

ЭЛЕКТРООПТИКА КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

М. В. Волькенштейн

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Колебания молекул имеют важнейшее значение в ряде физических явлений. Колебательные спектры — инфракрасные и рамановские — представляют собой один из главных источников наших знаний о строении и свойствах молекул. В настоящее время колебательные спектры находят всё более и более широкое применение для целей структурного анализа — определения деталей строения молекулы, расположения составляющих её атомов и природы связей между атомами. В инфракрасных и рамановских спектрах молекулы могут быть наблюдаемы и измерены количественно следующие величины:

1. Число линий (полос).
2. Частоты (длины волн) максимумов интенсивности линий (полос).
3. Интенсивность линий (полос) — дифференциальная и интегральная.
4. Вид линий (полос) — их полуширина и контур.
5. Поляризации линий — в случае рамановских спектров.

Мы ограничиваемся здесь вопросами, относящимися к чисто колебательным спектрам, и поэтому оставляем в стороне вращательную структуру, также весьма существенную для характеристики спектра.

До недавнего времени в науке о строении вещества и в практике структурного анализа применялись главным образом параметры спектра, не связанные с интенсивностями, — число линий и их частоты. В настоящем обзоре мы изложим современную теорию интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах. Как об этом будет рассказано ниже, исследование интенсивностей и поляризаций даёт весьма ценную и незаменимую в некоторых отношениях информацию о строении молекул. Не подлежит сомнению, что исследования в этом направлении — пока ещё очень немногочисленные — будут сильно развиваться и найдут себе широкое применение.

Рассматривая колебания молекул, количественные параметры колебательных спектров, мы имеем право разделить свойства колебаний на три рода: геометрические, механические и электрооптические. Такое разделение целесообразно; только на его основе удалось построить разумную теорию колебательных спектров, позволяющую толковать спектры и применять их в практике. Строго говоря, все свойства

колебаний могут быть названы электрооптическими, поскольку молекулы построены из ядер и электронов, а колебания их проявляются в оптике — в спектрах.

Однако, вводя в некотором смысле условную терминологию, мы можем говорить о геометрических свойствах колебаний — тех свойствах, которые зависят от числа и расположения атомов и ионов в молекуле, от симметрии этого расположения независимо от природы сил, действующих между атомами. Вводя в рассмотрение эти силы, как характеризующие опытными значениями упругих постоянных, мы можем отвлечься от конечной причины, их определяющей — от строения и свойств электронной оболочки молекулы — и решать задачу о колебаниях молекулы, как задачу классической механики. В этом смысле число наблюдаемых линий — степени вырождения колебаний — есть свойство геометрическое, а значения частот — механическое, ибо они находятся из решения механической задачи. Наконец, интенсивности и поляризации непосредственно определяются свойствами электронной оболочки, — именно эти параметры мы будем иметь в виду, говоря об электрооптике колебаний.

Указанное разделение свойств по самому существу своему вытекает из основных особенностей современной теории — её классичности и полуэмпиризма. Применительно к механической задаче теория колебаний молекул изложена в обзоре М. А. Ельяшевича¹ (см. также последнюю главу нашей монографии²).

Классические методы в этом случае совершенно естественны. Менее очевидна возможность применять их к электрооптической задаче. Однако, как мы покажем далее, такая возможность реальна. Полуэмпиризм теории — как в механике, так и в электрооптике — означает нахождение характерных постоянных некоторой совокупности спектроскопических данных и расчёты с помощью этих постоянных значительно большего количества данных.

Задача электрооптики колебаний состоит, в частности, в установлении связи между колебательными спектрами и другими электрооптическими свойствами молекул — эффектом Керра, величиной и зависимостью от температуры диэлектрической постоянной и т. д. В ходе решения этой задачи находятся новые количественные характеристики молекулы: эффективные заряды связей и производные их поляризуемостей по длине связи. Эти характеристики неотделимы от химических свойств молекулы. Изучение электрооптики колебаний является новым источником сведений о строении вещества, до сей поры мало использованным. Однако уже полученные немногочисленные данные свидетельствуют об исключительной чувствительности интенсивностей в колебательных спектрах при тех или иных изменениях химических свойств. Таким образом, интенсивности (а также поляризации) приобретают большое значение для структурного молекулярного спектрального анализа.

В настоящее время в области колебательных спектров повторяется история спектров атомных. После установления основных законо-

мерностей в частотах — сериальных законов и создания соответствующей теории — теории Бора, физика перешла к изучению интенсивностей спектральных линий, к теории вероятности перехода и к измерению «сил осцилляторов». В области молекулярных спектров мы также вступили в «эпоху интенсивностей». Можно не сомневаться, что изучение электрооптики колебательных спектров даст многое науке о строении вещества.

