ЭВМ необходимо иметь единичные направляющие векторы валентных связей. Их можно задать двумя способами: с помощью декартовых координат всех атомов или с помощью алгоритмов, использующих длины валентных связей, величины валентных и торсионных углов. В программе **Spectr** используются оба подхода. В первом случае в ЭВМ в качестве исходных данных вводят декартовы координаты атомов и так называемую топологическую матрицу, которая для каждой валентной связи содержит номера атомов, находящихся в начале и в конце связи. Этот способ используется в тех случаях, когда известны декартовы координаты атомов. В том случае, когда известны длины связей и валентные углы, для задания единичных направляющих векторов валентных связей используются 4 расчетных способа. В основе этих алгоритмов лежит возможность получить каждый последующий неизвестный вектор из предыдущих известных рассчитанных и трех единичных векторов декартовой системы координат. В программе эти векторы имеют следующие номера:

- единичный направляющий вектор  $X - 101$ ;
- единичный направляющий вектор  $Y - 102$ ;
- единичный направляющий вектор  $Z - 103$ .

**Способ 1.** Неизвестный вектор  $A$  рассчитывается через известные векторы  $B$  и  $C$  и углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . В силу того, что углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  неоднозначно определяют положение вектора  $A$  относительно плоскости  $P$  (вектор  $A$  может находиться как над, так и под плоскостью  $P$ ), программа обладает чувствительностью к порядку, в котором вводятся векторы  $B$  и  $C$ . Вектор  $A$  находится по ту же сторону плоскости, что и векторное произведение  $B \times C$ .



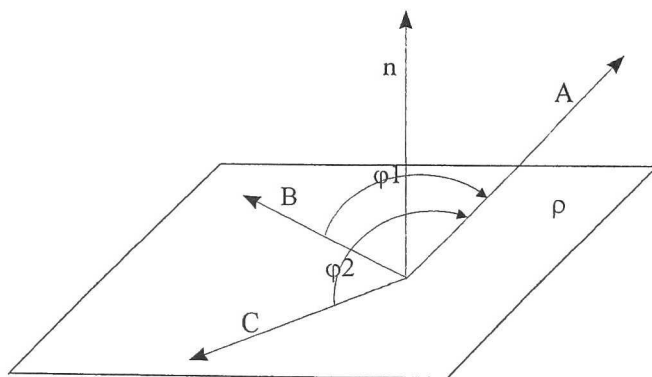


Рис. 16. Первый способ расчета направляющего вектора

В инструкции для первого способа вводятся следующие числа:

- номер рассчитываемого вектора **A**;
- номер способа расчета (1);
- номер известного вектора **B**;
- угол  $\varphi_1$  между векторами **A** и **B**. Угол здесь и далее надо задавать в условном виде ГГММСС с нужным знаком с точностью до секунд. Например, тетраэдрический угол имеет вид +1092816;
- номер известного вектора **C**;
- угол  $\varphi_2$  между векторами **A** и **C**.

**Способ 2.** Рассчитывается нормаль **n** к плоскости **P**, образуемой векторами **B** и **C**. Направление нормали соответствует векторному произведению **B**×**C**.

В инструкции вводятся следующие числа:

- номер рассчитываемого вектора **A**;
- номер способа расчета (2);
- номер известного вектора **B**;
- номер известного вектора **C**.

**Способ 3.** Вектор **A** получается путем поворота вектора **B** вокруг оси, определяемой вектором **C**, на угол  $\varphi$ . Если смотреть на конец вектора **C** и вращать вектор **B** против часовой стрелки, то угол  $\varphi$  должен быть положительным. Для расчета вводятся следующие числа:

- номер рассчитываемого вектора **A**;
- номер способа расчета (3);
- номер известного вектора **B**;
- номер известного вектора **C**;
- угол  $\varphi$  поворота вектора **B** вокруг вектора **C** до совпадения с вектором **A**.

**Способ 4.** Вектор **A** получается путем векторного суммирования до 6 векторов. Для расчета вводятся следующие числа:

- номер рассчитываемого вектора **A**;
- номер способа расчета (4);
- число суммируемых векторов;
- номер первого известного вектора в сумме;
- номер второго известного вектора в сумме и т.д.

При расчете по каждому указанному способу вместо любого известного вектора можно взять противоположный по направлению, указав в инструкции его номер со знаком минус. Для каждой связи должен быть рассчитан направляющий единичный вектор. Нумерация векторов и связей совпадает.

Далее необходимо ввести информацию о длинах связей, массах и обозначениях (символах) атомов. Следует иметь в виду, что длины связей не могут быть короче  $0.5 \text{ \AA}$ , а массы атомов не могут быть меньше 1.088 у.е.м. При вводе необходимо соблюдать правила форматного ввода: если необходимо ввести массу, равную 12 у.е.м., то следует набрать 12.0.

### 9.1.2. Ввод естественных колебательных координат

Все естественные колебательные координаты должны быть предварительно пронумерованы, после чего в порядке нумерации вводятся следующие числа.

Для координаты растяжения связи – два числа:

- номер атома, из которого исходит направляющий вектор данной связи;
- номер атома, к которому направлен направляющий вектор данной связи.

Для координаты изменения валентного угла на нелинейном участке молекулы – два числа:

- номер первой связи валентного угла;
- номер второй связи валентного угла.

Для координаты изменения валентного угла на линейном участке молекулы – три числа:

- номер вектора, перпендикулярного линейному участку;
- номер первой связи данного валентного угла;
- номер второй связи данного валентного угла.

Не имеет значения, какая связь считается первой, и безразлично, как направлен перпендикулярный вектор.

Для неплоской координаты типа выхода связи из плоскости – шесть чисел:

- номер первой связи, лежащей в данной плоскости;
- номер второй связи, лежащей в данной плоскости;
- номер связи, выход которой из плоскости надо описать;
- 700;
- 700;
- 700 (служебные числа).

Выход связи происходит в сторону, которая согласуется с правилом буравчика: если вращать буравчик от первой связи по кратчайшему пути ко второй связи, то он будет ввинчиваться туда, куда отклоняется третья связь. Для автоматического учета симметрии необходимо, чтобы симметрия естественных координат была не ниже симметрии атомов. Из этого следует, что для плоской молекулы нужно предусмотреть выход связи в обе стороны от плоскости молекулы. При невыполнении этого требования программа регистрирует ошибку и прекращает работу.

Для неплоской координаты типа изменения двугранного угла между двумя плоскостями вводят шесть чисел:

- номер первой связи, через которую проходит первая плоскость;
- номер второй связи, через которую проходит первая плоскость (рассматриваемые связи должны иметь общий атом и угол между ними не должен быть равен  $180^\circ$ );
- номер направляющего вектора, вокруг которого вращается первая плоскость;
- номер первой связи, через которую проходит вторая плоскость;
- номер второй связи, через которую проходит вторая плоскость;
- номер направляющего вектора, вокруг которого вращается вторая плоскость.

Правила выбора этих чисел такие же, как и для первой плоскости.

На этом ввод информации, связанной со строением молекулы, заканчивается. Если молекула обладает симметрией, то программа **Spectr** автоматически определит группу симметрии и построит матрицу коэффициентов симметрии, с помощью которой осуществляется переход к координатам симметрии, в которых матрицы потенциальной и кинетической энергии будут иметь блочный вид. Переход к координатам симметрии облегчает интерпретацию результатов, позволяя отнести расчетные частоты к определенным типам симметрии. Следующий этап расчета колебательного спектра связан с вводом силового поля молекулы.

### 9.1.3. Создание силового поля молекулы и расчет нормальных колебаний

*Классификация силовых постоянных.* В соответствии с выражением (42) для силовой постоянной различают диагональные силовые постоянные  $U_{i,i}$  и недиагональные  $U_{i,j}$ . Диагональные силовые постоянные описывают взаимодействие естественной колебательной координаты с самой собой. Они могут быть только положительны и играют основную роль в создании силового поля молекулы. Различают силовые постоянные связей и силовые постоянные углов. Недиagonalные силовые постоянные описывают взаимодействие различных естественных колебательных координат. Существуют постоянные взаимодействия связей между собой, постоянные взаимодействия связей с прилежащими углами, а также постоянные взаимодействия между собой углов, различным образом расположенных друг относительно друга. Под взаимодействием связей, углов и других структурных элементов подразумевается возникновение упругой силы в одном структурном элементе при изменении геометрии другого. При проведении вычислений на ЭВМ связи индексируют одним числом (номер связи), углы – двумя числами (номерами образующих связей), углы между связью и плоскостью – тремя индексами (номером связи и номерами пары связей, через которые проведена плоскость), двугранные углы между плоскостями, проведенными через пары связей, – четырьмя индексами (по номерам связей первой и второй пар).

В соответствии с этим принята следующая система обозначений [14]:

$K_i$  – силовая постоянная  $i$ -й связи;

$K_{i,j}$  – силовая постоянная угла, образованного  $i$ -й и  $j$ - связями;

$H_j^i$  – силовая постоянная взаимодействия  $i$ - и  $j$ - связей;

$A_i^{n,m}$  – силовая постоянная взаимодействия координаты растяжения  $i$ -й связи и изменения валентного угла, образованного  $n$ -й и  $m$ -й связями;

$l_{i,j}^{n,m}$  – силовая постоянная взаимодействия двух угловых координат с индексами  $n, m$  и  $i, j$ ;

$\rho_i^{j,n}$  – силовая постоянная изменения угла между  $i$ -й связью и плоскостью, проведенной через связи  $j$  и  $n$  (координата выхода связи из плоскости);

$\chi_{i,j}^{m,n}$  – силовая постоянная изменения двугранного угла между плоскостями, проведенными через связи  $i, j$  и  $m, n$ ;

${}_n\phi_i^{j,m}$  – силовая постоянная взаимодействия координаты выхода связи  $i$  из плоскости  $j, m$  с координатой растяжения  $n$ -й связи;

${}_p\delta_{i,j}^{m,n}$  – силовая постоянная взаимодействия координаты изменения двугранного угла между плоскостями  $i, j$  и  $m, n$  с координатой  $p$  растяжения связи.

При использовании силовых постоянных, найденных в зарубежной литературе, следует иметь в виду, что в данной программе силовые посто-

янные имеют размерность  $\text{см}^{-2} \cdot 10^6$ , а в зарубежной литературе силовые постоянные могут иметь другую размерность.

Для перевода в размерность  $\text{см}^{-2} \cdot 10^6$  силовую постоянную связь-связь, выраженную в  $\text{mdin}/\text{Å}$ , надо умножить на 1.560088.

Для перевода в размерность  $\text{см}^{-2} \cdot 10^6$  силовую постоянную связь-угол, выраженную в  $\text{mdin}$ , надо умножить на 1.431274.

Для перевода в размерность  $\text{см}^{-2} \cdot 10^6$  силовую постоянную угол-угол, выраженную в  $\text{mdin} \cdot \text{Å}$ , надо умножить на 1.313095.

*Ввод силовых постоянных.* Матрицу силовых постоянных  $U$  можно подготовить и ввести в машину двумя способами. Для того, чтобы воспользоваться первым способом, нужно указать общее число вводимых подряд элементов силового поля, а затем для каждого элемента ввести:

$i$  – номер строки матрицы  $U$ ;

$j$  – номер строки матрицы  $U$ ;

$U_{ij}$  – значение подряд вводимого элемента.

Этот способ используется, если молекула не обладает симметрией или если необходимо в данную клетку матрицы ввести требуемый элемент.

Если молекула обладает симметрией, то предпочтительным является второй способ – способ характерных элементов. Этот способ позволяет задать силовую постоянную  $U_{ij}$  взаимодействия естественных координат с номерами  $i$  и  $j$  (для диагонального элемента  $i=j$ ) и задать программе найти все физически эквивалентные этому взаимодействию. Программа поместит такой характерный элемент  $U_{ij}$  во все клетки матрицы  $U$ , эквивалентные данному взаимодействию. Необходимо, чтобы длины связей, которым требуется приписать разные силовые постоянные, отличались хотя бы на  $0.005 \text{ Å}$ .

После того, как сформирована матрица силовых постоянных, программа рассчитывает частоты и формы нормальных колебаний и выдает запрос на подготовку файла для решения обратной механической задачи. При необходимости соответствующий файл будет автоматически подготовлен и записан на диск.

#### 9.1.4. Расчет интенсивностей в ИК спектре

Для расчета интенсивностей необходимо сформировать совокупность электрооптических параметров молекулы (матрицы  $\mu$  и  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ ). Сначала нужно указать количество группировок вводимых дипольных моментов. Затем для каждой группы дипольных моментов задается номер элемента в строке дипольных моментов, начиная с которого вводится группа чисел и количество вводимых подряд чисел. Затем задают обозначенное количество дипольных моментов молекулы. Нумерация ди-

полных моментов совпадает с нумерацией связей молекулы, а направление дипольного момента определяется порядком, в котором упоминались атомы при задании координаты растяжения связи, и знаком перед дипольным моментом. Далее вводят элементы матрицы  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ . Как и матрицу силового поля, матрицу  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$  можно вводить двумя способами: непосредственно адресуя каждый элемент матрицы (в групповом режиме) и методом характерных элементов. Сначала указывают число характерных элементов матрицы и число групп элементов, вводимых в групповом режиме.

Затем для каждого характерного элемента вводят:

$I$  – номер строки матрицы  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ ;

$j$  – номер столбца матрицы  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ ;

$\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$  – элемент матрицы  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ .

Далее программа сама находит физически эквивалентные клетки матрицы, куда надо поместить элементы, равные  $\frac{\partial \mu_i}{\partial q_j}$ .

Если требуется ввод методом непосредственной адресации, то для каждой группы элементов вводят:

$i$  – номер строки матрицы  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ ;

$j$  – номер столбца матрицы  $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ ;

$k$  – количество вводимых подряд элементов.

После чего вводят  $k$  идущих подряд элементов данной группы.

Следует иметь в виду, что деформационные колебания будут активными в ИК спектре, если дипольные моменты связей, образующих соответствующие углы, будут ненулевыми, а валентные колебания будут активными в ИК спектре, если для соответствующих связей будут не равны нулю. Знаки дипольных моментов и элементов матрицы должны быть согласованы с направлениями единичных направляющих векторов связей.

После ввода электрооптических параметров программа **Spectr** рассчитывает абсолютные интенсивности в инфракрасном спектре исследуемой молекулы.

### 9.1.5. Вывод дополнительной информации

При работе программы **Spectr** на печать выдается минимальный объем информации. При необходимости можно дополнительно распечатать:

- матрицу коэффициентов симметрии;
- симметризованную матрицу кинетической энергии;
- результат диагонализации матриц кинетической и потенциальной энергии;
- матрицу силовых постоянных;
- симметризованную матрицу силовых постоянных;
- форму нормальных колебаний в естественных колебательных координатах;
- форму нормальных колебаний в координатах симметрии;
- смещения атомов из положения равновесия (форму нормальных колебаний в декартовых координатах);
- распределение потенциальной энергии по естественным колебательным координатам.

Дополнительная информация используется при анализе рассчитанных полос поглощения.

## 9.2. Программа Molvis

Для более удобного доступа ко всей информации, полученной в результате работы программы **Spectr**, создана программа **Molvis**. Для работы с программой **Molvis** можно использовать мышь и “горячие клавиши”.

Назначение кнопок на графическом экране (рис. 17) и “горячие клавиши” при работе с программой **Molvis**:

- +, -, ок (+, -, alt + o) – выбор номера вызываемой модели;
- **Exit** (alt + E) – выход из программы;
- **Real** (alt + R) – выбор способа отображения молекулярной модели;
- **Next, Prev** (alt + N, alt + P) – выбор текущего нормального колебания;
- **Anim** (alt + A) – моделирование колебательного процесса для выбранного нормального колебания;
- **Rx+**, **Rx-**, **Ry+**, **Ry-**, **Rz+**, **Rz-** ( $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ,  $\leftarrow$ ,  $\rightarrow$ , alt + U, alt + C) – вращение модели вокруг осей X, Y, Z;
- **Spectr** (alt + R) – отображение ИК спектра;
- **Es+**, **Es-**, **Is+**, **Is-** (alt + J, alt + u, alt + W, alt + v) – выбор верхней и нижней границы отображаемого спектра;
- **Sig+**, **Sig-** (alt + I, alt + S) – выбор полуширины полос отображаемого спектра;





вырождения: невырожденное нормальное колебание обозначается буквой *A*, дважды вырожденное – буквой *E*, трижды вырожденное – буквой *T*.

Для отнесения интересующей полосы ИК спектра нужно построить теоретический ИК спектр. Для этого следует использовать кнопку **Spectr** в окне инструментов *A*. В графическом окне *C* появится рассчитанный ИК спектр поглощения. Используя кнопки **Next**, **Prev**, нужно выбрать интересующую полосу, для которой можно смоделировать колебательный процесс (кнопка **Anim**), который покажет качественную картину колебания. Для количественного описания вкладов отдельных естественных колебательных координат в потенциальную энергию колебания нужно с помощью кнопок **Nat.c+**, **Nat.c-** выбрать соответствующую естественную колебательную координату, после чего в окне *B* можно прочитать вклад этой координаты (в %) в потенциальную энергию данного нормального колебания.

### 9.3. Постановка и решение обратной спектральной задачи

#### 9.3.1. Программа Proza

Обратная спектральная задача связана с полуэмпирическим характером теории колебаний многоатомной молекулы и заключается в определении совокупности силовых постоянных на основании экспериментальных данных о частотах и интенсивностях нормальных колебаний. Основная особенность обратной спектральной задачи заключается в том, что если прямая задача при заданной геометрии молекулы, массах атомов и заданном силовом поле решается всегда однозначно, то обратная задача в общем случае не имеет единственного решения. Из теории обратных задач [15] известно, что для колебательной модели с *n* нормальными координатами возможно *n!* различных решений.

Однако если известно правильное отнесение частот, проблема многозначности обратной спектральной задачи снимается. С другой стороны, правильное отнесение полос при достаточно большом числе нормальных колебаний возможно лишь при известных интенсивностях. Наибольшую уверенность в правильности отнесения полос дает сопоставление экспериментального и теоретически рассчитанного спектров. Причем даже весьма грубое электрооптическое поле для симметричной молекулы позволяет практически безошибочно решить задачу отнесения частот к типам симметрии и к определенным формам колебаний в пределах каждого блока симметрии. Итак, первый этап постановки обратной задачи заключается в правильном отнесении частот экспериментального спектра.

