

- и спектр., 32, 564, 1972; А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1090, 1972.
 [3] R. Itoh. Bull. Phys. Soc. Japan, 22, 698, 1967.
 [4] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля. Опт. и спектр., 34, 1007, 1973.
 [5] М. Г. Кузьмин. Автореф. докт. дисс., МГУ, М., 1971.
 [6] J. Malcki, J. Jadzian. Proc. ht. Conf. A. M. P. E. R., Budapest, 525, 1970.

Поступило в Редакцию 31 августа 1972 г.

УДК 539.194

ПРИБЛИЖЕННАЯ ОЦЕНКА ФОРМЫ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Б. А. Охрименко

Полносимметричные колебания молекул симметричны относительно всех операций симметрии точечной группы молекулы в равновесном состоянии. Неполносиммет-

Таблица 1

D_{4h}	C_{4v}	D_{2d} $C_2' \rightarrow C_2$ $\sigma_v \rightarrow \sigma_d$	D_{2h} $z \rightarrow z$ $C_2 \rightarrow C_2$	D_{2h} $z' \rightarrow z$ $C_2 \rightarrow C_2$	C_{2v} $C_2 \rightarrow C_2$ $\sigma_h \rightarrow \sigma_v$ $\sigma_d \rightarrow \sigma_v$
A_{1g}	A_1	A_1	A_g	A_g	A_1
A_{1u}	A_2	B_1	A_u	A_u	A_2
A_{2g}	A_2	A_2	B_1g	B_{1g}	B_1
A_{2u}	A_1	B_2	B_{1u}	B_{1u}	B_2
B_{1g}	B_1	B_2	A_g	B_{1g}	B_1
B_{1u}	B_2	A_2	A_u	B_{1u}	B_2
B_{2g}	B_2	B_1	B_{1g}	A_g	A_1
B_{2u}	B_1	A_1	B_{1u}	A_u	A_2
E_g	E	E	$B_{2g} + B_{3g}$	$B_{2g} + B_{3g}$	$A_2 + B_2$
E_u	E	E	$B_{2u} + B_{3u}$	$B_{2u} + B_{3u}$	$A_1 + B_1$

ричные колебания симметричны относительно некоторых операций той же группы. Совокупность таких операций для избранного неполносимметричного колебания обра-

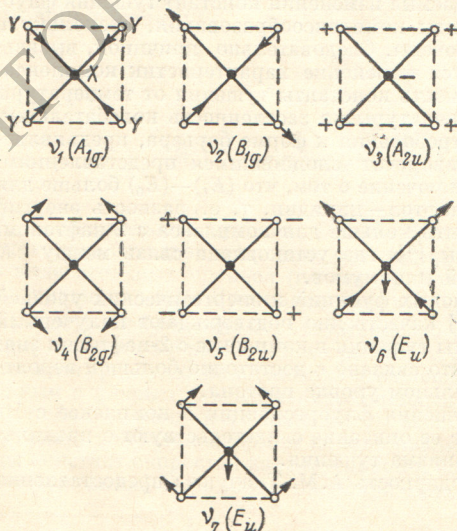


Таблица 2

Γ	G
A_{1g}	D_{4h}
A_{2u}	C_{4v}
B_{1g}	$D_{2h}(C_2 \rightarrow C_2)$
B_{2g}	$D_{2h}(C_2' \rightarrow C_2)$
B_{2u}	D_{2d}
E_u	C_{2v}

зует подгруппу группы симметрии молекулы в равновесном состоянии. Подобно тому как в равновесном состоянии молекулы необходимо учитывать все операции симметрии, т. е. определять максимальный порядок группы симметрии, так и при анализе непол-

носимметричного колебания нужно определить максимальный порядок подгруппы. Исследуемое неполносимметричное колебание будет полносимметричным в найденной подгруппе. Это дает возможность приближенно оценить форму неполносимметричного колебания.