§ 2. КЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИИ

Опытный материал, относящийся к нашей задаче, получен в основном методом рамановских спектров. Квантовая механика, в принципе, позволяет определить интенсивность рамановской линии. Крамерс и Гайзенберг получили, пользуясь принципом соответствия (квантованием электронной системы и классическим рассмотрением излучения), следующую формулу^{3, 3а}:

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

где

$$E_{kn} = \frac{1}{h} \sum_r \left\{ \frac{(A M_{kr}) M_{rn}}{\nu_{rk} - \nu} + \frac{M_{kr} (A M_{rn})}{\nu_{rn} + \nu} \right\},$$

ν — частота падающего света, ν_{kn} — частота виртуального перехода, M_{kr} — матричный элемент электрического момента системы, A — амплитуда падающей световой волны, записываемой в виде

$$E = A^* e^{2\pi i \nu t} + A e^{-2\pi i \nu t}. \quad (2,2)$$

Пользуясь последовательной квантовой теорией излучения Дирака, мы придем к той же формуле. Однако, несмотря на её большое принципиальное значение, затруднительно применять её к конкретным расчетам интенсивностей в рамановских спектрах молекул. Для применения формулы (2,1) необходимо знать весь набор электронных и колебательных состояний многоатомной молекулы. Это нам в настоящее время недоступно. Нужно задачу упростить.

Г. Плачек пошёл по пути отдельного рассмотрения движения электронов и ядер в молекуле и лишь последующего установления связи между ними, которая и проявляется в Раман-эффекте⁴. Собственная функция, характеризующая колебательное и электронное состояние молекулы, записывается в виде

$$\Psi_{nv}(\xi, Q) = \varphi_n(\xi, Q) u_v(Q); \quad (2,3)$$

ξ — координаты электронов, Q — нормальные координаты ядер; $\varphi_n(\xi, Q)$ — собственная функция системы с неподвижными ядрами, Q — здесь параметр. Матричный элемент электрического момента, отвечающий колебательному переходу $v \rightarrow v'$, имеет вид

$$M_{vv'} = E \int \varphi_n(\xi, Q) u_v(Q) b(\xi, Q) \varphi_n(\xi, Q) u_{v'}(Q) d\tau = E [h_n(Q)]_{vv'}. \quad (2,4)$$

Очевидно, что $[b_a(Q)]_{vv'}$ есть матричный элемент поляризуемости в n -ом электронном состоянии, отвечающий переходу $v \rightarrow v'$. Фактически в Раман-эффекте мы всегда имеем дело с основным, невозбужденным электронным состоянием. Поэтому опустим индекс n . Поляризуемость есть функция нормальных координат молекулы. В первом приближении (считая колебания гармоническими) имеем

$$u_v(Q) = u_{v_1}(Q_1) u_{v_2}(Q_2) \dots u_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6}), \quad (2,5)$$

т. е. все нормальные координаты разделяются. Здесь u_{v_j} — собственные функции гармонических осцилляторов. Разлагая поляризуемость в ряд по значениям $3N-6$ нормальных координат ($3N-5$ в случае линейной молекулы) около положения равновесия, напишем

$$b(Q) = b^0 + \sum_j \left(\frac{\partial b}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \left(\frac{\partial^2 b}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j Q_k + \dots \quad (2,6)$$

Ограничиваясь в (2,6) линейным членом (случай так называемой электрической ангармоничности мы рассмотрим ниже), получим при помощи известных функций u_{v_j} матричный элемент поляризуемости

$$b_{v_j, v_{j \pm 1}} = \frac{1}{v_j + 1} \left(\frac{\partial b}{\partial Q_j} \right)_0 Q_{j0}; \quad (2,7)$$

Q_{j0} — нулевая амплитуда нормального колебания; из величины матричного элемента координаты гармонического осциллятора, соответствующего переходу $j \rightarrow j \pm 1$, следует:

$$Q_{j0} = h^{1/2} / 2 \sqrt{2\pi} \nu_j^{1/2}, \quad (2,8)$$

т. е. Q_{j0} есть матричный элемент Q для перехода $0 \rightarrow 1$.

В теории Плачека выражение (2,7) определяет интенсивности и поляризации основных тонов в рамановском спектре молекулы. Подобно самой поляризуемости b , величина $\frac{\partial b}{\partial Q_j}$ есть симметрический тензор. Обозначим его след — сумму диагональных членов:

$$A_j = \sum_{i=\xi, \eta, \zeta} \frac{\partial b_{ii}}{\partial Q_j} \quad (2,9)$$

и анизотропию:

$$B_j = \sqrt{\frac{3}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\sum \frac{\partial b_{ii}}{\partial Q_j} \right)^2}. \quad (2,10)$$

Степень деполяризации рамановской линии при освещении естественным светом равна

$$\rho = \frac{6B_j^2}{5A_j^2 + 7B_j^2}. \quad (2,11)$$

Интенсивность стоксовой линии, с учётом зависимости от температуры и частоты падающего света ν

$$J_j \sim J_0 (\nu - \nu_j)^4 (5A_j^2 + 13B_j^2) \frac{Q_{j0}^2}{1 - \exp(-h\nu_j/kT)}. \quad (2,12)$$

Таким образом, в полуклассической теории Плачека задача определения интенсивностей и поляризаций рамановских линий сводится к вычислению тензора $\left(\frac{\partial b}{\partial Q_j}\right)_0$. Сам Г. Плачек ограничивается выводами, которые можно получить независимо от численных значений тензора. Выводы эти, основанные исключительно на свойствах симметрии^{1,4}, следующие:

1. Для полносимметрических колебаний молекул, принадлежащих к кубической системе симметрии $B_j = 0$ и, следовательно, $\rho = 0$.

2. Для неполносимметрических колебаний всегда $A_j = 0$ и, следовательно, $\rho = 6/7$.