На следующем этапе выбирают экспериментальные и рассчитанные частоты, которые необходимо сблизить в процессе решения обратной

спектральной задачи, и силовые постоянные, которые будут уточняться в процессе сближения частот. Основная проблема на этом этапе заключается в том, что даже используя полный набор экспериментальных частот для данной молекулы, нельзя уточнить все силовые постоянные сразу, поскольку для любой молекулы число силовых постоянных всегда больше, чем число экспериментальных частот. Для увеличения числа экспериментальных частот можно использовать спектральные данные о родственных соединениях, например о членах одного гомологического ряда, т.е. включить в расчет несколько молекул. При этом подразумевается, что аналогичные естественные колебательные координаты в родственных соединениях описываются одинаковыми силовыми постоянными. Однако, даже если в расчет включить несколько молекул, невозможно будет осуществить такую постановку обратной спектральной задачи, в результате которой будут уточнены сразу все силовые постоянные. Кроме того, этот прием, широко используемый при решении обратной спектральной задачи для органических молекул, имеет ограниченное применение для неорганических молекул. В любом случае обратная спектральная задача имеет решение, если число экспериментальных частот меньше числа варьируемых силовых постоянных.

Для того, чтобы выбрать, какие силовые постоянные можно уточнять с помощью имеющихся экспериментальных частот, необходимо проанализировать производные частот по силовым параметрам. Для этого с помощью программы **Proza** следует распечатать производные от тех частот, которые будут сближаться с экспериментальными в процессе решения обратной спектральной задачи, по тем силовым постоянным, которые будут уточняться. Критерием правильности выбора модели силового поля может служить достаточно большая величина детерминанта нормальных уравнений, составленных для решения обратной спектральной задачи. Для запуска программы **Proza** необходимо ввести:

- 1 – число молекул, учитываемых в решении обратной задачи;
- 2 – число тех экспериментальных частот, к которым нужно приблизить расчетные частоты молекул;
- 3 – число варьируемых силовых постоянных;
- 4 – признак наложения ограничения на варьируемые параметры (1/0). Если вводится (0), то на изменения варьируемых параметров накладываются ограничения. Если вводится (1), то параметры варьируются без ограничений;
- 5 – вводятся те экспериментальные частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ), к которым надо приблизить расчетные;
- 6 – вводятся начальные значения варьируемых параметров в порядке нумерации параметров;

7 – если необходимо, то вводятся сначала нижние, а затем верхние пределы варьируемых параметров;

8 – число характерных элементов матрицы  $\partial U/\partial X$ . Если молекула обладает симметрией, машина автоматически найдет физически эквивалентные клетки матрицы и разместит в них те же элементы. В процессе решения обратной спектральной задачи такие элементы будут получать одинаковые приращения;

9 – число групп элементов, вводимых в групповом режиме;

10 – признак печати распределения элементов в матрице  $\partial U/\partial X$ ;

11 – если 8-е число  $\neq 0$ , то вводятся следующие тройки чисел:

а) номер строки матрицы  $\partial U/\partial X$ ;

б) номер столбца матрицы  $\partial U/\partial X$ ;

в) номер варьируемого параметра в данной клетке  $\partial U/\partial X$ .

12 – если 9-е число  $\neq 0$ , то вводятся следующие тройки чисел:

а) номер строки матрицы  $\partial U/\partial X$ ;

б) номер столбца матрицы  $\partial U/\partial X$ ;

в) номер варьируемого параметра в данной клетке  $\partial U/\partial X$ .

Если по каким-то причинам известно, что некоторые из неэквивалентных параметров варьировать не надо, в эти клетки нужно ввести 0 в групповом режиме.

Затем для каждого блока симметрии нужно указать, какую расчетную частоту необходимо приблизить к выбранной экспериментальной частоте:

1 – число уточняемых в данном блоке частот;

2 – признак печати производных  $\partial \lambda/\partial X$  для данного блока (1/0). Если число уточняемых частот в данном блоке  $\neq 0$ , то вводят следующие пары чисел:

а) порядковый номер уточняемой расчетной частоты;

б) порядковый номер той расчетной частоты, к которой надо приблизить расчетную.

Матрица, элементами которой служат номера варьируемых параметров, является математическим представлением модели силового поля.

### 9.3.2. Программа **Obraz**

В ходе решения обратной спектральной задачи программа **Obraz**, используя модель силового поля, составляет и решает систему нормальных уравнений, в которых неизвестными являются поправки к варьируемым параметрам, а коэффициентами – производные  $\partial \lambda/\partial X$ .

$$A |\Delta X| = |\ell|,$$

где  $A$  – матрица размера  $(N \times N)$  с элементами  $a_{i,j} = \partial \lambda_i/\partial X_j$ ;  $\Delta X$  – искомая поправка к параметрам;  $\ell$  – начальные отклонения квадратов частот от экспериментальных значений, рассчитанные в начальном приближении силового поля.

Если в строках матрицы **A** располагаются достаточно большие значения, то детерминант такой матрицы существенно больше нуля, система нормальных уравнений определена и задача имеет устойчивое решение. В противном случае получается особенная матрица нормальных уравнений с детерминантом, близким к нулю ( $D < 10^{-7}$ ), и неустойчивым решением. В этом случае программа **Obraz** дает сигнал о малом значении детерминанта и пытается все-таки получить решение, удваивая элементы диагонали матрицы **A**. Если решение обратной спектральной задачи было получено с особенной матрицей нормальных уравнений, необходимо сравнить полученное решение (набор нормальных колебаний и их формы) с исходным приближением и выяснить, улучшилось ли согласование экспериментальных и расчетных частот. Если решение улучшилось, можно еще раз запустить программу **Obraz**, чтобы получить более точное решение обратной спектральной задачи. Если же параметр  $\ell$  увеличился, следует попытаться улучшить модель силового поля. Для этого нужно вернуться к программе **Proza** и выбрать новую модель силового поля, дающую неособенную систему нормальных уравнений.

В практике решения обратной спектральной задачи редко удается построить модель силового поля, приводящую к неособенной системе нормальных уравнений. В этом случае единственным действенным способом решения некорректных задач является ввод дополнительных условий в форме соотношений, ограничивающих область изменения диапазона варьируемых параметров. Кроме того, для некоторых классов химических соединений установлены зависимости между диагональными и недиагональными постоянными растяжения связей. Необходимо, чтобы в процессе решения обратной спектральной задачи указанные зависимости не нарушались. В этом случае задача оказывается выведенной из класса некорректных и имеет единственное решение. После запуска программы **Obraz** необходимо ввести следующие параметры.

1. Максимальное число итераций.

2. Признак вычисления и печати погрешностей поправок к варьируемым параметрам, который равен нулю, если погрешности нужно вычислять только на последней итерации, и больше нуля, если погрешности нужно вычислять и печатать на каждой итерации.

3. Признак печати результатов расчета, который равен нулю, если результаты расчета нужно распечатать на последней итерации, и равен единице, если результаты расчета необходимо печатать на каждой итерации.

4. Epsilon – минимально допустимая величина изменения суммы квадратов невязок. Если  $\sum_{i=1}^N (\lambda_i - \lambda_i^0)^2$  на данной итерации отличается на

предыдущей итерации меньше, чем на Epsilon, то на этом работа программы завершается.

5. DXMAX – максимально допустимая величина изменения каждого параметра в одной итерации. Таким способом можно управлять скоростью движения параметров в задаче.

6. Par. – параметр процедуры поддержания первоначального отнесения частот в итерациях. Процедура ищет для каждой расчетной частоты, полученной на данной итерации, соответствующую ей частоту на предыдущей итерации среди частот, отличающихся не более чем на Par.  $\text{cm}^{-1}$ .

При первом обращении к программе следует задавать:

- число допустимых итераций – 4;
- признак печати значений погрешностей – 1;
- признак печати результатов расчета – 1;
- Epsilon – 0.0001;
- DXMAX – 0.1;
- Par. – 1000.0

При каждом следующем обращении к программе **Proza** любой из параметров можно изменить, при этом варьируемые параметры получают поправки к тем значениям, которые они приобрели на последней итерации.

#### 9.4. Пример расчета колебательного спектра

В качестве примера рассмотрим расчет колебательного спектра оксалат-иона в составе оксалата калия. Оксалат-ион имеет симметрию  $D_{2h}$ . Длина связи C1–C2 составляет 1.51 Å (рис. 18), длины связей C–O равны 1.24 Å. Углы O–C–O равны  $124^\circ$ , углы O–C–C равны  $118^\circ$ . Вначале нужно сориентировать модель по отношению к декартовым координатам и пронумеровать атомы. Симметричную модель принято ориентировать так, чтобы ось высшего порядка совпадала с осью Z, а для плоской молекулы плоскость молекулы должна совпадать с плоскостью XZ (рис. 18). Затем необходимо назначить естественные колебательные координаты. Программа **Spectr** требует, чтобы в качестве естественных колебательных координат были назначены все координаты растяжения связей. Координаты изменения валентных и двугранных углов, а также неплоские координаты можно назначать выборочно. Обозначаем  $q_1$ – $q_5$  – координаты растяжения связей,  $q_6$ – $q_{10}$  – координаты изменения валентных углов на нелинейных участках молекулы. Для моделирования неплоских колебаний введем координаты выхода связей C–O из плоскости иона. Поскольку симметрия таких координат должна быть не ниже симметрии положения атомов, то для каждой связи C–O необходимо назначить две координаты выхода связи. Например, для связи C<sub>1</sub>–O<sub>2</sub> вводим координаты  $q_{11}$  и  $q_{12}$ .

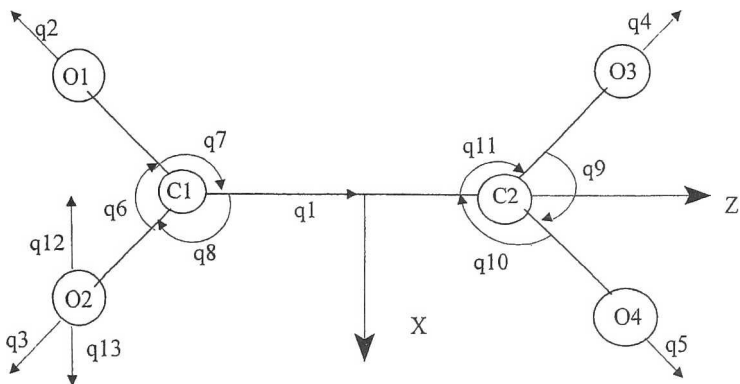


Рис. 18. Естественные колебательные координаты оксалат-иона

Всего получаем:

- колебательных координат растяжения связей – 5;
- колебательных координат изменения валентного угла на нелинейных участках молекулы – 6;
- колебательных координат изменения валентного угла на линейных участках молекулы – 0;
- неплоских колебательных координат – 8.

Далее необходимо подготовить инструкции для расчета направляющих векторов связей. Нумерация векторов связей совпадает с нумерацией колебательных координат растяжения связей. Начнем расчет с вектора связи C1–C2. Поскольку эта связь сориентирована вдоль оси Z, для расчета вектора связи лучше использовать четвертый способ. Для расчета вводятся следующие числа:

- 1 – номер рассчитываемого вектора;
- 4 – номер способа расчета;
- 1 – число суммируемых векторов;
- 103 – номер первого вектора (вектора Z) в векторной сумме.

Векторы остальных связей можно рассчитывать по первому или по третьему способу. Для плоской молекулы предпочтительнее использовать третий способ.

**Для расчета направляющего вектора связи C1–O1 вводим числа:**

- 2 – номер рассчитываемого вектора;
- 3 – номер способа расчета;
- 1 – номер известного вектора;
- 102 – номер второго известного вектора (ось Y), вокруг которого будем вращать вектор 1 до совмещения с вектором 2;

1180000 – угол ( $118^{\circ}00'00''$ ), на который нужно повернуть вектор 1 вокруг оси  $Y$  (вектор 102) до совмещения с вектором 2. Поскольку вектор 1 вращается против часовой стрелки, угол положителен.

**Для связи C1–O2 записываем:**

3 – номер рассчитываемого вектора;

3 – номер способа расчета;

2 – номер известного вектора;

102 – номер вектора оси  $Y$ ;

1240000 – угол ОСО.

Для расчета векторов связей C2–O4 и C2–O5 можно воспользоваться вектором 1, взятым с противоположным знаком.

**Для связи C2–O4 записываем:**

4 – номер рассчитываемого вектора;

3 – способ расчета;

-1 – вектор 1, направленный в противоположную сторону;

102 – номер вектора оси  $Y$ ;

-1180000 – угол C1C2O4 (поскольку вращение вектора -1 производится по часовой стрелке, знак отрицательный).

**Для связи C2–O5 записываем:**

5 – номер рассчитываемого вектора;

3 – номер способа расчета;

4 – номер известного вектора;

-1240000 – угол O4C2O5.

После этого вводим информацию о массах атомов и длинах связей в порядке нумерации атомов и связей. Программа требует наличия десятичной точки при вводе масс атомов и длин связей. Например, при вводе массы атома углерода надо вводить 12. или 12.0.

Затем вводим **инструкции формирования системы естественных колебательных координат.**

Для каждой координаты растяжения связей вводим по два числа.

**1-я координата (связь C1–C2):**

1 (номер атома, из которого исходит связь);

2 (номер атома, к которому направлена связь).

**2-я координата (связь C1–O1):**

1 (номер атома, из которого исходит связь);

3 (номер атома, к которому направлена связь).

**3-я координата (связь C1–O2):**

1 (номер атома, из которого исходит связь);

4 (номер атома, к которому направлена связь).

**4-я координата (связь C2–O3):**

2 (номер атома, из которого исходит связь);

5 (номер атома, к которому направлена связь).

**5-я координата (связь C2–O4):**

2 (номер атома, из которого исходит связь);

6 (номер атома, к которому направлена связь).

Для координаты изменения валентного угла на нелинейном участке молекулы также записываем по два числа.

**6-я координата (угол O1C1O2):**

2 (номер связи C1–O1);

3 (номер связи C1–O2).

**7-я координата (угол C2C1O1):**

1 (номер связи C1–C2);

2 (номер связи C1–O1).

**8-я координата (угол C2C1O2):**

1 (номер связи C1–C2);

3 (номер связи C1–O2).

**9-я координата (угол O3C2O4):**

4 (номер связи C2–O3);

5 (номер связи C2–O4).

**10-я координата (угол C1C2O4):**

1 (номер связи C1–C2);

5 (номер связи C2–O4).

**11-я координата (угол C1C2O3):**

1 (номер связи C1–C2);

4 (номер связи C2–O3).

Для каждой неплоской координаты типа выхода связи из плоскости нужно записать шесть чисел.

**12-я координата (выход связи C1–O2 вверх по отношению к плоскости O1C1O2):**

2 (номер связи C1–O1, лежащей в заданной плоскости);

3 (номер связи C1–O2, лежащей в заданной плоскости);

3 (номер связи C1–O2, выход которой из плоскости надо описать);

700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 3 будет отклоняться вверх по отношению к плоскости O1C1O2.

**13-я координата (выход связи C1–O2 вниз по отношению к плоскости O1C1O2):**

3 (номер связи C1–O1, лежащей в заданной плоскости);

2 (номер связи C1–O2, лежащей в заданной плоскости);

3 (номер связи C1–O2, выход которой из плоскости надо описать);



700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 3 будет отклоняться вниз по отношению к плоскости  $O1C1O2$ .

**14-я координата (выход связи  $C1-O1$  вверх по отношению к плоскости  $O1C1O2$ ):**

2 (номер связи  $C1-O1$ , лежащей в заданной плоскости);

3 (номер связи  $C1-O2$ , лежащей в заданной плоскости);

2 (номер связи  $C1-O1$ , выход которой из плоскости надо описать);

700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 2 будет отклоняться вверх по отношению к плоскости  $O1C1O2$ .

**15-я координата (выход связи  $C1-O1$  вниз по отношению к плоскости  $O1C1O2$ ):**

3 (номер связи  $C1-O1$ , лежащей в заданной плоскости);

2 (номер связи  $C1-O2$ , лежащей в заданной плоскости);

2 (номер связи  $C1-O1$ , выход которой из плоскости надо описать);

700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 3 будет отклоняться вниз по отношению к плоскости  $O1C1O2$ .

**16-я координата (выход связи  $C2-O4$  вверх по отношению к плоскости  $O3C2O4$ ):**

5 (номер связи  $C2-O4$ , лежащей в заданной плоскости);

4 (номер связи  $C2-O5$ , лежащей в заданной плоскости);

5 (номер связи  $C2-O4$ , выход которой из плоскости надо описать);

700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 5 будет отклоняться вниз по отношению к плоскости  $O3C2O4$ .

**17-я координата (выход связи  $C2-O4$  вниз по отношению к плоскости  $O3C2O4$ ):**

4 (номер связи  $C2-O4$ , лежащей в заданной плоскости);

5 (номер связи  $C2-O5$ , лежащей в заданной плоскости);

5 (номер связи  $C2-O4$ , выход которой из плоскости надо описать);

700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 5 будет отклоняться вниз по отношению к плоскости O3C2O4.

**18-я координата (выход связи C2–O5 вверх по отношению к плоскости O3C2O4):**

5 (номер связи C2–O4, лежащей в заданной плоскости);

4 (номер связи C2–O5, лежащей в заданной плоскости);

4 (номер связи C2–O5, выход которой из плоскости надо описать);

700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 4 будет отклоняться вверх по отношению к плоскости O3C2O4.

**19-я координата (выход связи C2–O5 вниз по отношению к плоскости O3C2O4):**

4 (номер связи C2–O4, лежащей в заданной плоскости);

5 (номер связи C2–O5, лежащей в заданной плоскости);

4 (номер связи C2–O5, выход которой из плоскости надо описать);

700;

700;

700 – служебные числа.

При таком порядке описания плоскости связь 4 будет отклоняться вниз по отношению к плоскости O3C2O4.

Затем переходим к описанию силового поля.

Силовое поле молекулы описывается квадратной матрицей с размерностью, равной общему числу естественных колебательных координат. В нашем случае это будет матрица  $19 \times 19$ . Так как матрица силового поля симметрична относительно диагонали, нужно ввести только ее “верхний треугольник”. Программа требует, чтобы диагональные элементы матрицы были положительны. Для ввода модели удобнее использовать метод характерных элементов. В этом случае программа поместит каждый такой характерный элемент во все клетки матрицы, эквивалентные данной клетке.