Найти соответствующую подгруппу можно следующим образом. Неприводимое представление исследуемого неполносимметричного колебания разлагается по неприводимым представлениям подгрупп группы симметрии молекулы в равновесном состоянии. Среди возможных разложений по представлениям подгрупп следует выбрать разложение, содержащее тождественное представление и соответствующее подгруппе максимального порядка.

Найдя таким образом соответствующую подгруппу, можно оценить характер смещений атомов из положений равновесия для данного нормального колебания. Смещения атомов должны быть такими, чтобы получившаяся конфигурация удовлетворяла операциям симметрии найденной подгруппы.

В качестве примера рассмотрим плоскую пятиатомную молекулу XU_4 симметрии D_{4h} . На рисунке представлены формы нормальных колебаний [1]. В табл. 1 дано разложение неприводимых представлений группы D_{4h} по неприводимым представлениям ее подгрупп. В табл. 2 дано сопоставление представлений нормальных колебаний и найденных из табл. 1 групп симметрии, соответствующих симметрии неравновесных положений колеблющихся атомов. Имеется полное соответствие между формами колебаний, изображенных на рисунке и табл. 2.

Литература

[1] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, 158. Изд. «Мир», 1966.

Поступило в Редакцию 10 октября 1972 г.

УДК 535.34-15+539.194

ИК СПЕКТР TiJ_4 В ИНТЕРВАЛЕ 380—900 cm^{-1}

В. А. Лапин и И. Н. Годнев

Предсказанные ранее в нашей лаборатории частоты колебаний TiJ_4 [1] оказались в очень хорошем согласии с недавно определенными экспериментально [2, 3] (табл. 1). Несколько лет назад мы сделали попытку найти частоты TiJ_4 из снятого нами его ИК спектра в растворе CS_2 , но эти данные нами опубликованы не были. В связи с появлением работ [2, 3] целесообразно привести и сравнить наши результаты.

Четырехиодистый титан был получен нами путем прямого синтеза из металлического титана и кристаллического иода [4]. Полученное вещество очищалось путем трехкратной перегонки в вакууме, промывалось в CCl_4 и растворялось в CS_2 до насыщения.

ИК спектр снимался на двухлучевом спектрографе ИКС-14 с призмами KBr и $NaCl$. Для исключения линий, принадлежащих CS_2 и иоду, спектр раствора TiJ_4 , снятый по двухлучевой схеме, сравнивался со спектром CS_2 и раствора иода в CS_2 .

Результаты наших измерений приведены в табл. 2 вместе со сделанными нами отнесением. При отнесении мы руководствовались правилами разрешимости [5], сделанной оценкой частоты ν_3 в [1], аналогией с другими молекулами и порядком величин основных частот ($\nu_3 > \nu_1 > \nu_4 > \nu_2$).

Таблица 1

Частоты нормальных колебаний TiJ_4
(в обратных сантиметрах)

Источник	$\nu_1 (A)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$	$\nu_4 (F_2)$
[1]	163	51	318	67
[2] БР	162	51	324	—
[2] ИК	—	—	322	67
[3]	—	—	—	64
Наши данные	157	56	324	64

Таблица 2

ИК спектр TiJ_4

Частота, cm^{-1}	Интенсивность	Отнесение
762	ср.	$2\nu_2 + 2\nu_3$
583	оч. сл.	$2\nu_3 - \nu_4$
500	ср.	?
481	с.	$\nu_1 + \nu_3$
452	ср.	$\nu_3 + 2\nu_4$
425	ср.	$\nu_1 - \nu_2 + \nu_3$
388	сл.	$\nu_3 + \nu_4$

Из большого числа рассмотренных вариантов отбирался наименее противоречивый. На основании найденного отнесения были вычислены основные частоты TiJ_4 , средние значения которых приведены в последней строке табл. 1. Они согласуются с данными работ [1-3].

Литература

[1] Н. И. Ушанова, И. Н. Годнев, И. В. Орлова. Опт. и спектр., 5, 567, 1958.

[2] R. J. Clark, C. J. Willis. J. Chem. Soc., (A), № 6, 838, 1971.