3. Для полносимметрических колебаний молекул, принадлежащих к системе симметрии более низкой, чем кубическая $A_j \neq 0$; $B_j \neq 0$, $0 < \rho < \frac{6}{7}$.

4. Наиболее интенсивные рамановские линии вообще принадлежат полносимметрическим колебаниям (качественное правило).

Очевидно, что при всей их ценности приведённые выводы не дают возможности построить теорию интенсивностей и поляризаций. Вопрос об истинных значениях $\left(\frac{\partial b}{\partial Q_j}\right)_0$, зависимости их от строения молекулы, природы химических связей, формы колебаний остаётся открытым.

В теории интенсивностей инфракрасных колебательных спектров положение аналогичное. Интенсивность поглощения при переходе $\nu_j \rightarrow \nu'_j$ пропорциональна коэффициенту Эйнштейна $B_{\nu_j \nu'_j}^{\nu'_j}$, определяемому выражением

$$B_{\nu_j \nu'_j}^{\nu'_j} = \frac{2\pi^2}{3h^2} \frac{g_{\nu'_j}}{g_{\nu_j}} C_{\nu_j \nu'_j}^2. \quad (2,13)$$

Здесь g — статистический вес соответствующего состояния, а величина $C_{\nu_j \nu'_j}^{\nu'_j}$ — матричный элемент электрического момента $\mathbf{p}$. Согласно прин-

ципу соответствия, можем написать в том же приближении, что и раньше

$$C_{v_j v_j}^2 = \sum_{i=\xi, \tau, \zeta} \left(\frac{\partial p_i}{\partial Q_j} \right)_0^2 Q_{j0}^2. \quad (2,14)$$

Свойства симметрии позволяют и в этом случае определить правила отбора^{1, 4, 5}, но полное решение задачи требует знания вектора $\left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_j} \right)_0$.

Как мы покажем далее, чисто теоретическое вычисление нужных величин невозможно даже для двухатомных молекул. Теория электрооптических свойств колебаний должна строиться как полуэмпирическая. В связи с невозможностью последовательного квантово-механического расчёта находится классический характер тех методов, которые пока что оказались единственными приводящими к цели. Эти две черты — полуэмпиризм и классичность, как мы уже указывали, характерны для современной теории электрооптики колебательных спектров.

§ 3. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И ТЕОРИЯ ЗИЛЬБЕРШТЕЙНА

Поведение электронной оболочки молекулы определяется в ряде явлений её поляризуемостью. Эта важнейшая молекулярная постоянная, наряду с дипольным электрическим моментом, магнитной восприимчивостью и магнитным моментом характеризует молекулу во всех явлениях молекулярной оптики. В частности, с поляризуемостью связаны рефракция, эффект Керра, релеевское рассеяние, оптическая активность и, наконец, комбинационное рассеяние света (Раман-эффект). Зависимость поляризуемости от частоты колебаний напряжённости наложенного поля даётся общеизвестной дисперсионной формулой. Поляризуемость при данной частоте падающего света называется оптической поляризуемостью; при бесконечно большом периоде — статической. Если отвлечься от явления оптической активности и работать вне областей поглощения, то поляризуемость представится действительным симметрическим тензором второго ранга. След и анизотропия этого тензора [ср. (2,6), (2,9), (2,10)] появляются в тех или иных формулах молекулярной оптики. Будем пользоваться выражением тензора, приведённым к главным осям:

$$\| b_{\xi\eta} \| = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{pmatrix}. \quad (3,1)$$

След тензора даётся выражением молекулярной рефракции (формула Лорентц-Лоренца)

$$a = b_1 + b_2 + b_3 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \frac{9}{4\pi N_A}. \quad (3,2)$$

Здесь n — показатель преломления, M — молекулярный вес, d — плотность, N_A — число Авогадро.

Аналогично, среднее значение статической поляризуемости α^0 может быть получено из значения температурно независимой части диэлектрической постоянной.

Анизотропии тензоров b и b^0 определяют значение постоянной Керра.

$$K = \frac{2\pi}{9} \frac{N_A}{45kT} \left\{ \sum_{i,k=1,2,3} (b_i - b_k)(b_i^0 - b_k^0) + \right. \\ \left. + \frac{1}{kT} \sum_{i,k} (b_i - b_k)(p_i^2 - p_k^2) \right\}, \quad (3,3)$$

p_i — компонента дипольного момента в системе координат, закреплённой в молекуле.

Степень деполяризации релеевского рассеяния определяется соотношением между анизотропией g и следом a тензора $b_{\xi\eta}$, аналогично (2,11)

$$\rho_0 = \frac{6g^2}{5a^2 + 7g^2}. \quad (3,4)$$

Сопоставляя (3,2), (3,3), (3,4), зачастую удаётся определить b_1 , b_2 , b_3 — эллипсоид поляризуемости молекулы⁷. Для изучения электрооптических свойств рамановских спектров нужно знать не только тензор поляризуемости $b_{\xi\eta}$, но, главным образом, тензор $b'_{\xi\eta}$ производной поляризуемости по нормальной координате. Иными словами, нужно знать зависимость поляризуемости от мгновенной конфигурации колеблющейся молекулы — от изменений межуатомных расстояний и взаимного расположения атомов.