Из литературных источников примем следующую модель силового поля:

$$K_1 = 8.3, K_2 = 13.0, K_{2,3} = 2.1, K_{1,2} = 1.0, \rho_2^{2,3} = 0.32, H_2^1 = 1.5, H_2^3 = 2.4, H_2^4 = -1.9, A_2^{2,3} = 0.6, A_2^{2,1} = 0.4.$$

Общее число характерных элементов равно 10. Затем для каждого характерного элемента вводим:

– номер строки матрицы  $U$ ;

– номер столбца матрицы  $U$ ;

– значение характерного элемента.

Таким образом, формируем следующее задание для ввода силового поля:

- силовая постоянная 1-й координаты (связи C1–C2)
  - 1 – номер строки элемента  $U_{1,1}$ ;
  - 1 – номер столбца элемента  $U_{1,1}$ ;
  - 8.3 – значение элемента  $U_{1,1}$ ;
- силовая постоянная 2-й координаты (связи C1–O3)
  - 2 – номер строки элемента  $U_{2,2}$ ;
  - 2 – номер столбца элемента  $U_{2,2}$ ;
  - 13.0 – значение элемента  $U_{2,2}$ ;
- силовая постоянная 6-й координаты (угла O1C1O2)
  - 6 – номер строки элемента  $U_{6,6}$ ;
  - 6 – номер столбца элемента  $U_{6,6}$ ;
  - 2.1 – значение элемента  $U_{6,6}$ ;
- силовая постоянная 7-й координаты (угла C2C1O1)
  - 7 – номер строки элемента  $U_{7,7}$ ;
  - 7 – номер столбца элемента  $U_{7,7}$ ;
  - 1.0 – значение элемента  $U_{7,7}$ ;
- силовая постоянная 12-й координаты (выход связи C1–O2 из плоскости O1C1O2)
  - 12 – номер строки элемента  $U_{12,12}$ ;
  - 12 – номер столбца элемента  $U_{12,12}$ ;
  - 0.32 – значение элемента  $U_{12,12}$ ;
- силовая постоянная взаимодействия 1-й и 2-й координат
  - 1 – номер строки элемента  $U_{1,2}$ ;
  - 2 – номер столбца элемента  $U_{1,2}$ ;
  - 1.5 – значение элемента  $U_{1,2}$ ;
- силовая постоянная взаимодействия 2-й и 3-й координат
  - 2 – номер строки элемента  $U_{2,3}$ ;
  - 3 – номер столбца элемента  $U_{2,3}$ ;
  - 2.4 – значение элемента  $U_{2,3}$ ;
- силовая постоянная взаимодействия 2-й и 4-й координат
  - 2 – номер строки элемента  $U_{2,4}$ ;
  - 4 – номер столбца элемента  $U_{2,4}$ ;
  - 1.9 – значение элемента  $U_{2,4}$ ;
- силовая постоянная взаимодействия 6-й и 2-й координат
  - 6 – номер строки элемента  $U_{6,2}$ ;
  - 2 – номер столбца элемента  $U_{6,2}$ ;
  - 0.6 – значение элемента  $U_{6,2}$ ;
- силовая постоянная взаимодействия 7-й и 2-й координат
  - 7 – номер строки элемента  $U_{7,2}$ ;
  - 2 – номер столбца элемента  $U_{7,2}$ ;
  - 0.4 – значение элемента  $U_{7,2}$ ;

На этом формирование силового поля заканчивается и программа рассчитывает частоты нормальных колебаний.

### Формирование электрооптического поля молекулы

Для расчета интенсивностей полос поглощения необходимо ввести информацию о дипольных моментах и о производных дипольных моментов по естественным колебательным координатам. Из литературных данных можно найти сведения об электрооптическом поле иона  $C_2O_4^{2-}$ . Дипольные моменты связей C–O составляют 1.2-1.4 дебай, а производная от дипольного момента такой связи по самой связи составляет 1.6-1.8 дебай/ангстрем.

Вначале вводим дипольные моменты связей. Их нужно ввести в виде одной строки чисел, соответствующих значениям дипольных моментов связей с учетом направления связей. Поскольку направления связей были согласованы с направлением дипольных моментов, то все значения дипольных моментов будут положительными. Это будут числа 0, 1.3, 1.3, 1.3, 1.3. Данные о производных дипольных моментов по связям  $\partial\mu/\partial q$  можно вводить как без учета симметрии (в групповом режиме), так и с учетом симметрии модели (в режиме характерных элементов). В последнем случае число непосредственно вводимых элементов может быть уменьшено: машина сама найдет физически эквивалентные клетки матрицы  $\partial\mu/\partial q$  и поместит в них соответствующие элементы. Для рассматриваемой модели электрооптическое поле может быть сформировано с помощью двух характерных элементов.

1 – номер строки матрицы  $\frac{\partial\mu}{\partial q}$ ;

1 – номер столбца матрицы  $\frac{\partial\mu}{\partial q}$ ;

0 – элемент матрицы  $\frac{\partial\mu}{\partial q}$  (производная от дипольного момента 1-й связи по самой связи);

2 – номер строки матрицы  $\frac{\partial\mu}{\partial q}$ ;

2 – номер столбца матрицы  $\frac{\partial\mu}{\partial q}$ ;

2.6 – элемент матрицы  $\frac{\partial\mu}{\partial q}$  (производная от дипольного момента 2-й связи по самой связи).

После того, как будут рассчитаны интенсивности, можно распечатать дополнительную информацию о форме нормальных колебаний в есте-

ственных колебательных координатах, распределении потенциальной энергии по естественным колебательным координатам и переходить к программе **Molvis** для анализа рассчитанных полос и построения теоретического ИК спектра поглощения.

### 9.5. Задания для самостоятельной работы

**Задание 1.** Используя силовое и электрооптическое поле, рассчитайте колебательный спектр фрагмента, изображенного на рис. 19, интенсивности в ИК спектре, проведите отнесение полос в ИК спектре, обсудите характерность рассчитанных полос и спектральные проявления способа координации.

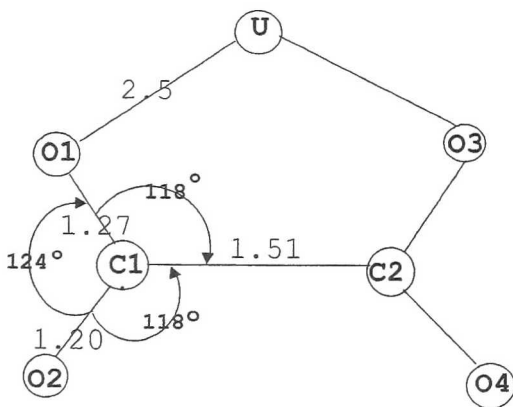


Рис. 19. Геометрические характеристики фрагмента  $U-C_2O_4$

#### Силовое поле модели:

$K(C1-C2) = 8.3$ ,  $K(C1-O2) = 13.0$ ,  $K(C1-O1) = 10.0$ ,  $K(O1C1O2) = 2.1$ ,  
 $K(C2C1O1) = 1.0$ ,  $\rho_2^{2,3} = 0.32$ ,  $K(U-O1) = 0.5$ ,  $H_2^1 = 1.5$ ,  $H_2^3 = 2.4$ ,  $H_2^4 = -1.9$ ,  
 $A_2^{2,3} = 0.6$ ,  $A_2^{2,1} = 0.4$ ,  $K(O1UO3) = 0.2$ .

#### Электрооптическое поле модели:

$\mu(C-C) = 0$ ,  $\mu(C1-O1) = 1.8$  дебай,  $\mu(C1-O2) = 1.5$  дебай,  $\mu(U-O1) = 2.0$  дебай,  
 $\partial\mu/\partial q(C1-O1) = 2.2$  дебай/Å,  $\partial\mu/\partial q(C1-O2) = 2.0$  дебай/Å,  
 $\partial\mu/\partial q(O1-U) = 2.5$  дебай/Å.

**Задание 2.** Используя силовое и электрооптическое поле, рассчитайте колебательный спектр фрагмента, изображенного на рис. 20, интенсивности в ИК спектре, проведите отнесение полос в ИК спектре, обсудите

характеристичность рассчитанных полос и спектральные проявления способа координации.

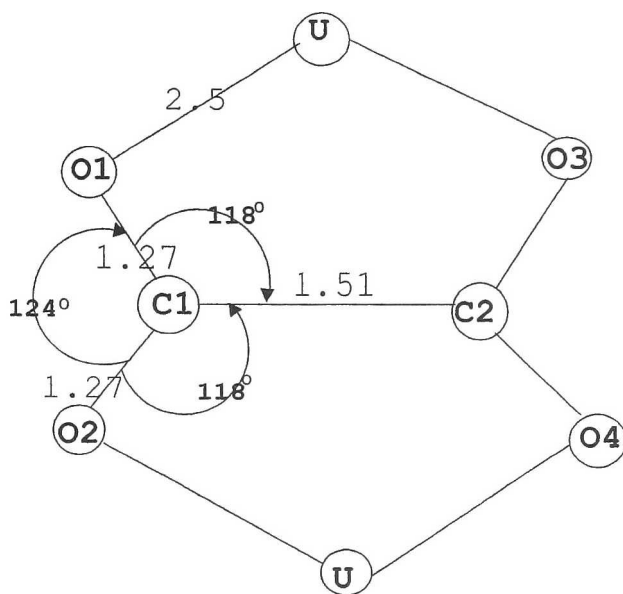


Рис. 20. Геометрические характеристики фрагмента  $U-C_2O_4-U$

#### Силовое поле модели:

$K(C1-C2) = 8.3$ ,  $K(C1-O2) = 11.0$ ,  $K(C1-O1) = 11.0$ ,  $K(O1C1O2) = 2.1$ ,  
 $K(C2C1O1) = 1.0$ ,  $\rho_2^{2,3} = 0.32$ ,  $K(U-O1) = 0.5$ ,  $H_2^1 = 1.5$ ,  $H_2^3 = 2.4$ ,  $H_2^4 = -1.9$ ,  
 $A_2^{2,3} = 0.6$ ,  $A_2^{2,1} = 0.4$ ,  $K(O1UO3) = 0.2$ .

#### Электрооптическое поле модели:

$\mu(C-C) = 0$ ,  $\mu(C1-O1) = 1.8$  дебай,  $\mu(C1-O2) = 1.8$  дебай,  $\mu(U-O1) = 2.0$   
дебай,  $\partial\mu/\partial q(C1-O1) = 2.2$  дебай/Å,  $\partial\mu/\partial q(C1-O2) = 2.2$  дебай/Å,  $\partial\mu/\partial q(O1-U) =$   
 $2.5$  дебай/Å.

**Задание 3.** Используя силовое и электрооптическое поле, рассчитайте колебательный спектр фрагмента, изображенного на рис. 21, интенсивности в ИК спектре, проведите отнесение полос в ИК спектре, обсудите характеристичность рассчитанных полос и спектральные проявления способа координации.

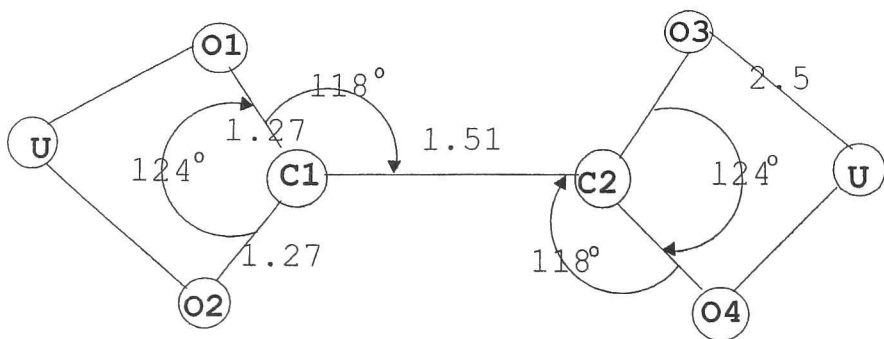


Рис. 21. Геометрические характеристики фрагмента  $U-C_2O_4-U$

**Силовое поле модели:**

$$K(C1-C2) = 8.3, K(C1-O2) = 12.0, K(C1-O1) = 12.0, K(O1C1O2) = 2.1, \\ K(C2C1O1) = 1.0, \rho_2^{2,3} = 0.32, K(U-O1) = 0.5, H_2^1 = 1.5, H_2^3 = 2.4, H_2^4 = -1.9, \\ A_2^{2,3} = 0.6, A_2^{2,1} = 0.4, K(O1UO2) = 0.2.$$

**Электрооптическое поле модели:**

$$\mu(C-C) = 0, \mu(C1-O1) = 1.8 \text{ дебай}, \mu(C1-O2) = 1.8 \text{ дебай}, \mu(U-O1) = \\ 2.0 \text{ дебай}, \partial\mu/\partial q(C1-O1) = 2.2 \text{ дебай/\AA}, \partial\mu/\partial q(C1-O2) = 2.2 \text{ дебай/\AA}, \\ \partial\mu/\partial q(O1-U) = 2.5 \text{ дебай/\AA}.$$

**Задание 4.** Используя силовое и электрооптическое поле, рассчитайте колебательный спектр фрагмента, изображенного на рис. 22, интенсивности в ИК спектре, проведите отнесение полос в ИК спектре, обсудите характерность рассчитанных полос и спектральные проявления способа координации.

**Силовое поле модели:**

$$K(C1-C2) = 8.3, K(C1-O2) = 10.0, K(C2-O3) = 10.0, K(O1C1O2) = 2.1, \\ K(C2C1O1) = 1.0, \rho_2^{2,3} = 0.32, K(U-O1) = 0.5, H_2^1 = 1.5, H_2^3 = 2.4, H_2^4 = -1.9, \\ A_2^{2,3} = 0.6, A_2^{2,1} = 0.4, K(O1UO2) = 0.2.$$

**Электрооптическое поле модели:**

$$\mu(C-C) = 0, \mu(C1-O1) = 1.8 \text{ дебай}, \mu(C2-O3) = 1.5 \text{ дебай}, \mu(U-O1) = \\ 2.0 \text{ дебай}, \partial\mu/\partial q(C1-O1) = 2.2 \text{ дебай/\AA}, \partial\mu/\partial q(C2-O3) = 2.0 \text{ дебай/\AA}, \\ \partial\mu/\partial q(O1-U) = 2.5 \text{ дебай/\AA}.$$

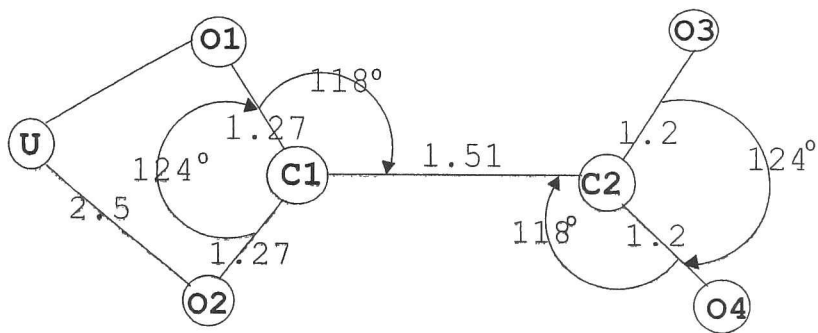


Рис. 22. Геометрические характеристики фрагмента  $U-C_2O_4$



### Библиографический список

1. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: Мир, Научный мир, 2005. 763 с.
2. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
4. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
5. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1977. 87 с.
6. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
7. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 268 с.
8. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. О применимости модифицированных уравнений Бэджера к координационным соединениям уранила. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 6. С. 1529.
9. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Факеева О.А., Оликов И.И. О проявлении неравноплечности ионов уранила в люминесцентных и колебательных спектрах молибдатов и сульфатов уранила. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 12. С. 3321.
10. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н., Солдаткина М.А. ИК спектроскопическое исследование типа координации сульфатогрупп в соединениях уранила. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 7. С. 1750.
11. Сытько В.В., Кабаева Е.Н., Пролесковский Ю.А. Корреляция значений межатомных расстояний уран-кислород и частот валентных колебаний в ионе уранила. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 962.
12. Сытько В.В., Кабаева Е.Н. Особенности корреляции межатомных расстояний уран-кислород и частот валентных колебаний группы  $UO_2^{2+}$  в комплексных соединениях уранила. // Журн. прикладной спектроскопии. 2002. Т. 69. № 4. С. 489.
13. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
14. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука. 1972. 700 с.
15. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука. 1989. 160с.

**Колебательные частоты (см<sup>-1</sup>)  
и правила отбора тетраэдрических ионов MO<sub>4</sub><sup>n-</sup>**

Ион	$\nu_1$ (КР)	$\nu_2$ (КР)	$\nu_3$ (ИК, КР)	$\nu_4$ (ИК, КР)
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	928	459	1119	625
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	983	450	1105	611
SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	833	335	875	432
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	938	420	1017	567
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	819	340	956	527
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	846	349	890	378
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	897	317	837	317
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	931	325	838	325

Таблица 2

**Колебательные частоты (см<sup>-1</sup>)  
и правила отбора пирамидальных ионов XO<sub>3</sub><sup>n-</sup>**

Ион	$\nu_1$ (ИК, КР)	$\nu_2$ (ИК, КР)	$\nu_3$ (ИК, КР)	$\nu_4$ (ИК, КР)
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1010	633	961	496
SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	807	432	737	374
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	3160	1140-1050	3320	1740-1730

Таблица 3

**Колебательные частоты (см<sup>-1</sup>)  
и правила отбора карбоната кальция и нитрата натрия**

Ион	$\nu_1$ (КР)	$\nu_2$ (ИК)	$\nu_3$ (ИК, КР)	$\nu_4$ (ИК, КР)
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	ИК: -	879	1429-1492	706
	КР: 1087	-	1432	714
NaNO <sub>3</sub>	ИК: -	831	1405	692
	КР: 1068	-	1385	726

### Библиографический список

1. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: Мир, Научный мир, 2005. 763 с.
2. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
3. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
4. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
5. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1977. 87 с.
6. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
7. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 268 с.
8. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б. О применимости модифицированных уравнений Бэджера к координационным соединениям уранила. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 6. С. 1529.
9. Серезкин В.Н., Серезкина Л.Б., Факеева О.А., Оликов И.И. О проявлении неравноплечности ионов уранила в люминесцентных и колебательных спектрах молибдатов и сульфатов уранила. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 12. С. 3321.
10. Серезкина Л.Б., Серезкин В.Н., Солдаткина М.А. ИК спектроскопическое исследование типа координации сульфатогрупп в соединениях уранила. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 7. С. 1750.
11. Сытько В.В., Кабаева Е.Н., Пролесковский Ю.А. Корреляция значений межатомных расстояний уран-кислород и частот валентных колебаний в ионе уранила. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 962.
12. Сытько В.В., Кабаева Е.Н. Особенности корреляции межатомных расстояний уран-кислород и частот валентных колебаний группы  $UO_2^{2+}$  в комплексных соединениях уранила. // Журн. прикладной спектроскопии. 2002. Т. 69. № 4. С. 489.
13. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
14. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука. 1972. 700 с.
15. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука. 1989. 160с.

Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ )  
и правила отбора тетраэдрических ионов  $\text{MO}_4^{n-}$

Ион	$\nu_1$ (КР)	$\nu_2$ (КР)	$\nu_3$ (ИК, КР)	$\nu_4$ (ИК, КР)
$\text{ClO}_4^-$	928	459	1119	625
$\text{SO}_4^{2-}$	983	450	1105	611
$\text{SeO}_4^{2-}$	833	335	875	432
$\text{PO}_4^{3-}$	938	420	1017	567
$\text{SiO}_4^{4-}$	819	340	956	527
$\text{CrO}_4^{2-}$	846	349	890	378
$\text{MoO}_4^{2-}$	897	317	837	317
$\text{WO}_4^{2-}$	931	325	838	325

Таблица 2

Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ )  
и правила отбора пирамидальных ионов  $\text{XO}_3^{n-}$

Ион	$\nu_1$ (ИК, КР)	$\nu_2$ (ИК, КР)	$\nu_3$ (ИК, КР)	$\nu_4$ (ИК, КР)
$\text{SO}_3^{2-}$	1010	633	961	496
$\text{SeO}_3^{2-}$	807	432	737	374
$\text{H}_3\text{O}^+$	3160	1140-1050	3320	1740-1730

Таблица 3

Колебательные частоты ( $\text{см}^{-1}$ )  
и правила отбора карбоната кальция и нитрата натрия

Ион	$\nu_1$ (КР)	$\nu_2$ (ИК)	$\nu_3$ (ИК, КР)	$\nu_4$ (ИК, КР)
$\text{CaCO}_3$ (кальцит)	ИК: –	879	1429-1492	706
	КР: 1087	–	1432	714
$\text{NaNO}_3$	ИК: –	831	1405	692
	КР: 1068	–	1385	726

Таблица 4

**Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), правила отбора  
и отнесение полос в колебательных спектрах иона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$**

Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	Отнесение		Активность в ИК и КР спектрах
930 (в тв.) (1010-860)	$\nu_3 (B_2)$	$\nu_{as}$	ИК
850 (в тв.) (900-790)	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_s$	КР
210 (в тв.) (270-140)	$\nu_2 (E)$	$\delta_d$	ИК

Таблица 5

**Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), правила отбора  
и отнесение полос в колебательных спектрах иона  $\text{NCS}^-$**

Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	Отнесение	Активность в ИК и КР спектрах
2050	$\nu (\text{CN})$	ИК, КР
748	$\nu (\text{CS})$	ИК, КР
478 (460-500)	$\delta (\text{NCS})$	ИК, КР

Таблица 6

**Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), правила отбора  
и отнесение полос в колебательных спектрах иона  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$**

Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	Отнесение	Активность в ИК и КР спектрах
1600	$\nu_{as} (\text{COO})$	КР
1600-1655	$\nu_{as} (\text{COO})$	ИК
1446	$\nu_s (\text{COO})$	КР
1320-1390	$\nu_s (\text{COO})$	ИК
473-488	$\delta (\text{COO})$	КР
770-810	$\delta (\text{COO})$	ИК
485-502	$\rho_w (\text{COO})$	ИК, КР

Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и отнесение полос в ИК спектрах иона  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 

Волновые числа, $\text{см}^{-1}$	Отнесение
2989	$\nu$ (CH)
1578	$\nu_{as}$ (COO)
1443-1430	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ )
1414	$\nu_s$ (COO)
1042-1009	$\rho_r$ ( $\text{CH}_3$ )
924	$\nu$ (CC)
646	$\delta$ (OCO)

Таблицы характеров некоторых точечных групп

В столбцах с меткой \* указана симметрия линейных функций и вращения. В столбцах с меткой \*\* указана симметрия квадратичных функций.

Общей особенностью трех точечных групп ( $C_3$ ,  $C_{4h}$  и  $C_{6h}$ ) является наличие взаимно зависимых пар одномерных представлений с компонентами  $e^{2\pi i/n}$  и  $e^{-2\pi i/n}$ . Два комплексно сопряженных друг с другом одномерных представления обычно представляют в действительной форме одним двумерным представлением. В итоге формально возникает нарушение некоторых свойств неприводимых представлений, которые строго выполняются при записи представлений  $E$  в мнимой форме.

$C_s$	$I$	$\sigma(xy)$	*	**
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

$C_i$	$I$	$i$	*	**
$A_g$	1	1	$R_x, R_y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
$A_u$	1	-1	$X, y, z$	-

$C_2$	$I$	$C_2(z)$	*	**
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$x, y, R_x, R_y$	$yz, xz$

$C_3$	$I$	$2C_3$	*	**
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	2	-1	$x, y, R_x, R_y$	$x^2 - y^2, xy, yz, xz$

$D_2$	$I$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	*	**
$A$	1	1	1	1	-	$x^2, y^2, z^2$
$B_1$	1	1	-1	-1	$z, R_z$	$xy$
$B_2$	1	-1	1	-1	$y, R_y$	$xz$
$B_3$	1	-1	-1	1	$x, R_x$	$yz$

$D_3$	$I$	$2C_3(z)$	$3C_2$	*	**
$A_1$	1	1	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$z, R_z$	-
$E$	2	-1	0	$x, y, R_x, R_y$	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$

$C_{2v}$	$I$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	*	**
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$	$I$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	*	**
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	-
$E$	2	-1	0	$x, y, R_x, R_y$	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$

$C_{4v}$	$I$	$2C_4(z)$	$C_4^2 \equiv C_2'$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	*	**
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	-
$B_1$	1	-1	1	1	-1	-	$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$x, y, R_x, R_y$	$xz, yz$

$C_{6v}$	$I$	$2C_6(z)$	$2C_6^2 \equiv 2C_3$	$C_6^3 \equiv C_2''$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	*	**
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	-
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1	-	-
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$x, y, R_x, R_y$	$xz, yz$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0	-	$x^2 - y^2, xy$



$C_{2h}$	$I$	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	$i$	*	**
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$	-
$B_g$	1	-1	-1	1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$B_u$	1	-1	1	-1	$x, y$	-

$C_{4h}$	$I$	$2C_4(z)$	$C_2 \equiv C_2''$	$\sigma_h$	$2S_4$	$S_2 \equiv i$	*	**
$A_g$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_u$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	-
$B_g$	1	-1	1	1	-1	1	-	$x^2 - y^2, xy$
$B_u$	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
$E_g$	2	0	-2	-2	0	2	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$E_u$	2	0	-2	2	0	-2	$x, y$	-

$C_{6h}$	$I$	$2C_6$	$2C_6^2 \equiv 2C_3$	$C_6^3 \equiv C_2''$	$\sigma_h$	$2S_6$	$2S_3$	$S_2 \equiv i$	*	**
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$	-
$B_g$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-	-
$B_u$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	-2	-1	1	2	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	2	1	-1	-2	$x, y$	-
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	2	-1	-1	2	-	$x^2 - y^2, xy$
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	-2	1	1	-2	-	-

$D_{2h}$	$I$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$i$	*	**
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	-	$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-	-
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	$z$	-
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$y$	-
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$x$	-

$D_{3h}$	$I$	$2C_3(z)$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	*	**
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	-	-
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	-
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	-
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$x, y$	$x^2 - y^2, xy$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$R_x, R_y$	$xz, yz$

$D_{4h}$	$I$	$2C_4(z)$	$C_2^2 \equiv C_2''$	$2C_2$	$2C_2'$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	$S_2 \equiv i$	*	**
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	$R_z$	-
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$z$	-
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-	$x^2 - y^2$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-	-
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-	$xy$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
$E_g$	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	2	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$E_u$	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	$x, y$	-

$D_{6h}$	$I$	$2C_6(z)$	$2C_6^2 \equiv 2C_3$	$C_6^3 \equiv C_2''$	$3C_2$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$S_6^3 \equiv S_2 \equiv i$	*	**
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	$R_z$	-
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	$z$	-
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	1	-	-
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	-
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2	$R_x, R_y$	$Xz, yz$
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2	$x, y$	-
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2	-	$x^2 - y^2, xy$
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2	-	-

$D_{2d}$	$I$	$2S_4(z)$	$S_4^2 \equiv C_2''$	$2C_2$	$2\sigma_d$	*	**
$A_1$	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	-
$B_1$	1	-1	1	1	-1	-	$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$x, y, R_x, R_y$	$xz, yz$

$D_{3d}$	$I$	$2S_6(z)$	$2S_6^2 \equiv 2C_3$	$S_6^3 \equiv i$	$3C_2$	$3\sigma_d$	*	**
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-	-
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	-
$A_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	$z$	-
$E_g$	2	-1	-1	2	0	0	$R_x, R_y$	$x^2 - y^2, xy, xz, yz$
$E_u$	2	1	-1	-2	0	0	$x, y$	-

$D_{4d}$	$I$	$2S_8(z)$	$2S_8^2 \equiv 2C_4$	$2S_8^3$	$S_8^4 \equiv C_2''$	$4C_2$	$4\sigma_d$	*	**
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	-
$B_1$	1	-1	1	-1	1	1	-1	-	-
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	$z$	-
$E_1$	2	$(2)^{1/2}$	0	$-(2)^{1/2}$	-2	0	0	$x, y$	-
$E_2$	2	0	-2	0	2	0	0	-	$x^2 - y^2, xy$
$E_3$	2	$-(2)^{1/2}$	0	$(2)^{1/2}$	-2	0	0	$R_x, R_y$	$xz, yz$

$T_d$	$I$	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3S_4^2 \equiv 3C_2$	*	**
$A_1$	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	1	-	-
$E$	2	-1	0	0	2	-	$x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$R_{x^2}, R_{y^2}, R_z$	-
$T_2$	3	0	1	-1	-1	$x, y, z$	$xy, xz, yz$

$O$	$I$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2$	*	**
$A_1$	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	1	-	-
$E$	2	-1	0	0	2	-	$x^2 - y^2, x^2 + y^2 - 2z^2$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$x, y, z, R_{x^2}, R_{y^2}, R_z$	-
$T_2$	3	0	1	-1	-1	-	$xy, xz, yz$

$O_h$	$I$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2$	$S_2 \equiv i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	*	**
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-	-
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-	-
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	-	$x^2 + y^2 - 2z^2, x^2 - y^2$
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	-	-
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$R_{x^2}, R_{y^2}, R_z$	-
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$x, y, z$	-
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	-	$xz, yz, xy$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	-	-

$C_{\text{cov}}$	$I$	$2C_{\infty}^{\varphi}$	$\dots$	$\infty\sigma_y$	*	**
$\Sigma^+$	1	1	$\dots$	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma^-$	1	1	$\dots$	-1	$R_z$	-
$\Pi$	2	$2\cos(\varphi)$	$\dots$	0	$x, y, R_x, R_y$	$xz, yz$
$\Delta$	2	$2\cos(2\varphi)$	$\dots$	0	-	$x^2 - y^2, xy$
$\Phi$	2	$2\cos(3\varphi)$	$\dots$	0	-	-
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	-	-

$D_{\text{cov}}$	$I$	$2C_{\infty}^{\varphi}$	$\dots$	$\sigma_h$	$\infty C_2$	$\infty\sigma_y$	$2S_{\infty}^{\varphi}$	$2S_{\infty}^{2\varphi}$	$\dots$	$i$	*	**
$\Sigma_g^+$	1	1	$\dots$	1	1	1	1	1	$\dots$	1	-	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_u^+$	1	1	$\dots$	-1	-1	1	-1	-1	$\dots$	-1	$z$	-
$\Sigma_g^-$	1	1	$\dots$	1	-1	-1	1	1	$\dots$	1	$R_z$	-
$\Sigma_u^-$	1	1	$\dots$	-1	1	-1	-1	-1	$\dots$	-1	-	-
$\Pi_g$	2	$2\cos(\varphi)$	$\dots$	-2	0	0	$-2\cos(\varphi)$	$-2\cos(2\varphi)$	$\dots$	2	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$\Pi_u$	2	$2\cos(\varphi)$	$\dots$	2	0	0	$2\cos(\varphi)$	$2\cos(2\varphi)$	$\dots$	-2	$x, y$	-
$\Delta_g$	2	$2\cos(2\varphi)$	$\dots$	2	0	0	$2\cos(2\varphi)$	$2\cos(4\varphi)$	$\dots$	2	-	$x^2 - y^2, xy$
$\Delta_u$	2	$2\cos(2\varphi)$	$\dots$	-2	0	0	$-2\cos(2\varphi)$	$-2\cos(4\varphi)$	$\dots$	-2	-	-
$\Phi_g$	2	$2\cos(3\varphi)$	$\dots$	-2	0	0	$-2\cos(3\varphi)$	$-2\cos(4\varphi)$	$\dots$	2	-	-
$\Phi_u$	2	$2\cos(3\varphi)$	$\dots$	2	0	0	$2\cos(3\varphi)$	$2\cos(4\varphi)$	$\dots$	-2	-	-
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	-	-

Таблицы Брестера для расчета числа нормальных колебаний каждого типа симметрии

Точечная группа (полное число атомов)	Тип колебания	Число колебаний*
$C_2$ ( $N = 2m + m_0$ )	$A$	$3m + m_0 - 2$
	$B$	$3m + 2m_0 - 4$
$C_s = C_{1h}$ ( $N = 2m + m_0$ )	$A'$	$3m + 2m_0 - 3$
	$A''$	$3m + m_0 - 3$
$C_i = S_2$ ( $N = 2m + m_0$ )	$A_g$	$3m - 3$
	$A_u$	$3m + 3m_0 - 3$
$C_{2v}$ ( $N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0$ )	$A_1$	$3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1$
	$A_2$	$3m + m_{xz} + m_{yz} - 1$
	$B_1$	$3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2$
	$B_2$	$3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2$
$C_{2h}$ ( $N = 4m + 2m_h + 2m_2 + m_0$ )	$A_g$	$3m + 2m_h + m_2 - 1$
	$A_u$	$3m + m_h + m_2 + m_0 - 1$
	$B_g$	$3m + m_h + 2m_2 - 2$
	$B_u$	$3m + 2m_h + 2m_2 + 2m_0 - 2$
$D_2 \equiv V$ ( $N = 4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0$ )	$A$	$3m + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z}$
	$B_1$	$3m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 2$
	$B_2$	$3m + 2m_{2x} + m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 2$
	$B_3$	$3m + m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 2$
$D_{2h} \equiv V_h$ ( $N = 8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0$ )	$A_g$	$3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z}$
	$A_u$	$3m + m_{xy} + m_{xz} + m_{yz}$
	$B_{1g}$	$3m + 2m_{xy} + m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} - 1$
	$B_{1u}$	$3m + m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1$
	$B_{2g}$	$3m + m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2z} - 1$
	$B_{2u}$	$3m + 2m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1$
	$B_{3g}$	$3m + m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2y} + m_{2z} - 1$
	$B_{3u}$	$3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1$
$C_3$ ( $N = 3m + m_0$ )	$A$	$3m + m_0 - 2$
	$E$	$3m + m_0 - 2$
$D_3$ ( $N = 6m + 3m_2 + 2m_3 + m_0$ )	$A_1$	$3m + m_2 + m_3$
	$A_2$	$3m + 2m_2 + m_3 + m_0 - 2$
	$E$	$6m + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 2$
$C_{3v}$ ( $N = 6m + 3m_v + m_0$ )	$A_1$	$3m + 2m_v + m_0 - 1$
	$A_2$	$3m + m_v - 1$
	$E$	$6m + 3m_v + m_0 - 2$

Точечная группа (полное число атомов)	Тип колебания	Число колебаний*
$C_{4v}$ ( $N = 8m + 4m_v + 4m_d + m_0$ )	$A_1$ $A_2$ $B_1$ $B_2$ $E$	$3m + 2m_v + 2m_d + m_0 - 1$ $3m + m_v + m_d - 1$ $3m + 2m_v + m_d$ $3m + m_v + 2m_d$ $6m + 3m_v + 3m_d + m_0 - 2$
$C_{6v}$ ( $N = 12m + 6m_v + 6m_d + m_0$ )	$A_1$ $A_2$ $B_1$ $B_2$ $E_1$ $E_2$	$3m + 2m_v + 2m_d + m_0 - 1$ $3m + m_v + m_d - 1$ $3m + 2m_v + m_d$ $3m + m_v + 2m_d$ $6m + 3m_v + 3m_d + m_0 - 2$ $6m + 3m_v + 3m_d$
$D_{3h}$ ( $N = 12m + 6m_v + 6m_h + 3m_2 + 2m_3 + m_0$ )	$A_1'$ $A_1''$ $A_2'$ $A_2''$ $E'$ $E''$	$3m + 2m_v + 2m_h + m_2 + m_3$ $3m + m_v + m_h$ $3m + m_v + 2m_h + m_2 - 1$ $3m + 2m_v + m_h + m_2 + m_3 + m_0 - 1$ $6m + 3m_v + 4m_h + 2m_2 + m_3 + m_0 - 1$ $6m + 3m_v + 2m_h + m_2 + m_3 - 1$
$D_{4h}$ ( $N = 16m + 8m_v + 8m_d + 8m_h + 4m_2 + 4m_3 + 2m_4 + m_0$ )	$A_{1g}$ $A_{1u}$ $A_{2g}$ $A_{2u}$ $B_{1g}$ $B_{1u}$ $B_{2g}$ $B_{2u}$ $E_g$ $E_u$	$3m + 2m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_4$ $3m + m_v + m_d + m_h$ $3m + m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 - 1$ $3m + 2m_v + 2m_d + m_h + m_2 + m'_2 + m_4 + m_0 - 1$ $3m + 2m_v + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$ $3m + m_v + 2m_d + m_h + m'_2$ $3m + m_v + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$ $3m + 2m_v + m_d + m_h + m_2$ $6m + 3m_v + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_4 - 1$ $6m + 3m_v + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2 + m_4 + m_0 - 1$
$D_{\infty h}$ ( $N = 2m_{\infty} + m_0$ )	$\Sigma_g^+$ $\Sigma_u^+$ $\Sigma_g^-, \Sigma_u^-$ $\Pi_g$ $\Pi_u$ $\Delta_g, \Delta_u$ $\Phi_g, \Phi_u,$ ...	$m_{\infty}$ $m_{\infty} + m_0 - 1$ 0 $m_{\infty} - 1$ $m_{\infty} + m_0 - 1$ 0 0