Первой попыткой вычисления эллипсоида поляризуемости молекулы как функции межуатомных расстояний явилась известная теория Зильберштейна⁸. Эта теория исходит из взаимной индукции электрических моментов, наведённых в изотропно поляризующихся атомах, находящихся на определённых расстояниях друг от друга. В случае двухатомной молекулы, составленной из атомов с поляризуемостями α_1 и α_2 , находящимися на расстоянии R , имеем

$$\left. \begin{aligned} b_{||} = b_3 &= \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + 4\alpha_1\alpha_2/R^3}{1 - 4\alpha_1\alpha_2/R^6}, \\ b_{\perp} = b_1 = b_2 &= \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_1\alpha_2/R^3}{1 - 2\alpha_1\alpha_2/R^6}. \end{aligned} \right\} \quad (3,5)$$

Получается правильный качественный результат: большая поляризуемость по оси молекулы и меньшая перпендикулярно к ней.

Аналогичные расчёты были проведены для симметричной трёхатомной и для тетраэдрической молекулы^{9, 10}. В последнем случае получаем

$$b = b_1 = b_2 = b_3 = \frac{216(4 + 2\alpha_1/R^3)\alpha_1 + \{216 + 108\alpha_1/R^3 - (33\,011 - 2304\sqrt{6})^6 4\alpha_1^2/R^6\}\alpha_2}{27(8 + 4\alpha_1/R^3 - 36\alpha_1^2/R^6)^2 - 8192 \cdot 4\alpha_1\alpha_2/R^6}; (3,6)$$

R — расстояние между атомами, находящимися в вершинах тетраэдра, α_1 — их поляризуемость, α_2 — поляризуемость центрального атома. Если можно пренебречь этой последней, то

$$b = \frac{4\alpha_1 + 3\sqrt{6}\alpha_1^2/r^3}{1 + 3\sqrt{6}\alpha_1/64r^3 - 243\alpha_1^2/1024r^6}, \quad (3,6a)$$

r — расстояние от центра до вершины. Расчёт поляризуемости CCl_4 , проведённый по этой формуле, даёт $10,2 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ вместо опытной величины $10,4 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$. Однако такое хорошее совпадение случайно. В общем теория Зильберштейна даёт неправильные количественные результаты. Дело в том, что она строится на неправильной физической основе. Электронное облако в гомеополярной молекуле есть обменное облако, и, по сути дела, нельзя рассматривать электронные оболочки атомов как отдельные. Но даже для ионных молекул, где такое разделение имеет большие основания, теория Зильберштейна неверна, так как принимает поле индуцированных диполей однородным на межуатомных расстояниях. Эти обстоятельства были справедливо указаны Плачеком⁴. В то же время индукционный эффект, рассмотренный Зильберштейном, должен действительно иметь место, но не в качестве единственного, определяющего поляризуемость молекулы, а как некоторый дополнительный фактор. Бидерманн¹¹ показал, что зильберштейновскому взаимодействию отвечают члены второго порядка при квантово-механическом расчёте поляризуемости методом последовательных приближений (см. также работу Нейгебауэра¹²). Тем не менее в литературе встречаются отдельные попытки применить теорию Зильберштейна к вычислению электрооптических параметров в рамановских спектрах простых молекул. Кабанн и Руссе¹³ вычислили степени деполаризации симметрических колебаний линейных симметричных трёхатомных молекул CO_2 и CS_2 , треугольника CO_3'' , шестиугольника C_6H_6 , пользуясь соответствующими выражениями теории Зильберштейна, дающими поляризуемость как функцию межуатомных расстояний, с которыми симметричные нормальные координаты связаны простыми линейными соотношениями. Во всех случаях p получается слишком большим. Приводим таблицу (табл. 1).

П. Рао¹⁴ вычисляет интенсивность раман-линии, соответствующей полносимметрическому колебанию CCl_4 , исходя из выражения (3,6а). Он пренебрегает поляризуемостью атома углерода, рассматривая его как C^{4+} . Взяв производную db/dr , можно вычислить отношение интенсивности рамановской линии и релейского рассеяния по формуле

$$\frac{I_{\text{раман}}}{I_{\text{релей}}} \sim \frac{h}{8\pi^2\nu} \frac{\left(\frac{db}{dr}\right)^2}{b^2}. \quad (3,7)$$

П. Рао получает $db/dr = 1,63 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и отношение (3,7) равным $3,6 \cdot 10^{-4}$ вместо опытного $2,0 \cdot 10^{-4}$. Порядок величины пере-

Таблица 1
Степень деполяризации рамановских линий

молекула	частота см ⁻¹	ρ вычисл.	ρ измер.
O_2	1556	0,66	0,3
CO_2	1286	} 0,51 {	0,18
	1389		0,14
CS_2	654	} 0,46 {	0,25
	799		0,25
CO_3''	1067	0,78	0,2
C_6H_6	992	0,37	0,07

дан тем самым правильно. Тем не менее, как в силу вышеуказанных принципиальных недостатков, так и вследствие больших математических трудностей и ненадёжности получаемых результатов теория Зильберштейна непригодна для решения задач электрооптики колебательных спектров.