Точечная группа (полное число атомов)	Тип колебания	Число колебаний*
$T_d$ $(N = 24m + 12m_d + 6m_2 + 4m_3 + m_0)$	$A_1$	$3m + 2m_d + m_2 + m_3$
	$A_2$	$3m + m_d$
	$E$	$6m + 3m_d + m_2 + m_3$
	$T_1$	$9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 - 1$
	$T_2$	$9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 1$
$O_h$ $(N = 48m + 24m_h + 24m_d + 12m_2 + 8m_3 + 6m_4 + m_0)$	$A_{1g}$	$3m + 2m_h + 2m_d + m_2 + m_3 + m_4$
	$A_{1u}$	$3m + m_h + m_d$
	$A_{2g}$	$3m + 2m_h + m_d + m_2$
	$A_{2u}$	$3m + m_h + 2m_d + m_2 + m_3$
	$E_g$	$6m + 4m_h + 3m_d + 2m_2 + m_3 + m_d$
	$E_u$	$6m + 2m_h + 3m_d + m_2 + m_3$
	$T_{1g}$	$9m + 4m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4 - 1$
	$T_{1u}$	$9m + 5m_h + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + 2m_4 + m_0 - 1$
	$T_{2g}$	$9m + 4m_h + 5m_d + 2m_2 + 2m_3 + m_4$
	$T_{2u}$	$9m + 5m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$

\* $m$  – число наборов из ядер атомов, не лежащих ни на одном из элементов симметрии;  $m_0$  – число наборов из ядер, лежащих на всех элементах симметрии;  $m_2, m_3, m_4 \dots$  – число наборов из ядер, лежащих на оси 2-го, 3-го, 4-го, ... порядка, но ни на одном из других элементов симметрии, которые не совпадают полностью с осью;  $m_2'$  – число наборов из ядер, лежащих на оси 2-го порядка, которая в таблицах характеров обозначается  $C_2'$ ;  $m_v, m_d, m_h$  – числа наборов из ядер, лежащих соответственно на плоскостях  $\sigma_v, \sigma_d$  и  $\sigma_h$ , но ни на одном из других элементов симметрии. Если необходимо, различные  $m_2$  обозначаются как  $m_{2x}, m_{2y}$  и  $m_{2z}$  в соответствии с осями  $C_2^x, C_2^y, C_2^z$ , и аналогично  $m_{xy}, m_{xz}$  и  $m_{yz}$  – в соответствии с  $\sigma^{xy}, \sigma^{xz}$  и  $\sigma^{yz}$ .

Таблицы Фармера для определения числа и типов симметрии нормальных колебаний молекул (молекулярных ионов) и кристаллов

$C_i (\bar{1})$	1 $C_i$	2 $C_1$	$C_2 (2)$	1 $C_2$	2 $C_1$	$C_s (m)$	1 $C_s$	2 $C_1$
все $\alpha$ , $3R$	$A_g 0$	$A 3$	$xx, yy, T_z,$ $zz, xy, R_z$	$A 1z$	$A 3$	$xx, yy, 2T_{xy},$ $zz, xy, R_z$	$A' 2p$	$A 3$
$3T$	$A_u 3$	$A 3$	$yz, xz,$ $2T_{xy}, 2R_{xy}$	$B 2p$	$A 3$	$yz, xz,$ $T_z, 2R_{xy}$	$A'' 1a$	$A 3$

$C_{2h} (2/m)$	1 $C_{2h}$	2 $C_2$	2 $C_s$	2 $C_i$	4 $C_1$
$xx, yy, R_z$ $zz, xy$	$A_g 0$	$A 1z$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A 3$
$yz, zx, 2R_{xy}$	$B_g 0$	$B 2p$	$A'' 1z$	$A_g 0$	$A 3$
$T_z$	$A_u 1z$	$A 1z$	$A'' 1z$	$A_u 3$	$A 3$
$2T_{xy}$	$B_u 2p$	$B 2p$	$A' 2p$	$A_u 3$	$A 3$

$D_2 (222)$	1 $D_2$	2 $C_2^z$	2 $C_2^y$	2 $C_2^x$	4 $C_1$
$xx, yy, zz$	$A 0$	$A 1z$	$A 1y$	$A 1x$	$A 3$
$xy, T_z, R_z$	$B_1 1z$	$A 1z$	$B 2p$	$B 2p$	$A 3$
$zx, T_y, R_y$	$B_2 1y$	$B 2p$	$A 1y$	$B 2p$	$A 3$
$yz, T_x, R_x$	$B_3 1x$	$B 2p$	$B 2p$	$A 1x$	$A 3$

$C_{2v} (mm2)$	1 $C_{2v}$	2 $C_2$	2 $C_s^{zx}$	2 $C_s^{yz}$	4 $C_1$
$xx, yy, zz, T_z$	$A_1 1z$	$A 1z$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A 3$
$xy, R_z$	$A_2 0$	$A 1z$	$A'' 1y$	$A'' 1x$	$A 3$
$zx, T_x, R_y$	$B_1 1x$	$B 2p$	$A' 2p$	$A'' 1x$	$A 3$
$yz, T_y, R_x$	$B_2 1y$	$B 2p$	$A'' 1y$	$A' 2p$	$A 3$

$D_{2h}$ (mmm)	1 $D_{2h}$	2 $D_2$	2 $C_{2v}^z$	2 $C_{2v}^y$	2 $C_{2v}^x$	2 $C_{2h}^z$	2 $C_{2h}^y$	2 $C_{2h}^x$
$xx, yy, zz$	$A_g 0$	$A 0$	$A_1 1z$	$A_1 1y$	$A_1 1x$	$A_g 0$	$A_g 0$	$A_g 0$
$xy, R_z$	$B_{1g} 0$	$B_1 1z$	$A_2 0$	$B_2 1x$	$B_2 1y$	$A_g 0$	$B_g 0$	$B_g 0$
$zx, R_y$	$B_{2g} 0$	$B_2 1y$	$B_1 1x$	$A_2 0$	$B_1 1z$	$B_g 0$	$A_g 0$	$B_g 0$
$yz, R_x$	$B_{3g} 0$	$B_3 1x$	$B_2 1y$	$B_1 1z$	$A_2 0$	$B_g 0$	$B_g 0$	$A_g 0$
	$A_u 0$	$A 0$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_u 1z$	$A_u 1y$	$A_u 1x$
$T_z$	$B_{1u} 1z$	$B_1 1z$	$A_1 1z$	$B_1 1z$	$B_1 1z$	$A_u 1z$	$B_u 2p$	$B_u 2p$
$T_y$	$B_{2u} 1y$	$B_2 1y$	$B_2 1y$	$A_1 1y$	$B_2 1y$	$B_u 2p$	$A_u 1y$	$B_u 2p$
$T_x$	$B_{3u} 1x$	$B_3 1x$	$B_1 1x$	$B_2 1x$	$A_1 1x$	$B_u 2p$	$B_u 2p$	$A_u 1x$

$D_{2h}$ (mmm) продолж.	4 $C_2^z$	4 $C_2^y$	4 $C_2^x$	4 $C_s^{xy}$	4 $C_s^{zx}$	4 $C_s^{yz}$	4 $C_i$	8 $C_1$
$A_g$	$A 1z$	$A 1y$	$A 1x$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A 3$
$B_{1g}$	$A 1z$	$B 2p$	$B 2p$	$A' 2p$	$A'' 1y$	$A'' 1x$	$A_g 0$	$A 3$
$B_{2g}$	$B 2p$	$A 1y$	$B 2p$	$A'' 1z$	$A' 2p$	$A'' 1x$	$A_g 0$	$A 3$
$B_{3g}$	$B 2p$	$B 2p$	$A 1x$	$A'' 1z$	$A'' 1y$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A 3$
$A_u$	$A 1z$	$A 1y$	$A 1x$	$A'' 1z$	$A'' 1y$	$A'' 1x$	$A_u 3$	$A 3$
$B_{1u}$	$A 1z$	$B 2p$	$B 2p$	$A'' 1z$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A_u 3$	$A 3$
$B_{2u}$	$B 2p$	$A 1y$	$B 2p$	$A' 2p$	$A'' 1y$	$A' 2p$	$A_u 3$	$A 3$
$B_{3u}$	$B 2p$	$B 2p$	$A 1x$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A'' 1x$	$A_u 3$	$A 3$

$C_4 (4)$	1 $C_4$	2 $C_2$	4 $C_1$
$xx + yy, zz, T_z, R_z$	$A 1z$	$A 1z$	$A 3$
$xx - yy, xy$	$B 0$	$A 1z$	$A 3$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E 1p$	$B 2p$	$A 3$

$S_4 (4)$	1 $S_4$	2 $C_2$	4 $C_1$
$xx + yy, zz, R_z$	$A 0$	$A 1z$	$A 3$
$xx - yy, xy, T_z$	$B 1z$	$A 1z$	$A 3$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E 1p$	$B 2p$	$A 3$

$C_{4h} (4/m)$	1 $C_{4h}$	2 $C_4$	2 $S_4$	2 $C_{2h}$	4 $C_2$	4 $C_s$	4 $C_i$	8 $C_1$
$xx + yy, zz, R_z$	$A_g 0$	$A 1z$	$A 0$	$A_g 0$	$A 1z$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A 3$
$xx - yy, xy$	$B_g 0$	$B 0$	$B 1z$	$A_g 0$	$A 1z$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A 3$
$yz, zx, R_{xy}$	$E_g 0$	$E 1p$	$E 1p$	$B_g 0$	$B 2p$	$A'' 1z$	$A_g 0$	$A 3$
$T_z$	$A_u 1z$	$A 1z$	$B 1z$	$A_u 1z$	$A 1z$	$A'' 1z$	$A_u 3$	$A 3$
	$B_u 0$	$B 0$	$A 0$	$A_u 1z$	$A 1z$	$A'' 1z$	$A_u 3$	$A 3$
$T_{xy}$	$E_u 1p$	$E 1p$	$E 1p$	$B_u 2p$	$B 2p$	$A' 2p$	$A_u 3$	$A 3$

$D_4$ (422)	1 $D_4$	2 $C_4$	2 $D_2'$	2 $D_2''$	4 $C_2^z$	4 $C_2'$	4 $C_2''$	8 $C_1$
$xx + yy, zz$	$A_1 0$	$A_1 z$	$A 0$	$A 0$	$A_1 z$	$A_1 a$	$A_1 a$	$A_3$
$T_z, R_z$	$A_2 1z$	$A_1 z$	$B_1 1z$	$B_1 1z$	$A_1 z$	$B_2 p$	$B_2 p$	$A_3$
$xx - yy$	$B_1 0$	$B 0$	$A 0$	$B_1 1z$	$A_1 z$	$A_1 a$	$B_2 p$	$A_3$
$xy$	$B_2 0$	$B 0$	$B_1 1z$	$A 0$	$A_1 z$	$B_2 p$	$A_1 a$	$A_3$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E 1p$	$2E 2p$	$B_2 B_3 2p$	$B_2 B_3 2p$	$2B 4p$	$AB 3$	$AB 3$	$2A 6$

$C_{4v}$ (4mm)	1 $C_{4v}$	2 $C_4$	2 $C_{2v}^v$	2 $C_{2v}^d$	4 $C_2^z$	4 $C_s^v$	4 $C_s^d$	8 $C_1$
$xx + yy, zz, T_z$	$A_1 1z$	$A_1 z$	$A_1 1z$	$A_1 1z$	$A_1 z$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A_3$
$R_z$	$A_2 0$	$A_1 z$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_1 z$	$A'' 1a$	$A'' 1a$	$A_3$
$xx - yy$	$B_1 0$	$B 0$	$A_1 1z$	$A_2 0$	$A_1 z$	$A' 2p$	$A'' 1a$	$A_3$
$xy$	$B_2 0$	$B 0$	$A_2 0$	$A_1 1z$	$A_1 z$	$A'' 1a$	$A' 2p$	$A_3$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E 1p$	$2E 2p$	$B_1 B_2 2p$	$B_1 B_2 2p$	$2B 4p$	$A' A'' 3$	$A' A'' 3$	$2A 6$

$D_{2d}$ (42m)	1 $D_{2d}$	2 $S_4$	2 $D_2$	2 $C_{2v}$	4 $C_2^z$	4 $C_2'$	4 $C_s$	8 $C_1$
$xx + yy, zz$	$A_1 0$	$A 0$	$A 0$	$A_1 1z$	$A_1 z$	$A_1 a$	$A' 2p$	$A_3$
$R_z$	$A_2 0$	$A 0$	$B_1 1z$	$A_2 0$	$A_1 z$	$B_2 p$	$A'' 1a$	$A_3$
$xx - yy$	$B_1 0$	$B 1z$	$A 0$	$A_2 0$	$A_1 z$	$A_1 a$	$A'' 1a$	$A_3$
$xy, T_z$	$B_2 1z$	$B 1z$	$B_1 1z$	$A_1 1z$	$A_1 z$	$B_2 p$	$A' 2p$	$A_3$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E 1p$	$2E 2p$	$B_2 B_3 2p$	$B_1 B_2 2p$	$2B 4p$	$AB 3$	$A' A'' 3$	$2A 6$

$D_{4h}$ (4mmm)*	1 $D_{4h}$	2 $D_4$	2 $D_{2d}'$	2 $D_{2d}''$	2 $C_{4v}$	2 $C_{4h}$	2 $D_{2h}'$
$xx + yy, zz$	$A_{1g} 0$	$A_1 0$	$A_1 0$	$A_1 0$	$A_1 1z$	$A_g 0$	$A_g 0$
$R_z$	$A_{2g} 0$	$A_2 1z$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_g 0$	$B_{1g} 0$
$xx - yy$	$B_{1g} 0$	$B_1 0$	$B_1 0$	$B_2 1z$	$B_1 0$	$B_g 0$	$A_g 0$
$xy$	$B_{2g} 0$	$B_2 0$	$B_2 1z$	$B_1 0$	$B_2 0$	$B_g 0$	$B_{1g} 0$
$yz, zx, R_{xy}$	$E_g 0$	$E 1p$	$E 1p$	$E 1p$	$E 1p$	$2E_g 0$	$B_{2g} B_{3g} 0$
	$A_{1u} 0$	$A_1 0$	$B_1 0$	$B_1 0$	$A_2 0$	$A_u 1z$	$A_u 0$
$T_z$	$A_{2u} 1z$	$A_2 1z$	$B_2 1z$	$B_2 1z$	$A_1 1z$	$A_u 1z$	$B_{1u} 1z$
	$B_{1u} 0$	$B_1 0$	$A_1 0$	$A_2 0$	$B_2 0$	$B_u 0$	$A_u 0$
	$B_{2u} 0$	$B_2 0$	$A_2 0$	$A_1 0$	$B_1 0$	$B_u 0$	$B_{1u} 1z$
$T_{xy}$	$E_u 1p$	$E 1p$	$E 1p$	$E 1p$	$E 1p$	$2E_u 2p$	$B_{2u} B_{3u} 2p$

$D_{4h}$ продолж.	4 $C_{2h}^z$	4 $C_{2h}'$	4 $C_{2h}''$	8 $C_s^h$	8 $C_s^v$	8 $C_s^d$	8 $C_i$
$A_{1g}$	$A_g 0$	$A_g 0$	$A_g 0$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A_g 0$
$A_{2g}$	$A_g 0$	$B_g 0$	$B_g 0$	$A' 2p$	$A'' 1a$	$A'' 1a$	$A_g 0$
$B_{1g}$	$A_g 0$	$A_g 0$	$B_g 0$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A'' 1a$	$A_g 0$
$B_{2g}$	$A_g 0$	$B_g 0$	$A_g 0$	$A' 2p$	$A'' 1a$	$A' 2p$	$A_g 0$
$E_g$	$2B_g 0$	$A_g B_g 0$	$A_g B_g 0$	$2A'' 2z$	$A'A'' 3$	$A'A'' 3$	$2A_g 0$
$A_{1u}$	$A_u 1z$	$A_u 1a$	$A_u 1a$	$A'' 1z$	$A'' 1a$	$A'' 1a$	$A_u 3$
$A_{2u}$	$A_u 1z$	$B_u 2p$	$B_u 2p$	$A'' 1z$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A_u 3$
$B_{1u}$	$A_u 1z$	$A_u 1a$	$B_u 2p$	$A'' 1z$	$A'' 1a$	$A' 2p$	$A_u 3$
$B_{2u}$	$A_u 1z$	$B_u 2p$	$A_u 1a$	$A'' 1z$	$A' 2p$	$A'' 1a$	$A_u 3$
$E_u$	$2B_{2u} 4p$	$A_u B_u 3$	$A_u B_u 3$	$2A' 4p$	$A'A'' 3$	$A'A'' 3$	$2A_u 6$

$D_{4h}$ продолж.	2 $D_{2h}''$	4 $S_4$	4 $C_{2v}^v$	4 $C_{2v}^d$	4 $C_{2v}'$	4 $C_{2v}''$
$A_{1g}$	$A_g 0$	$A 0$	$A_1 1z$	$A_1 1z$	$A_1 1a$	$A_1 1a$
$A_{2g}$	$B_{1g} 0$	$A 0$	$A_2 0$	$A_2 0$	$B_2 1v'$	$B_2 1d'$
$B_{1g}$	$B_{1g} 0$	$B 1z$	$A_1 1z$	$A_2 0$	$A_1 1a$	$B_2 1d'$
$B_{2g}$	$A_g 0$	$B 1z$	$A_2 0$	$A_1 1z$	$B_2 1v'$	$A_1 1a$
$E_g$	$B_{2g} B_{3g} 0$	$2E 2p$	$B_1 B_2 2p$	$B_1 B_2 2p$	$A_2 B_1 1z$	$A_2 B_1 1z$
$A_{1u}$	$A_u 0$	$B 1z$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_2 0$
$A_{2u}$	$B_{1u} 1z$	$B 1z$	$A_1 1z$	$A_1 1z$	$B_1 1z$	$B_1 1z$
$B_{1u}$	$B_{1u} 1z$	$A 0$	$A_2 0$	$A_1 1z$	$A_2 0$	$B_1 1z$
$B_{2u}$	$A_u 0$	$A 0$	$A_1 1z$	$A_2 0$	$B_1 1z$	$A_2 0$
$E_u$	$B_{2u} B_{3u} 2p$	$2E 2p$	$B_1 B_2 2p$	$B_1 B_2 2p$	$A_1 B_2 2h$	$A_1 B_2 2h$

\*Для сайтов  $C_4$ ,  $D_2'$ ,  $D_2''$ ,  $C_2$ ,  $C_2'$ ,  $C_2''$  и  $C_i$  следует воспользоваться корреляционной таблицей для группы  $D_4$  и подставить результат в колонку « $D_4$ » настоящей таблицы. Кратность перечисленных сайтов удвоить по сравнению с указанными в таблице  $D_4$ .