Последовательная квантово-механическая теория в принципе даёт возможность вычислить поляризуемость молекулы как функцию межуатомных расстояний. Пользуясь вариационным методом, Кирквуд¹⁵ вывел приближённую формулу

$$b_i = \frac{4 [(q_i^2)_{00}]^2}{N}, \quad (3,8)$$

где $(q_i^2)_{00}$ — значение квадрата i -той координаты электрона в состоянии 0, N — число электронов в молекуле. Вычисление по этой формуле возможно лишь тогда, когда известны собственные функции системы, иными словами, в простейших случаях. Формула (3,8) даёт хорошие результаты для атомов. Пользуясь различными собственными функциями, Гиршфельдер¹⁶ рассчитал поляризуемость молекулы водорода. Аналогичные расчёты проводили Стенсхольт¹⁷, Истхоп¹⁸, Мровка¹⁹. Первоначальные результаты Мровка ошибочны и позднее были им исправлены. Приводим таблицу:

Поляризуемость $H_2 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$

Т а б л и ц а 2

А в т о р	Собственные функции	b_3	$b_1=b_2$	$a/3$	b_3-b_1
Гиршфельдер ¹⁶	Розена с 2 параметр.	0,75	0,74	0,74	0,01
Гиршфельдер	Розена с 1 параметр.	0,71	0,67	0,68	0,04
Гиршфельдер	Ванга с 2 параметр.	0,75	0,73	0,74	0,02
Гиршфельдер	Ванга с 1 параметр.	0,71	0,66	0,68	0,05
Стенсхольт ¹⁷	Ванга с 1 параметр.	0,77	0,52	0,60	0,25
Истхоп ¹⁸		0,72	0,59	0,63	0,13
Мровка ¹⁹		0,61	0,85	0,77	— 0,24
Мровка ²⁰		0,82	0,77	0,79	0,05
Эксперимент		—	—	0,80	0,36

В более сложных случаях расчёты практически невозможны. Очевидно, что квантовая механика в настоящее время мало применима к разрешению наших задач. Положение с теорией дипольных моментов и эффективных зарядов — величин, необходимых для вычисления интенсивностей в инфракрасных спектрах, — примерно такое же.

§ 4. АДДИТИВНАЯ СХЕМА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКИ

Современная наука о строении вещества широко пользуется идеей аддитивности — по сути дела одной из руководящих в естествознании. Аддитивность означает, что свойства некоторой системы могут быть представлены как суммы свойств определённых структурных единиц, сохраняющихся при переходе от одной сложной системы к другой. Именно с мысленного разложения сложной системы на такие структурные единицы и приходится в ряде случаев начинать аналитическое исследование, рассматривая взаимодействие единиц как отклонение от аддитивности. Задача физика на первой стадии работы состоит в таком выделении реальных структурных единиц, которое имеет подлинный физический смысл, и в нахождении границ применимости схемы аддитивности. На следующей стадии рассматривается взаимодействие структурных единиц, отклонения от принятой схемы. Естественно, что схема аддитивности имеет тем большее содержание, чем незначительнее отклонения от неё по сравнению с аддитивными величинами. Эти идеи лежат в основе современного атомизма.

Молекулярная оптика в целом и, в частности, электрооптика колебаний имеют дело с двумя основными физическими величинами: тензором поляризуемости и вектором электрического момента. Спрашивается, каковы те структурные единицы, на которые может быть разбита сложная молекула, чтобы её поляризуемость и дипольный момент выражались аддитивно — хотя бы в нулевом приближении. Очевидно, что нахождение таких единиц существенно упрощает задачу.

Напрашивается выделение в качестве структурных единиц отдельных атомов и ионов. Действительно, известно, что, например, молекулярная рефракция — иными словами след тензора поляризуемости — с высокой точностью подчиняется закону аддитивности рефракций отдельных атомов. Однако это скорее исключение, чем правило; выше мы видели, что теория Зильберштейна, оперирующая с отдельными атомами, имеет весьма ограниченное значение.

Современная химия выделяет в качестве основных структурных единиц валентные связи атомов. Отдельные связи характеризуются определёнными значениями физических величин — длинами, энергиями, дипольными моментами и т. д. При этом в ряде случаев действительно наблюдается хорошая аддитивность. Однако зачастую имеют место отклонения от аддитивности, большие взаимодействия связей. Эти отклонения современная валентная схема химии трактует как так называемый электронный резонанс, как первое приближение, исходя из нулевого приближения аддитивной валентной схемы. Валентная схема химии в широком смысле слова, включая отклонения от аддитивности — электронный резонанс, — находит своё физическое обоснование в квантовой механике, в частности, в учении о направленных валентностях. Выделение отдельных валентных связей, повидимому, приводит к разумным результатам. Существенное упрощение задачи электрооптики колебаний достигается применением идеи аддитивности валентной схемы²². Это — естественное развитие аддитивной схемы молекулярной оптики, сводящейся к следующему. Дипольный электрический момент и поляризуемость молекулы (а также магнитный момент и диамагнитная восприимчивость) могут быть получены аддитивно из соответствующих постоянных отдельных связей.

Аддитивность дипольных моментов широко используется в теории диэлектрической постоянной²³. Квантово-механическое обоснование такой аддитивности можно найти, например, в работе Аллара²⁴. Мы записываем момент молекулы $\mathbf{p}$ как векторную сумму моментов отдельных связей

$$\mathbf{p} = \sum_{n=1}^N \mathbf{p}^{(n)}. \quad (4,1)$$

Суммирование производится по всем связям в молекуле, число которых N .

Скалярная аддитивность следов тензора поляризуемости

$$a = \sum_{n=1}^N a^{(n)} \quad (4,2)$$

применяется при вычислении молекулярной рефракции.

Тензорная аддитивность поляризуемостей была впервые применена Оттербайном⁵, Заксе²⁶, Даллапорта и Даскола²⁷, для вычисления по-

стоянной Керра. Они постулировали аддитивность энергии молекулы в электрическом поле, как суммы энергий отдельных связей. При этом статическая и оптическая поляризуемости отождествлялись, что можно сделать в области, достаточно удалённой от полос поглощения. Потенциальная энергия молекулы в поле

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{ik} b_{ik} E_i E_k, \quad (4,3)$$

здесь $i, k = \xi, \eta, \zeta$ — оси, закреплённые в молекуле. С другой стороны,

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{ik} E_i E_k \sum_{nm} a_{nm} \cos(nmi) \cos(nmk), \quad (4,3a)$$

a_{nm} — поляризуемость отдельной связи, n — индекс связи, $m = 1, 2, 3$ — соответственно трём главным направлениям эллипсоида поляризуемости отдельной связи. Предполагается, что направление самой связи является одним из таких главных направлений и перпендикуляры к ней — двумя другими. Для изолированной связи, для двухатомной молекулы, это всегда верно. $\cos(nmi)$ — направляющий косинус m -ого направления n -ой связи.

Следовательно, можно написать

$$b_{ik} = \sum_{n=1}^N b_{ik}^{(n)}, \quad (4,4)$$

где

$$b_{ik}^{(n)} = \sum_{m=1}^3 a_{nm} \cos(nmi) \cos(nmk), \quad (4,5)$$

аналогично

$$p_i^{(n)} = \mu_n \cos(ni), \quad (4,6)$$

μ_n — электрический момент связи.

Значения a_{nm} , характеризующие n -ую связь, могут быть получены из сопоставления величины постоянных Керра нескольких соединений, содержащих одинаковые связи.

Так, сопоставляя эти величины для CH_3Cl , CH_2Cl_2 и CHCl_3 , Заксе нашёл a_{nm} для $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{Cl}$ связей. В качестве вспомогательных величин привлекались рефракции. Обратное вычисление постоянных Керра даёт неплохое соответствие с опытом (см. табл. 3).

Позднее Шенг-Ниен-Ванг²⁸ и Денби²⁹ вычислили эллипсоиды поляризуемостей ряда гомеоплярных связей, сопоставляя постоянные Керра, степени деполяризации ре-

Таблица 3
Постоянная Керра $\cdot 10^{13}$

Молекула	К измерен.	К вычислен.
CH_3Cl	41	42
CH_2Cl_2	13,7	12,0
CHCl_3	— 28	— 23

леевского рассеяния и величины молекулярной рефракции. Приводим таблицу сравнительных данных:

Поляризуемости связей

Таблица 4

Связь	$\alpha_m \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$	Заксе	Ванг	Денби
C — H	α_1	0,81	0,72	0,79
	$\alpha_2 = \alpha_3$	0,57	0,62	0,58
C — C	α_1	0,23	1,82	1,82
	$\alpha_2 = \alpha_3$	0,54	0,02	0,02
C = C	α_1	3,92	3,02	2,86
	α_2	0,94	0,96	1,06
	α_3	0,35	0,96	1,06
C — Cl	α_1	3,37	3,53	3,67
	$\alpha_2 = \alpha_3$	2,21	2,15	2,08
C — Br	α_1	—	—	5,04
	$\alpha_2 = \alpha_3$	—	—	2,88
H — Cl	α_1	—	3,13	3,13
	$\alpha_2 = \alpha_3$	—	2,39	2,39
H — Br	α_1	—	—	4,23
	$\alpha_2 = \alpha_3$	—	—	3,32
H — J	α_1	—	—	6,58
	$\alpha_2 = \alpha_3$	—	—	4,89

У Заксе мало правдоподобна меньшая поляризуемость C—C вдоль связи, чем перпендикулярно к ней. В то же время анизотропия C—C связи у Ванга и Денби видимо слишком высока. Ванг и Денби ошибочно считают эллипсоид поляризуемости C=C-связи эллипсоидом вращения. π -связи в сложных нелинейных молекулах не имеют цилиндрической симметрии.

Аддитивность эллипсоидов поляризуемости отдельных связей обосновывается, как мы указывали, валентной схемой. Одним из подтверждений её является постоянство электронных частот для данной связи, независимо от других связей в молекуле. Значения поляризуемости определяются электронным спектром молекулы, согласно дисперсионной формуле. Приводим некоторые данные:

Т а б л и ц а 5

Электронные полосы различных связей

Связь	Молекула	λ в Å	Связь	Молекула	λ в Å
C = C	Бутен-1	1875, 1819 1750 — 1730	C — Br	CH ₃ Br C ₂ H ₅ Br	2880—1920 2850—1900
	Пентен-1	1884, 1830 1750 — 1730		Другие предельные бромиды	2850—1900
	Гептен-1	1886, 1831 1750—1730			
C — Cl	CH ₃ Cl	1610—1540	C — J	CH ₃ J	3600—2270
	C ₂ H ₅ Cl	1600—1540		C ₂ H ₅ J	3600—2100
	Другие предельные хлориды	1600—1500			

Критика этих представлений об аддитивности поляризуемостей Стюартом³¹ неосновательна. Он указывал, что необходим учёт взаимодействия. Однако в отсутствие электронного резонанса аддитивная схема молекулярной оптики даёт вполне разумное нулевое приближение. Наличие резонанса потребует новых эмпирических характеристик связи. Так, связь атомов углерода в бензоле, несомненно, имеет α_m , отличные от значений для C—C и C=C связей в алифатических и этиленовых соединениях.