$C_3(3)$	1 $C_3$	3 $C_1$
$xx + yy, T_z, R_z$	$A_1 z$	$A_3$
$xx - yy, xy, yz, zx,$ $T_{xy}, R_{xy}$	$E_1 p$	$A_3$

$C_{3i}(\bar{3})$	1 $C_{3i}$	2 $C_3$	3 $C_i$	6 $C_1$
$xx + yy, zz, R_z$	$A_g 0$	$A_1 z$	$A_g 0$	$A_3$
$xx - yy, xy, yz,$ $zx, R_{xy}$	$E_g 0$	$E_1 p$	$A_g 0$	$A_3$
$T_z$	$A_u 1z$	$A_1 z$	$A_u 3$	$A_3$
$T_{xy}$	$E_u 1p$	$E_1 p$	$A_u 3$	$A_3$

$D_3(32)$	1 $D_3$	2 $C_3$	3 $C_2$	6 $C_1$
$xx + yy, zz$	$A_1 0$	$A_1 z$	$A_1 a$	$A_3$
$T_z, R_z$	$A_2 1z$	$A_1 z$	$B_2 p$	$A_3$
$xx - yy, xy, yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E_1 p$	$2E_2 p$	$AB_3$	$2A_6$

$C_{3v}(3m)$	1 $C_{3v}$	2 $C_3$	3 $C_s$	6 $C_1$
$xx + yy, zz, T_z$	$A_1 1z$	$A_1 z$	$A' 2p$	$A_3$
$R_z$	$A_2 0$	$A_1 z$	$A'' 1a$	$A_3$
$xx - yy, xy, yz, T_{xy}, R_{xy}$	$E_1 p$	$2E_2 p$	$A'A'' 3$	$2A_6$

$D_{3d}(3m)$	1 $D_{3d}$	2 $D_3$	2 $C_{3v}$	2 $S_6$	4 $C_3$	3 $C_{2h}$	6 $C_2$	6 $C_s$	6 $C_i$	12 $C_1$
$xx+yy, zz$	$A_{1g} 0$	$A_1 0$	$A_1 1z$	$A_g 0$	$A_1 1z$	$A_g 0$	$A_1 a$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A_3$
$R_z$	$A_{2g} 0$	$A_2 1z$	$A_2 0$	$A_g 0$	$A_1 z$	$B_g 0$	$B_2 p$	$A'' 1a$	$A_g 0$	$A_3$
$xx-yy, xy,$ $yz, zx, R_{xy}$	$E_g 0$	$E_1 p$	$E_1 p$	$2E_g 0$	$2E_2 p$	$A_g B_g 0$	$AB_3$	$A'A'3$	$2A_g 0$	$2A_6$
	$A_{1u} 0$	$A_1 0$	$A_2 0$	$A_u 1z$	$A_1 z$	$A_u 1a$	$A_1 a$	$A'' 1a$	$A_u 3$	$A_3$
$T_z$	$A_{2u} 1z$	$A_2 1z$	$A_1 1z$	$A_u 1z$	$A_1 z$	$B_u 2p$	$B_2 p$	$A' 2p$	$A_u 3$	$A_3$
$T_{xy}$	$E_u 1p$	$E_1 p$	$E_1 p$	$2E_u 2p$	$2E_2 p$	$A_u B_u 3$	$AB_3$	$A'A''3$	$2A_u 6$	$2A_6$

$D_{3h} (6m2)$	1 $D_{3h}$	2 $C_{3h}$	2 $D_3$	2 $C_{3v}$	3 $C_{2v}$
$xx + yy, zz$	$A_1' 0$	$A' 0$	$A_1 0$	$A_1 1z$	$A_1 1a$
$R_z$	$A_2' 0$	$A' 0$	$A_2 1z$	$A_2 0$	$B_2 1v$
$xx - yy, xy, T_{xy}$	$E' 1p$	$2E' 2p$	$E 1p$	$E 1p$	$A_1 B_2 2h$
	$A_1'' 0$	$A'' 1z$	$A_1 0$	$A_2 0$	$A_2 0$
$T_z$	$A_2'' 1z$	$A'' 1z$	$A_2 1z$	$A_1 1z$	$B_1 1z$
$yz, zx, R_{xy}$	$E'' 0$	$2E'' 0$	$E 1p$	$E 1p$	$A_2 B_1 1z$

$D_{3h}$ продолж.	4 $C_3$	6 $C_2$	6 $C_3^h$	6 $C_3^v$	12 $C_1$
$A_1'$	$A 1z$	$A 1a$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A 3$
$A_2'$	$A 1z$	$B 2p$	$A' 2p$	$A'' 1a$	$A 3$
$E'$	$2E 2p$	$AB 3$	$2A' 4p$	$A'A'' 3$	$2A 6$
$A_1''$	$A 1z$	$A 1a$	$A'' 1z$	$A'' 1a$	$A 3$
$A_2''$	$A 1z$	$B 2p$	$A'' 1z$	$A' 2p$	$A 3$
$E''$	$2E 2p$	$AB 3$	$2A'' 2z$	$A'A'' 3$	$2A 6$

$C_{3h} (\bar{6})$	1 $C_{3h}$	2 $C_3$	3 $C_s$	6 $C_1$
$xx + yy, zz, R_z$	$A' 0$	$A 1z$	$A' 2p$	$A 3$
$xx - yy, xy, T_{xy}$	$E' 1p$	$E 1p$	$A' 2p$	$A 3$
$T_z$	$A'' 1z$	$A 1z$	$A'' 1z$	$A 3$
$yz, zx, R_{xy}$	$E'' 0$	$E 1p$	$A'' 1z$	$A 3$

$C_6 (6)$	1 $C_6$	2 $C_3$	3 $C_2$	6 $C_1$
$xx + yy, T_z, R_z$	$A 1z$	$A 1z$	$A 1z$	$A 3$
	$B 0$	$A 1z$	$B 2p$	$A 3$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E_1 1p$	$E 1p$	$B 2p$	$A 3$
$xx - yy, xy$	$E_2 0$	$E 1p$	$A 1z$	$A 3$

$C_{6h} (6/m)$	1 $C_{6h}$	2 $C_6$	2 $C_{3h}$	2 $S_6$	3 $C_{2h}$
$xx + yy, zz, R_z$	$A_g 0$	$A 1z$	$A' 0$	$A_g 0$	$A_g 0$
	$B_g 0$	$B 0$	$A'' 1z$	$A_g 0$	$B_g 0$
$yz, zx, R_{xy}$	$E_{1g} 0$	$E_1 1p$	$E'' 0$	$E_g 0$	$B_g 0$
$xx - yy, xy$	$E_{2g} 0$	$E_2 0$	$E' 1p$	$E_g 0$	$A_g 0$
$T_z$	$A_u 1z$	$A 1z$	$A'' 1z$	$A_u 1z$	$A_u 1z$
	$B_u 0$	$B 0$	$A' 0$	$A_u 1z$	$B_u 2p$
$T_{xy}$	$E_{1u} 1p$	$E_1 1p$	$E' 1p$	$E_u 1p$	$B_u 2p$
	$E_{2u} 0$	$E_2 0$	$E'' 0$	$E_u 1p$	$A_u 1z$

$C_{6h}$ продолж.	4 $C_3$	6 $C_2$	6 $C_s$	6 $C_i$	12 $C_1$
$A_g$	$A 1z$	$A 1z$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A 3$
$B_g$	$A 1z$	$B 2p$	$A'' 1z$	$A_g 0$	$A 3$
$E_{1g}$	$E 1p$	$B 2p$	$A'' 1z$	$A_g 0$	$A 3$
$E_{2g}$	$E 1p$	$A 1z$	$A' 2p$	$A_g 0$	$A 3$
$A_u$	$A 1z$	$A 1z$	$A'' 1z$	$A_u 3$	$A 3$
$B_u$	$A 1z$	$B 2p$	$A' 2p$	$A_u 3$	$A 3$
$E_{1u}$	$E 1p$	$B 2p$	$A' 2p$	$A_u 3$	$A 3$
$E_{2u}$	$E 1p$	$A 1z$	$A'' 1z$	$A_u 3$	$A 3$

$D_{6h}$ $(6/mmm)^*$	1 $D_{6h}$	2 $D_6$	2 $D_{3h}'$	2 $D_{3h}''$	2 $C_{6v}$	2 $C_{6h}$
$xx + yy, zz$	$A_{1g} 0$	$A_1 0$	$A_1' 0$	$A_1' 0$	$A_1 1z$	$A_g 0$
$R_z$	$A_{2g} 0$	$A_2 1z$	$A_2' 0$	$A_2' 0$	$A_2 0$	$A_g 0$
	$B_{1g} 0$	$B_1 0$	$A_1'' 0$	$A_2'' 1z$	$B_2 0$	$B_g 0$
	$B_{2g} 0$	$B_2 0$	$A_2'' 1z$	$A_1'' 0$	$B_1 0$	$B_g 0$
$yz, zx, R_{xy}$	$E_{1g} 0$	$E_1 1p$	$E'' 0$	$E'' 0$	$E_1 1p$	$2E_{1g} 0$
$xx - yy, xy$	$E_{2g} 0$	$E_2 0$	$E' 1p$	$E' 1p$	$E_2 0$	$2E_{2g} 0$
	$A_{1u} 0$	$A_1 0$	$A_1'' 0$	$A_1'' 0$	$A_2 0$	$A_u 1z$
$T_z$	$A_{2u} 1z$	$A_2 1z$	$A_2'' 1z$	$A_2'' 1z$	$A_1 1z$	$A_u 1z$
	$B_{1u} 0$	$B_1 0$	$A_1' 0$	$A_2' 0$	$B_1 0$	$B_u 0$
	$B_{2u} 0$	$B_2 0$	$A_2' 0$	$A_1' 0$	$B_2 0$	$B_u 0$
$T_{xy}$	$E_{1u} 1p$	$E_1 1p$	$E' 1p$	$E' 1p$	$E_1 1p$	$2E_{1u} 2p$
	$E_{2u} 0$	$E_2 0$	$E'' 0$	$E'' 0$	$E_2 0$	$2E_{2u} 0$



$D_{6h}$ продолж.	2 $D_{3d}''$	2 $D_{3d}'$	3 $D_{2h}$	4 $C_{3h}$	4 $S_6$	6 $C_{2v}'$
$A_{1g}$	$A_{1g} 0$	$A_{1g} 0$	$A_g 0$	$A' 0$	$A_g 0$	$A_1 1a$
$A_{2g}$	$A_{2g} 0$	$A_{2g} 0$	$B_{1g} 0$	$A' 0$	$A_g 0$	$B_2 1v'$
$B_{1g}$	$A_{2g} 0$	$A_{1g} 0$	$B_{2g} 0$	$A'' 1z$	$A_g 0$	$A_2 0$
$B_{2g}$	$A_{1g} 0$	$A_{2g} 0$	$B_{3g} 0$	$A'' 1z$	$A_g 0$	$B_1 1z$
$E_{1g}$	$E_g 0$	$E_g 0$	$B_{2g}B_{3g} 0$	$2E'' 0$	$2E_g 0$	$A_2B_1 1z$
$E_{2g}$	$E_g 0$	$E_g 0$	$A_gB_{1g} 0$	$2E' 2p$	$2E_g 0$	$A_1B_2 2h$
$A_{1u}$	$A_{1u} 0$	$A_{1u} 0$	$A_u 0$	$A'' 1z$	$A_u 1z$	$A_2 0$
$A_{2u}$	$A_{2u} 1z$	$A_{2u} 1z$	$B_{1u} 1z$	$A'' 1z$	$A_u 1z$	$B_1 1z$
$B_{1u}$	$A_{2u} 1z$	$A_{1u} 0$	$B_{2u} 1'$	$A' 0$	$A_u 1z$	$A_1 1a$
$B_{2u}$	$A_{1u} 0$	$A_{2u} 1z$	$B_{3u} 1''$	$A' 0$	$A_u 1z$	$B_2 1v'$
$E_{1u}$	$E_u 1p$	$E_u 1p$	$B_{2u}B_{3u} 2p$	$2E' 2p$	$2E_u 2p$	$A_1B_2 2h$
$E_{2u}$	$E_u 1p$	$E_u 1p$	$A_uB_{1u} 1z$	$2E'' 0$	$2E_u 2p$	$A_2B_1 1z$

$D_{6h}$ продолж.	6 $C_{2v}''$	6 $C_{2h}^z$	6 $C_{2h}^1$	6 $C_{2h}''$	12 $C_s^h$	12 $C_i$
$A_{1g}$	$A_1 1a$	$A_g 0$	$A_g 0$	$A_g 0$	$A' 2p$	$A_g 0$
$A_{2g}$	$B_2 1d'$	$A_g 0$	$B_g 0$	$B_g 0$	$A' 2p$	$A_g 0$
$B_{1g}$	$B_1 1z$	$B_g 0$	$A_g 0$	$B_g 0$	$A'' 1z$	$A_g 0$
$B_{2g}$	$A_2 0$	$B_g 0$	$B_g 0$	$A_g 0$	$A'' 1z$	$A_g 0$
$E_{1g}$	$A_2B_1 1z$	$2B_g 0$	$A_gB_g 0$	$A_gB_g 0$	$2A'' 2z$	$2A_g 0$
$E_{2g}$	$A_1B_2 2h$	$2A_g 0$	$A_gB_g 0$	$A_gB_g 0$	$2A' 4p$	$2A_g 0$
$A_{1u}$	$A_2 0$	$A_u 1z$	$A_u 1a$	$A_u 1a$	$A'' 1z$	$A_u 3$
$A_{2u}$	$B_1 1z$	$A_u 1z$	$B_u 2p$	$B_u 2p$	$A'' 1z$	$A_u 3$
$B_{1u}$	$B_2 1d'$	$B_u 2p$	$A_u 1a$	$B_u 2p$	$A' 2p$	$A_u 3$
$B_{2u}$	$A_1 1a$	$B_u 2p$	$B_u 2p$	$A_u 1a$	$A' 2p$	$A_u 3$
$E_{1u}$	$A_1B_2 2h$	$2B_u 4p$	$A_uB_u 3$	$A_uB_u 3$	$2A' 4p$	$2A_u 6$
$E_{2u}$	$A_2B_1 1z$	$2A_u 2z$	$A_uB_u 3$	$A_uB_u 3$	$2A'' 2z$	$2A_u 6$

\* Для сайтов с симметрией  $C_6, D_3', D_3'', D_2, C_3, C_2^z, C_2', C_2''$  и  $C_1$  следует воспользоваться корреляционной таблицей для группы  $D_6$  и подставить результат в колонку « $D_6$ » настоящей таблицы. Для сайтов  $C_{3v}^v, C_{3v}^d, C_{2v}^z, C_s^v$  и  $C_s^d$  следует провести аналогичную процедуру с помощью корреляционной таблицы  $C_{6v}$ , подставляя результаты в колонку « $C_{6v}$ » настоящей таблицы. Кратность всех перечисленных сайтов следует удвоить по сравнению с указанными соответственно в таблицах  $D_6$  и  $C_{6v}$ .