Известно, что такие величины, как постоянная Керра и степень деполаризации релеевского рассеяния, сильно зависят от межмолекулярного взаимодействия. В частности, характерны большие изменения этих величин в жидкостях по сравнению с газами. Эти явления объясняются совместной ориентацией групп молекул в жидкости и не связаны непосредственно с вопросами, относящимися к изолированным молекулам, которыми мы здесь занимаемся (см., впрочем, § 11).

В применении к задачам теории колебательных спектров аддитивная схема несколько видоизменяется. Здесь существенны не самые значения дипольных моментов и поляризуемостей молекул, а их производные по нормальным колебательным координатам. Предположение аддитивности означает в этом случае, что изменения dp/dq и da/dq для данной связи зависят только от изменения длины данной связи. Это, более далеко идущее, предположение было сделано М. В. Волькенштейном²². Аддитивность производных μ' и α' , видимо, соблюдается в более узких пределах, чем аддитивность самих величин μ и α . На это указывает, в частности, очень большая роль взаимодействия (перекрестных членов в потенциальной энергии) при колебаниях молекул, когда колебания одних связей сильно сказываются на колебаниях других связей^{1, 2, 32}. В следующем, первом, приближении необходимо, конечно, учитывать зависимость μ и α данной связи от изменений длин соседних связей, взаимодействующих с нею, и от изменений прилежащих углов.

§ 5. ТЕОРИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ И ПОЛЯРИЗАЦИЙ

В работах М. В. Волькенштейна^{22, 33} и далее М. В. Волькенштейна и М. А. Ельяшевича^{32, 34, 35, 36} была развита теория электрооптических параметров — интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах, основанная на аддитивной схеме. По аналогии с валентно-силовой схемой расчёта колебательных частот^{1, 2, 32} будем говорить о валентно-оптической схеме теории интенсивностей.

Изложим прежде всего основные положения теории в нулевом приближении. Распространив принцип аддитивности на производные поляризуемости и дипольного момента молекулы по нормальным координатам, напомним

$$\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} = \sum \frac{\partial b_{ik}^{(n)}}{\partial Q_j} \quad \text{и} \quad \frac{\partial p_i}{\partial Q_j} = \sum \frac{\partial p_i^{(n)}}{\partial Q_j}. \quad (5,1)$$

Как показал М. А. Ельяшевич^{1, 32}, рациональная методика решения задач, относящихся к колебаниям молекул, связана с введением так называемых естественных валентно-силовых колебательных координат — изменений длин связей q_n и изменений валентных углов γ_s . Очевидно, что координаты q_n как раз подходят к валентно-оптической схеме. Мы можем написать^{22, 34}

$$\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} = \sum_n \sum_t \frac{\partial b_{ik}^{(n)}}{\partial q_t} \frac{\partial q_t}{\partial Q_j} + \sum_n \sum_s \frac{\partial b_{ik}^{(n)}}{\partial \gamma_s} \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_j} \quad (5,2)$$

и аналогичное выражение для дипольного момента.

Нахождение производных естественных координат по нормальным есть задача механики, а не электрооптики колебаний. В приближе-

нии, достаточном для изучения гармонических колебаний — основных частот в спектре, естественные и нормальные координаты связаны линейными соотношениями. Производные $\partial q / \partial Q_j$ и $\partial \gamma_s / \partial Q_j$ дают нам таким образом некоторые численные коэффициенты. Напротив, производные поляризуемостей и дипольных моментов связей по естественным координатам требуют специального рассмотрения.

Перепишем (5,2) в виде суммы «валентного» и «деформационного» членов

$$\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} = \left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} \right)_\gamma + \left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} \right)_q. \quad (5,2a)$$

Воспользовавшись выражениями (4,5) и (4,6), получим

$$\left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} \right)_\gamma = \sum_{nm} \frac{\partial a_{nm}}{\partial q_n} \cos(nmi) \cos(nmk) \frac{\partial q_n}{\partial Q_j}, \quad (5,3)$$

$$\left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} \right)_q = \sum_{nms} a_{nm} \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(nmi) \cos(nmk)] \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_j}. \quad (5,4)$$

Эти выражения справедливы лишь в нулевом приближении валентно-оптической схемы, согласно которому поляризуемость и дипольный момент n -ой связи зависят только от изменения длины этой связи

$$\frac{\partial a_{nm}}{\partial q_l} = \frac{\partial a_{nm}}{\partial q_n} \delta_{nl} \quad \text{и} \quad \frac{\partial a_{nm}}{\partial \gamma_s} = 0, \quad (5,5)$$

где

$$\delta_{nl} = \begin{cases} 1 & n=l \\ 0 & n \neq l. \end{cases}$$

В прямоугольной системе координат выражения (5,3) и (5,4) могут быть существенно упрощены. В виду того, что три главных направления поляризуемости связи, соответствующие $m=1, 2, 3$, перпендикулярны друг к другу, получаем