$C_{6v} (6mm)$	1 $C_{6v}$	2 $C_6$	2 $C_{3v}^v$	2 $C_{3v}^d$	3 $C_{2v}$
$xx + yy, zz, T_z$	$A_1 1z$	$A 1z$	$A_1 1z$	$A_1 1z$	$A_1 1z$
$R_z$	$A_2 0$	$A 1z$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_2 0$
	$B_1 0$	$B 0$	$A_1 1z$	$A_2 0$	$B_1 1d'$
	$B_2 0$	$B 0$	$A_2 0$	$A_1 1z$	$B_2 1v'$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E_1 1p$	$2E_1 2p$	$E 1p$	$E 1p$	$B_1 B_2 2p$
$xx - yy, xy$	$E_2 0$	$2E_2 0$	$E 1p$	$E 1p$	$A_1 A_2 1z$

$C_{6v}$ продолж.	4 $C_3$	6 $C_2^z$	6 $C_s^v$	6 $C_s^d$	12 $C_1$
$A_1$	$A 1z$	$A 1z$	$A' 2p$	$A' 2p$	$A 3$
$A_2$	$A 1z$	$A 1z$	$A'' 1a$	$A'' 1a$	$A 3$
$B_1$	$A 1z$	$B 2p$	$A' 2p$	$A'' 1a$	$A 3$
$B_2$	$A 1z$	$B 2p$	$A'' 1a$	$A' 2p$	$A 3$
$E_1$	$2E 2p$	$2B 4p$	$A'A'' 3$	$A'A'' 3$	$2A 6$
$E_2$	$2E 2p$	$2A 2z$	$A'A'' 3$	$A'A'' 3$	$2A 6$

$D_6 (622)$	1 $D_6$	2 $C_6$	2 $D_3'$	2 $D_3''$	3 $D_2$
$xx + yy, zz$	$A_1 0$	$A 1z$	$A_1 0$	$A_1 0$	$A 0$
$T_z, R_z$	$A_2 1z$	$A 1z$	$A_2 1z$	$A_2 1z$	$B_1 1z$
	$B_1 0$	$B 0$	$A_1 0$	$A_2 1z$	$B_2 1'$
	$B_2 0$	$B 0$	$A_2 1z$	$A_1 0$	$B_3 1''$
$yz, zx, T_{xy}, R_{xy}$	$E_1 1p$	$2E_1 2p$	$E 1p$	$E 1p$	$B_2 B_3 2p$
$xx - yy, xy$	$E_2 0$	$2E_2 0$	$E 1p$	$E 1p$	$AB_1 1z$

$D_6$ продолж.	4 $C_3$	6 $C_2^z$	6 $C_2'$	6 $C_2''$	12 $C_1$
$A_1$	$A 1z$	$A 1z$	$A 1'$	$A 1''$	$A 3$
$A_2$	$A 1z$	$A 1z$	$B 2p$	$B 2p$	$A 3$
$B_1$	$A 1z$	$B 2p$	$A 1'$	$B 2p$	$A 3$
$B_2$	$A 1z$	$B 2p$	$B 2p$	$A 1''$	$A 3$
$E_1$	$2E 2p$	$2B 4p$	$AB 3$	$AB 3$	$2A 6$
$E_2$	$2E 2p$	$2A 2z$	$AB 3$	$AB 3$	$2A 6$

$T(23)$	1 $T$	3 $D_2$	4 $C_3$	6 $C_2$	12 $C_1$
$xx + yy + zz$	$A_0$	$A_0$	$A_1a$	$A_1a$	$A_3$
$xx + yy - 2zz,$ $xx - yy$	$E_0$	$A_0$	$E_1p$	$A_1a$	$A_3$
$xy, yz, zx, T, R$	$T_1$	$B_1B_2B_3 3$	$A_2E_3$	$A_2B_5$	$3A_9$

$T_h(m3)^*$	1 $T_h$	2 $T$	3 $D_{2h}$	4 $S_6$
$xx + yy + zz$	$A_g 0$	$A_0$	$A_g 0$	$A_g 0$
$xx - yy,$ $xx + yy - 2zz$	$E_g 0$	$E_0$	$A_g 0$	$E_g 0$
$xy, yz, zx, R$	$T_g 0$	$T_1$	$B_{1g}B_{2g}B_{3g} 0$	$A_g 2E_g 0$
	$A_u 0$	$A_0$	$A_u 0$	$A_u 1a$
	$E_u 0$	$E_0$	$A_u 0$	$E_u 1p$
$T$	$T_u 1$	$T_1$	$B_{1u}B_{2u}B_{3u} 3$	$A_u 2E_u 3$

$T_h$ продолж.	6 $C_{2v}$	6 $C_{2h}$	12 $C_s$	12 $C_i$
$A_g$	$A_1 1a$	$A_g 0$	$A' 2p$	$A_g 0$
$E_g$	$A_1 1a$	$A_g 0$	$A' 2p$	$A_g 0$
$F_g$	$A_2B_1B_2 2p$	$A_g 2B_g 0$	$A' 2A'' 4$	$3A_g 0$
$A_u$	$A_2 0$	$A_u 1a$	$A'' 1a$	$A_u 3$
$E_u$	$A_2 0$	$A_u 1a$	$A'' 1a$	$A_u 3$
$T_u$	$A_1B_1B_2 3$	$A_u 2B_u 5$	$2A'A'' 5$	$3A_u 9$

\* Для сайтов с симметрией  $D_2$ ,  $C_3$ ,  $C_2$  и  $C_1$  следует воспользоваться корреляционной таблицей для группы  $T$  и подставить результат в колонку « $T$ » настоящей таблицы. Кратность перечисленных сайтов следует удвоить по сравнению с указанными в таблице  $T$ .

$T_d(\bar{4}3m)$	1 $T_d$	2 $T$	3 $D_{2d}$	4 $C_{3v}$	6 $S_4$	6 $D_2$
$xx + yy + zz$	$A_1 0$	$A_0$	$A_1 0$	$A_1 1a$	$A_0$	$A_0$
	$A_2 0$	$A_0$	$B_1 0$	$A_2 0$	$B_1 1a$	$A_0$
$xx + yy - 2zz,$ $xx - yy$	$E_0$	$2E_0$	$A_1B_1 0$	$E_1 p$	$AB 1a$	$2A_0$
$R$	$T_1 0$	$T_1$	$A_2E_1 p$	$A_2E_1 p$	$A_2E_2 p$	$B_1B_2B_3 3$
$xy, yz, zx, T$	$T_2 1$	$T_1$	$B_2E_2$	$A_1E_2$	$B_2E_3$	$B_1B_2B_3 3$

$T_d$ продолж.	6 $C_{2v}^d$	8 $C_3$	12 $C_2$	12 $C_s^d$	24 $C_1$
$A_1$	$A_1 1a$	$A 1a$	$A 1a$	$A' 2p$	$A 3$
$A_2$	$A_2 0$	$A 1a$	$A 1a$	$A'' 1a$	$A 3$
$E$	$A_1 A_2 1a$	$2E 2p$	$2A 2a$	$A'A'' 3$	$2A 6$
$T_1$	$A_2 B_1 B_2 2p$	$A2E 3$	$A2B 5$	$A'2A'' 4$	$3A 9$
$T_2$	$A_1 B_1 B_2 3$	$A2E 3$	$A2B 5$	$2A'A'' 5$	$3A 9$

$O(432)$	1 $O$	2 $T$	3 $D_4$	4 $D_3$	6 $C_4$	6 $D_2$
$xx + yy + zz$	$A_1 0$	$A 0$	$A_1 0$	$A_1 0$	$A 1a$	$A 0$
	$A_2 0$	$A 0$	$B_1 0$	$A_2 1a$	$B 0$	$A 0$
$xx + yy - 2zz,$ $xx - yy$	$E 0$	$2E 0$	$A_1 B_1 0$	$E 1p$	$AB 1a$	$2A 0$
$T, R$	$T_1 1$	$T 1$	$A_2 E 2$	$A_2 E 2$	$A2E 3$	$B_1 B_2 B_3 3$
$xy, yz, zx$	$T_2 0$	$T 1$	$B_2 E 1p$	$A_1 E 1p$	$B2E 2p$	$B_1 B_2 B_3 3$

$O$ продолж.	6 $D_2'$	8 $C_3$	12 $C_2$	12 $C_2'$	24 $C_1$
$A_1$	$A 0$	$A 1a$	$A 1a$	$A 1a$	$A 3$
$A_2$	$B_1 1a$	$A 1a$	$A 1a$	$B 2p$	$A 3$
$E$	$AB_1 1a$	$2E 2p$	$2A 2a$	$AB 3$	$2A 6$
$T_1$	$B_1 B_2 B_3 3$	$A2E 3$	$A2B 5$	$A2B 5$	$3A 9$
$T_2$	$AB_2 B_3 2p$	$A2E 3$	$A2B 5$	$2AB 4$	$3A 9$

$O_h(m3m)^*$	1 $O_h$	2 $O$	2 $T_d$	2 $T_h$	3 $D_{4h}$
$xx + yy + zz$	$A_{1g} 0$	$A_1 0$	$A_1 0$	$A_g 0$	$A_{1g} 0$
	$A_{2g} 0$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A_g 0$	$B_{1g} 0$
$xx + yy - 2zz,$ $xx - yy$	$E_g 0$	$E 0$	$E 0$	$2E_g 0$	$A_{1g} B_{1g} 0$
$R$	$T_{1g} 0$	$T_1 1$	$T_1 0$	$T_g 0$	$A_{2g} E_g 0$
$xy, yz, zx$	$T_{2g} 0$	$T_2 0$	$T_2 1$	$T_g 0$	$B_{2g} E_g 0$
	$A_{1u} 0$	$A_1 0$	$A_2 0$	$A_u 0$	$A_{1u} 0$
	$A_{2u} 0$	$A_2 0$	$A_1 0$	$A_u 0$	$B_{1u} 0$
	$E_u 0$	$E 0$	$E 0$	$2E_u 0$	$A_{1u} B_{1u} 0$
$T$	$T_{1u} 1$	$T_1 1$	$T_2 1$	$T_u 1$	$A_{2u} E_u 2$
	$T_{2u} 0$	$T_2 0$	$T_1 0$	$T_u 1$	$B_{2u} E_u 1p$

$O_h$ продолж.	4 $D_{3d}$	6 $C_{4h}$	6 $D_{2d}'$	6 $D_{2h}$	6 $D_{2h}'$
$A_{1g}$	$A_{1g} 0$	$A_g 0$	$A_1 0$	$A_g 0$	$A_g 0$
$A_{2g}$	$A_{2g} 0$	$B_g 0$	$B_2 1a$	$A_g 0$	$B_{1g} 0$
$E_g$	$E_g 0$	$A_g B_g 0$	$A_1 B_2 1a$	$2A_g 0$	$A_g B_{1g} 0$
$T_{1g}$	$A_{2g} E_g 0$	$A_g 2E_g 0$	$A_2 E 1p$	$B_{1g} B_{2g} B_{3g} 0$	$B_{1g} B_{2g} B_{3g} 0$
$T_{2g}$	$A_{1g} E_g 0$	$B_g 2E_g 0$	$B_1 E 1p$	$B_{1g} B_{2g} B_{3g} 0$	$B_{1g} B_{2g} B_{3g} 0$
$A_{1u}$	$A_{1u} 0$	$A_u 1a$	$B_1 0$	$A_u 0$	$A_u 0$
$A_{2u}$	$A_{2u} 1a$	$B_u 0$	$A_2 0$	$A_u 0$	$B_{1u} 1a$
$E_u$	$E_u 1p$	$A_u B_u 1a$	$A_2 B_1 0$	$2A_u 0$	$A_u B_{1u} 1a$
$T_{1u}$	$A_{2u} E_u 2$	$A_u 2E_u 3$	$B_2 E 2$	$B_{1u} B_{2u} B_{3u} 3$	$B_{1u} B_{2u} B_{3u} 3$
$T_{2u}$	$A_{1u} E_u 1p$	$B_u 2E_u 2p$	$A_1 E 1p$	$B_{1u} B_{2u} B_{3u} 3$	$A_u B_{2u} B_{3u} 2p$

$O_h$ продолж.	6 $C_{4v}$	8 $S_6$	12 $C_{2v}^h$	12 $C_{2v}'$	24 $C_s^h$
$A_{1g}$	$A_1 1a$	$A_g 0$	$A_1 1a$	$A_1 1a$	$A' 2p$
$A_{2g}$	$B_1 0$	$A_g 0$	$A_1 1a$	$B_2 1d'$	$A' 2p$
$E_g$	$A_1 B_1 1a$	$2E_g 0$	$2A_1 1a$	$A_1 B_2 2h$	$2A' 4p$
$T_{1g}$	$A_2 E 1p$	$A_g 2E_g 0$	$A_2 B_1 B_2 2p$	$A_2 B_1 B_2 2p$	$A' 2A'' 4$
$T_{2g}$	$B_2 E 1p$	$A_g 2E_g 0$	$A_2 B_1 B_2 2p$	$A_1 B_2 B_1 2d$	$A' 2A'' 4$
$A_{1u}$	$A_2 0$	$A_u 1a$	$A_2 0$	$A_2 0$	$A'' 1a$
$A_{2u}$	$B_2 0$	$A_u 1a$	$A_2 0$	$B_1 1h'$	$A'' 1a$
$E_u$	$A_2 B_2 0$	$2E_u 2p$	$2A_2 0$	$A_2 B_1 1h'$	$2A'' 2a$
$T_{1u}$	$A_1 E 2$	$A_u 2E_u 3$	$A_1 B_1 B_2 3$	$A_1 B_1 B_2 3$	$2A' A'' 5$
$T_{2u}$	$B_1 E 1p$	$A_u 2E_u 3$	$A_1 B_1 B_2 3$	$A_1 A_2 B_2 2h$	$2A' A'' 5$

\* Для сайтов с симметрией  $T$ ,  $D_4$ ,  $D_3$ ,  $C_4$ ,  $D_2$ ,  $D_2'$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ ,  $C_2'$  и  $C_1$  следует воспользоваться корреляционной таблицей для группы  $O$  и подставить результат в колонку « $O$ » настоящей таблицы. Для сайтов  $D_{2d}$ ,  $C_{3v}$ ,  $S_4$ ,  $C_{2v}^d$  и  $C_s^d$  следует провести аналогичную процедуру с помощью корреляционной таблицы  $T_d$ , подставляя результаты в колонку « $T_d$ » настоящей таблицы. Кратности всех перечисленных сайтов следует удвоить по сравнению с указанными соответственно в таблицах  $O$  и  $T_d$ .

Распределение частных положений в кристаллографических  
пространственных группах

- $C_i$   $C_i$ :  $1a-h$ .
- $C_2$   $C_2$ :  $1a-d$ ;  $3ab$ .
- $C_s$   $C_s$ :  $1ab$ ;  $3a$ .
- $C_{2h}$   $C_{2h}$ :  $1a-h$ ;  $3a-d$ .  
 $C_2$ :  $1i-l$ ;  $3gh$ ;  $4ef$ ;  $6e$ .  
 $C_s$ :  $1mn$ ;  $2e$ ;  $3i$ .  
 $C_i$ :  $2a-d$ ;  $3ef$ ;  $4a-d$ ;  $5a-d$ ;  $6a-d$ .
- $D_2$   $D_2$ :  $1a-h$ ;  $6a-d$ ;  $7a-d$ ;  $8a-d$ .  
 $C_2^z$ :  $1q-t$ ;  $3ab$ ;  $6ijk$ ;  $7hg$ ;  $8ij$ ;  $9c$ .  
 $C_2^y$ :  $1m-p$ ;  $2cd$ ;  $5b$ ;  $6gh$ ;  $7fi$ ;  $8gh$ ;  $9b$ .  
 $C_2^x$ :  $1i-l$ ;  $2ab$ ;  $5a$ ;  $6ef$ ;  $7ej$ ;  $8ef$ ;  $9a$ .
- $C_{2v}$   $C_{2v}$ :  $1a-d$ ;  $11ab$ ;  $14ab$ ;  $18a$ ;  $20ab$ .  
 $C_2$ :  $3a-d$ ;  $4ab$ ;  $6ab$ ;  $8ab$ ;  $10ab$ ;  $11c$ ;  $13a-c$ ;  $15ab$ ;  $16a$ ;  $17a$ ;  $18b$ ;  $19a$ ;  $21ab$ ;  $22a$ .  
 $C_s^{zx}$ :  $1ef$ ;  $11d$ ;  $14c$ ;  $15c$ ;  $18d$ ;  $20c$ .  
 $C_s^{yz}$ :  $1gh$ ;  $2ab$ ;  $4c$ ;  $7a$ ;  $11e$ ;  $12a$ ;  $14de$ ;  $16b$ ;  $18c$ ;  $20d$ ;  $22b$ .
- $D_{2h}$   $D_{2h}$ :  $1a-h$ ;  $19a-d$ ;  $23ab$ ;  $25a-d$ .  
 $D_2$ :  $2a-d$ ;  $3e-h$ ;  $4a-d$ ;  $20ab$ ;  $21ab$ ;  $22ab$ ;  $23f$ ;  $24ab$ ;  $26ab$ .  
 $C_{2v}^z$ :  $1q-t$ ;  $5ef$ ;  $13ab$ ;  $19k$ ;  $21g$ ;  $23i$ ;  $25ij$ ;  $28e$ .  
 $C_{2v}^y$ :  $1m-p$ ;  $17c$ ;  $19ij$ ;  $23h$ ;  $25gh$ .  
 $C_{2v}^x$ :  $1i-l$ ;  $19gh$ ;  $23g$ ;  $25ef$ .  
 $C_{2h}^z$ :  $3a-d$ ;  $9a-d$ ;  $12a-d$ ;  $19ef$ ;  $20c-f$ ;  $23e$ ;  $26cd$ .  
 $C_{2h}^y$ :  $5a-d$ ;  $21ef$ ;  $23d$ ;  $28cd$ .  
 $C_{2h}^x$ :  $7a-d$ ;  $17ab$ ;  $18ab$ ;  $21cd$ ;  $23c$ ;  $28ab$ .  
 $C_2^z$ :  $2kl$ ;  $3m-p$ ;  $4kl$ ;  $6c$ ;  $8de$ ;  $9ef$ ;  $10cd$ ;  $12ef$ ;  $19m$ ;  $20ijk$ ;  $21l$ ;  $22gh$ ;  $23j$ ;  $24g$ ;  $26hi$ ;  $27e$ .  
 $C_2^y$ :  $2ij$ ;  $3kl$ ;  $4ij$ ;  $5gh$ ;  $7g$ ;  $8c$ ;  $14c$ ;  $18e$ ;  $20h$ ;  $21jk$ ;  $22f$ ;  $23k$ ;  $24f$ ;  $26g$ ;  $27d$ ;  $28g$ .  
 $C_2^x$ :  $2gh$ ;  $3ij$ ;  $4gh$ ;  $6d$ ;  $7ef$ ;  $11c$ ;  $17e$ ;  $18d$ ;  $20g$ ;  $21hi$ ;  $22e$ ;  $23l$ ;  $24e$ ;  $26f$ ;  $27c$ ;  $28f$ .  
 $C_s^{xy}$ :  $1yz$ ;  $3q$ ;  $9gh$ ;  $11d$ ;  $12g$ ;  $17g$ ;  $19pq$ ;  $20l$ ;  $23o$ ;  $25n$ ;  $26j$ .  
 $C_s^{zx}$ :  $1wx$ ;  $5ij$ ;  $13f$ ;  $16c$ ;  $19o$ ;  $21n$ ;  $23n$ ;  $25m$ ;  $28i$ .  
 $C_s^{yz}$ :  $1uv$ ;  $5k$ ;  $7h$ ;  $13e$ ;  $17f$ ;  $18f$ ;  $19n$ ;  $21m$ ;  $23m$ ;  $25l$ ;  $28h$ .  
 $C_i$ :  $2ef$ ;  $4ef$ ;  $6ab$ ;  $8ab$ ;  $10ab$ ;  $11ab$ ;  $13cd$ ;  $14ab$ ;  $15ab$ ;  $16ab$ ;  $17d$ ;  $18c$ ;  $22cd$ ;  $24cd$ ;  $25k$ ;  $26l$ ;  $27ab$ .

- $C_4$   $C_4$ : 1ab; 5a.  $C_2$ : 1c; 3abc; 5b; 6a.
- $S_4$   $S_4$ : 1a-d; 2a-d.  
 $C_2$ : 1efg; 2ef.
- $C_{4h}$   $C_{4h}$ : 1a-d; 5ab.  
 $C_4$ : 1gh; 3c; 5e.  
 $S_4$ : 2ef; 3ab; 4ab; 5d; 6ab.  
 $C_{2h}$ : 1ef; 2a-d; 5c.  
 $C_2$ : 1i; 2ghi; 3f; 4ef; 5g; 6e.  
 $C_3$ : 1jk; 2j; 5h.  $C_i$ : 3de; 4cd; 5f; 6cd.
- $D_4$   $D_4$ : 1a-d; 9ab.  
 $C_4$ : 1gh; 2c; 9e.  
 $D_2'$ : 1ef; 5a-d; 9c.  
 $D_2''$ : 2ab; 5ef; 6ab; 9d; 10ab.  
 $C_2^z$ : 1i; 2d; 5ghi; 6cd; 9f; 10c.  
 $C_2'$ : 1l-o; 3ab; 5j-m; 7ab; 9hi; 10f.  
 $C_2''$ : 1jk; 2ef; 3c; 4a; 5no; 6ef; 7c; 8a; 9g; 10de.
- $C_{4v}$   $C_{4v}$ : 1ab; 9a.  
 $C_4$ : 2a; 5ab; 6a; 10a.  
 $C_{2v}^v$ : 1c; 7abc; 9b; 11a.  
 $C_{2v}^d$ : 2b; 3ab; 4a; 10b.  
 $C_2^z$ : 3c; 4b; 5c; 6b; 8ab; 12a.  
 $C_3^v$ : 1ef; 7de; 9d; 11b.  
 $C_3^d$ : 1d; 2c; 3d; 4c; 9c; 10c.
- $D_{2d}$   $D_{2d}$ : 1a-d; 5a-d; 9a-d; 11ab.  
 $S_4$ : 2ef; 3ab; 4ab; 6cd; 7ab; 8ab; 10bc; 11d; 12ab.  
 $D_2$ : 1ef; 2a-d; 6ab; 7cd; 8cd; 10ad; 11c.  
 $C_{2v}$ : 1gh; 3c; 5efg; 9ef; 11e.  
 $C_2^z$ : 1m; 2klm; 3d; 4cd; 6ghi; 7ef; 8eh; 10fg; 11h; 12c.  
 $C_2'$ : 1i-l; 2g-j; 5hi; 6ef; 7gh; 8fg; 9gh; 10eh; 11fg; 12d.  
 $C_3$ : 1n; 3e; 5jk; 9i; 11i.
- $D_{4h}$   $D_{4h}$ : 1a-d; 17ab.  
 $D_4$ : 2ac; 3ab; 4ab; 18a.  
 $D_{2d}'$ : 3cd; 10bd; 12ab; 18b.  
 $D_{2d}''$ : 7ab; 9ef; 15ab; 17d; 19ab.  
 $C_{4v}$ : 1gh; 7c; 17e.  
 $C_{4h}$ : 2bd; 5ab; 6ab; 18c.  
 $D_{2h}'$ : 1ef; 9a-d; 17c.  
 $D_{2h}''$ : 5cd; 6ab; 14ab; 18d.  
 $S_4$ : 4d; 8b; 11d; 13b; 14b; 16b; 20a.  
 $C_4$ : 2gh; 3g; 4e; 5e; 6e; 8c; 18f.  
 $C_{2v}^v$ : 1i; 7f; 9g-i; 15cd; 17g; 19e.  
 $C_{2v}^d$ : 3h; 5f; 10gh; 12g; 14e; 16e; 18g.

$C_{2v}^1$ :  $1l-o$ ;  $9j-m$ ;  $17ij$ .

$C_{2v}''$ :  $1jk$ ;  $5gh$ ;  $10ij$ ;  $14fg$ ;  $17h$ ;  $18h$ .

$D_2^1$ :  $2f$ ;  $4c$ ;  $10e$ ;  $11ab$ ;  $12c$ .

$D_2''$ :  $6d$ ;  $8a$ ;  $11c$ ;  $12d$ ;  $13d$ ;  $16a$ ;  $20b$ .

$C_{2h}^2$ :  $2e$ ;  $6c$ ;  $10f$ ;  $13ac$ ;  $14c$ .

$C_{2h}^1$ :  $19cd$ .

$C_{2h}''$ :  $3ef$ ;  $7de$ ;  $12ef$ ;  $16cd$ ;  $17f$ ;  $18e$ .

$C_2^2$ :  $2i$ ;  $4g$ ;  $6f$ ;  $8e$ ;  $10k$ ;  $11fg$ ;  $12h$ ;  $13ef$ ;  $14h$ ;  $16f$ ;  $20d$ .

$C_2^1$ :  $2kl$ ;  $3kl$ ;  $4ij$ ;  $10lm$ ;  $11hi$ ;  $12ij$ ;  $18j$ ;  $19f$ ;  $20e$ .

$C_2''$ :  $2j$ ;  $3ij$ ;  $4h$ ;  $6g$ ;  $7gh$ ;  $8f$ ;  $9n$ ;  $11j$ ;  $12kl$ ;  $13p$ ;  $15f$ ;  $16gh$ ;  $17k$ ;  $18i$ ;  $19g$ ;  $20f$ .

$C_s^h$ :  $1pq$ ;  $2m$ ;  $5ij$ ;  $6h$ ;  $9q$ ;  $10n$ ;  $13h$ ;  $14i$ ;  $17l$ ;  $18k$ .

$C_s^v$ :  $1st$ ;  $7i$ ;  $9op$ ;  $15g$ ;  $17n$ ;  $19n$ .

$C_s^d$ :  $1r$ ;  $3m$ ;  $5k$ ;  $7j$ ;  $10o$ ;  $12m$ ;  $14j$ ;  $16i$ ;  $17m$ ;  $18l$ .

$C_i$ :  $4f$ ;  $8d$ ;  $11e$ ;  $15e$ ;  $20c$ .

$C_3$   $C_3$ :  $1abc$ ;  $4a$ .

$C_{3i}$   $C_{3i}$ :  $1ab$ ,  $2ab$ .

$C_3$ :  $1cd$ ,  $2c$ .

$C_i$ :  $1ef$ ,  $2de$ .

$D_3$   $D_3$ :  $1a-f$ ,  $2ab$ ,  $7ab$ .

$C_3$ :  $1ghi$ ,  $2cd$ ,  $7c$ .

$C_2$ :  $1jk$ ,  $2ef$ ,  $3ab$ ,  $4ab$ ,  $5ab$ ,  $6ab$ ,  $7de$ .

$C_{3v}$   $C_{3v}$ :  $1abc$ ,  $2a$ ,  $5a$ .

$C_3$ :  $2b$ ,  $3abc$ ,  $4ab$ ,  $6a$ .

$C_s$ :  $1d$ ,  $2c$ ,  $5b$ .

$D_{3d}$   $D_{3d}$ :  $1ab$ ,  $3ab$ ,  $5ab$ .

$D_3$ :  $1cd$ ,  $2acd$ ,  $4a$ ,  $6a$ .

$C_{3v}$ :  $1e$ ,  $3cd$ ,  $5c$ .

$S_6$ :  $2b$ ,  $4b$ ,  $6b$ .

$C_3$ :  $1h$ ,  $2ef$ ,  $4cd$ ,  $6c$ .

$C_{2h}$ :  $1fg$ ,  $3ef$ ,  $5ed$ .

$C_2$ :  $1ij$ ,  $2h$ ,  $3gh$ ,  $4f$ ,  $5fg$ ,  $6e$ .

$C_s$ :  $1k$ ,  $3i$ ,  $5h$ .

$C_i$ :  $2g$ ,  $4e$ ,  $6d$ .

$C_6$   $C_6$ :  $1a$ .

$C_3$ :  $1b$ ,  $6ab$ .

$C_2$ :  $1c$ ,  $4ab$ ,  $5ab$ .

$C_{3h}$   $C_{3h}$ :  $1a-f$ .

$C_3$ :  $1ghi$ .

$C_5$ :  $1jk$ .



- $C_{6h}$   $C_{6h}$ : 1ab.  
 $C_6$ : 1e.  
 $C_{3h}$ : 1cd, 2acd.  
 $S_6$ : 2b.  
 $C_{2h}$ : 1fg.  
 $C_3$ : 1h, 2ef.  
 $C_2$ : 1i.  
 $C_s$ : 1jk, 2h.  
 $C_i$ : 2g.
- $D_6$   $D_6$ : 1ab.  
 $C_6$ : 1e.  
 $D_3^1$ : 6a.  
 $D_3''$ : 1cd, 6bcd.  
 $D_2$ : 1fg, 4a-d, 5a-d.  
 $C_3$ : 1h, 6ef.  
 $C_2^2$ : 1i, 4ef, 5ef.  
 $C_2^1$ : 1jk, 2a, 3a, 4gh, 5gh, 6g.  
 $C_2''$ : 1lm, 2b, 3b, 4ij, 5ij, 6h.
- $C_{6v}$   $C_{6v}$ : 1a.  
 $C_6$ : 2a.  
 $C_{3v}^v$ : 3a.  
 $C_{3v}^d$ : 1b, 4ab.  
 $C_{2v}$ : 1c.  
 $C_3$ : 2b, 3b.  
 $C_2^2$ : 2c.  
 $C_s^v$ : 1d, 3c.  
 $C_s^d$ : 1e, 4c.
- $D_{3h}$   $D_{3h}$ : 1a-f, 3ab.  
 $C_{3h}$ : 1ghi, 2bdf, 3cd, 4bcd.  
 $D_3$ : 2ace, 4a.  
 $C_{3v}$ : 3e.  
 $C_{2v}$ : 1jk, 3fg.  
 $C_3$ : 2g-i, 3h, 4ef.  
 $C_2$ : 2j, 4g.  
 $C_s^h$ : 1lm, 2k, 3jk, 4h.  
 $C_s^v$ : 1n, 3i.
- $D_{6h}$   $D_{6h}$ : 1ab.  
 $D_6$ : 2a.  
 $D_{3h}^1$ : 3a.  
 $D_{3h}''$ : 1cd, 4bcd.  
 $C_{6v}$ : 1e.

- C*<sub>6h</sub>: 2b.  
*D*<sub>3d'</sub>: 4a.  
*D*<sub>3d''</sub>: 3b.  
*D*<sub>2h</sub>: 1fg.  
*C*<sub>3h</sub>: 2d, 3c.  
*C*<sub>3v</sub><sup>v</sup>: отсутст.  
*C*<sub>3v</sub><sup>d</sup>: 1h, 4ef.  
*D*<sub>3</sub><sup>'</sup>: отсутст.  
*D*<sub>3</sub><sup>''</sup>: 2c, 3d.  
*S*<sub>6</sub>: отсутст.  
*C*<sub>6</sub>: 2e, 3e.  
*C*<sub>2v</sub><sup>z</sup>: 1i.  
*C*<sub>2v</sub><sup>'</sup>: 1jk, 3g.  
*C*<sub>2v</sub><sup>''</sup>: 1lm, 4h.  
*D*<sub>2</sub>: 2f.  
*C*<sub>2h</sub><sup>z</sup>: 2g.  
*C*<sub>2h</sub><sup>'</sup>: 4g.  
*C*<sub>2h</sub><sup>''</sup>: 3f.  
*C*<sub>3</sub>: 2h, 3h.  
*C*<sub>2</sub><sup>z</sup>: 2i.  
*C*<sub>2</sub><sup>'</sup>: 2j, 4i.  
*C*<sub>2</sub><sup>''</sup>: 2k, 3i.  
*C*<sub>5</sub><sup>h</sup>: 1pq, 2l, 3j, 4j.  
*C*<sub>5</sub><sup>v</sup>: 1n, 3k.  
*C*<sub>5</sub><sup>d</sup>: 1o, 4k.  
*C*<sub>i</sub>: отсутст.
- T** *T*: 1ab, 2a–d, 3a.  
*D*<sub>2</sub>: 1cd, 3b.  
*C*<sub>3</sub>: 1e, 2e, 3c, 4a, 5a.  
*C*<sub>2</sub>: 1f–i, 2fg, 3de, 5b.
- T<sub>h</sub>** *T<sub>h</sub>*: 1ab, 3ab, 5a. *T*: 2a, 3c, 4ab.  
*D*<sub>2h</sub>: 1cd, 5b. *S*<sub>6</sub>: 2bc, 4cd, 5c, 6ab, 7ab.  
*C*<sub>2v</sub>: 1e–h, 3e, 5ed.  
*D*<sub>2</sub>: 2d.  
*C*<sub>2h</sub>: 3d.  
*C*<sub>3</sub>: 1i, 2e, 3f, 4e, 5f, 6c, 7c.  
*C*<sub>2</sub>: 2fg, 3g, 4f, 7d.  
*C*<sub>5</sub>: 1jk, 3h, 5g.  
*C*<sub>i</sub>: отсутст.
- O** *O*: 1ab, 3ab, 5a.  
*T*: 2a, 3c, 4ab.  
*D*<sub>4</sub>: 1cd, 5b.  
*D*<sub>3</sub>: 2bc, 4cd, 5c, 6ab, 7ab, 8ab.

- C*<sub>4</sub>: 1ef, 3e, 5e.  
*D*<sub>2</sub>: 2d.  
*D*<sub>2</sub><sup>1</sup>: 2ef, 3d, 5d, 8cd.  
*C*<sub>3</sub>: 1g, 2g, 3f, 4e, 5f, 6c, 7c, 8e.  
*C*<sub>2</sub>: 1h, 2h-j, 3i, 4f, 5g, 8f.  
*C*<sub>2</sub><sup>1</sup>: 1ij, 2kl, 3gh, 4g, 5hi, 6d, 7d, 8gh.
- T*<sub>d</sub> *T*<sub>d</sub>: 1ab, 2a-d, 3a.  
*T*: 4a, 5ab.  
*D*<sub>2d</sub>: 1cd, 3b.  
*C*<sub>3v</sub>: 1e, 2e, 3c.  
*S*<sub>4</sub>: 3d, 4cd, 5cd, 6ab.  
*D*<sub>2</sub>: 4b.  
*C*<sub>2v</sub><sup>d</sup>: 1fg, 2fg, 3e.  
*C*<sub>3</sub>: 4e, 5e, 6c.  
*C*<sub>2</sub>: 1h, 3f, 4fgh, 5fg, 6d.  
*C*<sub>s</sub><sup>d</sup>: 2h, 3g.
- O*<sub>h</sub> *O*<sub>h</sub>: 1ab, 5ab, 9a.  
*O*: 2a, 6a.  
*T*<sub>i</sub>: 4a, 5c, 7ab.  
*T*<sub>h</sub>: 3a, 6b. *T*: 8a.  
*D*<sub>4h</sub>: 1cd, 9b.  
*D*<sub>3d</sub>: 4bc, 7cd, 9c.  
*D*<sub>4</sub>: 2b.  
*C*<sub>4h</sub>: 6d.  
*D*<sub>2d</sub>: 4d.  
*D*<sub>2d</sub><sup>1</sup>: 3cd, 6c, 9d.  
*D*<sub>2h</sub>: 3b.  
*D*<sub>2h</sub><sup>1</sup>: 5d.  
*C*<sub>4v</sub>: 1ef, 5e, 9e.  
*C*<sub>3v</sub>: 1g, 4e, 5f, 7e, 9f.  
*D*<sub>3</sub>: 3e, 8b, 10b.  
*S*<sub>6</sub>: 2c, 8c, 10a.  
*S*<sub>4</sub>: 2d, 8d, 10d.  
*C*<sub>4</sub>: 2e, 6f.  
*D*<sub>2</sub>: отсуетт.  
*D*<sub>2</sub><sup>1</sup>: 4f, 10c.  
*C*<sub>2v</sub><sup>h</sup>: 1h, 3fgh, 6e, 9g.  
*C*<sub>2v</sub><sup>d</sup>: 4g, 5g, 7f.  
*C*<sub>2v</sub><sup>1</sup>: 1ij, 5hi, 9h.  
*C*<sub>3</sub>: 2f, 3i, 6g, 8e, 10e.  
*C*<sub>2</sub>: 2g, 4h, 8f, 10f.  
*C*<sub>2</sub><sup>1</sup>: 2h, 3j, 4ij, 6h, 7h, 8g, 9i, 10g.  
*C*<sub>s</sub><sup>h</sup>: 1kl, 3k, 5j, 6i, 9j.  
*C*<sub>s</sub><sup>d</sup>: 1m, 4k, 5k, 7g, 9k.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
1. Природа колебательных ИК спектров поглощения .....	4
2. Природа колебательных спектров комбинационного рассеяния .....	5
3. Колебания двухатомной молекулы.....	6
3.1. Расчет частоты колебания двухатомной молекулы .....	6
3.2. Колебательные уровни энергии двухатомной молекулы .....	8
4. Колебания многоатомной молекулы .....	8
4.1. Нормальные колебания. Число колебательных степеней свободы .....	8
4.2. Принципы расчета основных частот нормальных колебаний многоатомных молекул .....	10
4.3. Колебательные уровни энергии многоатомной молекулы.....	15
5. Характеристические колебания .....	17
6. Учет свойств симметрии молекул в колебательной спектроскопии.....	19
6.1. Определение симметрии нормальных колебаний .....	20
6.2. Определение числа нормальных колебаний данного типа симметрии .....	23
6.3. Правила отбора для ИК и КР спектров.....	30
6.4. Симметрия колебаний некоторых ионов .....	31
6.4.1. Спектроскопические особенности иона уранила .....	31
6.4.2. ИК спектроскопическое исследование типа координации сульфатогрупп в соединениях уранила .....	34
7. Колебательные спектры веществ в кристаллическом состоянии.....	36
7.1. Краткие сведения о симметрии кристаллов.....	36
7.2. Сайт- и факторгрупповой анализ фундаментальных.....	38
колебаний кристалла .....	38
7.2.1. Молекулярные кристаллы.....	39
7.2.2. Цепочечные кристаллы .....	48
7.2.3. Слоистые кристаллы.....	53
7.2.4. Каркасные кристаллы.....	57
8. Основы техники съемки инфракрасных спектров .....	61
9. Компьютерное моделирование и расчет колебательных спектров .....	68
9.1. Прямая спектральная задача.....	71
9.1.1. Программа Srestg. Формирование молекулярной модели .....	71
9.1.2. Ввод естественных колебательных координат .....	74
9.1.3. Создание силового поля молекулы и расчет нормальных колебаний.....	76
9.1.4. Расчет интенсивностей в ИК спектре .....	77
9.1.5. Вывод дополнительной информации .....	79
9.2. Программа Molvis .....	79
9.3. Постановка и решение обратной спектральной задачи .....	81
9.3.1. Программа Proza .....	81

9.3.2. Программа Obraz.....	83
9.4. Пример расчета колебательного спектра .....	85
9.5. Задания для самостоятельной работы .....	93
Библиографический список.....	97
Приложение I .....	98
Приложение II .....	101
Приложение III.....	109
Приложение IV.....	112
Приложение V .....	124