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_s} \sum_m \cos(nmi) \cos(nmk) = \frac{\partial}{\partial \gamma_s} \delta_{ik} = 0.$$

Откуда

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(n1i) \cos(n1k)] = - \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(n2i) \cos(n2k) + \cos(n3i) \cos(n3k)]$$

и значит

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j} \right)_q = & - \sum \left\{ (a_{n1} - a_{n2}) \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(n2i) \cos(n2k) + \right. \\ & \left. + (a_{n1} - a_{n3}) \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(n3i) \cos(n3k)] \right\}. \end{aligned} \quad (5,4a)$$

Практически особенно важен случай единичных так называемых σ -связей, обладающих симметрией вращения. У них $\alpha_{n2} = \alpha_{n3}$ и выражение (5,4а) принимает совсем простую форму, содержащую только направляющие косинусы самой связи:

$$\left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j}\right)_q = \sum_{ns} (\alpha_{n1} - \alpha_{n2}) \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(n1i) \cos(n1k)] \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_j}. \quad (5,6)$$

Аналогичные преобразования приводят в случае σ -связей валентный член (5,3) к форме

$$\left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j}\right)_r = \sum_n \left\{ \left(\frac{\partial \alpha_{n1}}{\partial q_n} - \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q_n} \right) \cos(n1i) \cos(n1k) + \frac{\partial \alpha_{n2}}{\partial q_n} \delta_{ik} \right\} \frac{\partial q_n}{\partial Q_j}. \quad (5,7)$$

Ещё более простые выражения получаются для производных дипольного момента.

Таким образом, задача вычисления интенсивности (и поляризации) колебательной линии сводится в случае σ -связей к формулам (5,6) и (5,7). Прежде всего необходимо, конечно, знание точной формы молекулы, затем — знание формы колебаний, колебательных координат и, следовательно, производных $\partial q_n / \partial Q_j$ и $\partial \gamma_s / \partial Q_j$. Методы, разработанные М. А. Ельяшевичем^{1, 32} и Б. И. Степановым^{2, 32}, позволяют найти эти производные без большого труда. После этого остаётся определить собственно электрооптические параметры. В нулевом приближении для каждой σ -связи требуется знание трёх величин в случае рамановских спектров: $\alpha_1 - \alpha_2$, $\partial \alpha_1 / \partial q$ и $\partial \alpha_2 / \partial q$, и двух в случае инфракрасных спектров: μ и $\partial \mu / \partial q$. Для π -связи в случае рамановских спектров добавляются ещё $\alpha_1 - \alpha_3$ и $\partial \alpha_3 / \partial q$.

Основная идея валентно-оптической схемы состоит в том, что одни и те же связи характеризуются в разных молекулах одинаковыми значениями α_m , $\partial \alpha_m / \partial q$, μ и $\partial \mu / \partial q$. Таким образом, например, для вычисления интенсивностей и поляризаций в рамановском спектре молекулы, содержащей два рода σ -связей, скажем CH_2Cl_2 , требуется знание шести параметров. Те же самые параметры пригодны для вычислений в случаях других молекул, содержащих прежние связи: CHCl_3 , CH_3Cl , CH_4 , CCl_4 . При этом величины $\partial \alpha_m / \partial q$ и $\partial \mu / \partial q$ играют роль новых физических постоянных, характеризующих связь, наряду с α_m и μ .

Мы уже видели, что непосредственное теоретическое вычисление α_m и μ , а значит и $\partial \alpha_m / \partial q$ и $\partial \mu / \partial q$, фактически невозможно в настоящее время. Естественным является полуэмпирический метод нахождения этих величин^{22, 32, 37}. Значения $\alpha_m - \alpha_n$ могут быть найдены, как мы видели, из постоянной Керра и степени деполяризации релеевского рассеяния. Значения μ находятся из величин дипольных моментов молекул. Для определения $\partial \alpha_m / \partial q$ приходится привлекать

данные по интенсивностям и поляризациям в рамановских спектрах *). Однако, используя часть опытного спектроскопического материала, относящегося к определённым молекулам, и определив нужные параметры, мы сможем предсказать интенсивности колебательных линий для ряда других молекул, содержащих такие же связи.

В случае инфракрасных спектров ценным источником для определения эффективных зарядов связей $\partial\mu/\partial q$ являются значения атомной поляризации и дисперсия показателя преломления (см. § 9).

§ 6. ЭЛЕКТРООПТИКА ВАЛЕНТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ

Формулы предыдущего параграфа ещё до их применения к эффективным расчётам позволяют сделать ряд общих выводов об электрооптических свойствах колебаний молекул.

Обобщённая валентно-силовая модель, применяемая при расчёте механических свойств — частот и формы колебаний молекул^{1,2,32}, естественным образом приводит к разделению колебаний на валентные — такие, при которых изменяются длины валентных связей, а координаты γ равны нулю, и деформационные — при которых меняются валентные углы, а координаты q — нули. Фактически в большинстве случаев и q и γ отличны от нуля одновременно. Однако доли участия длин связей и валентных углов в данном колебании неодинаковы, и разделение колебаний на валентные и деформационные имеет смысл в качестве некоторого грубого приближения. С полным правом в пределах валентной схемы мы можем говорить о валентной и деформационной долях данного колебания. Так мы и поступили в предыдущем параграфе, разделяя тензор $\partial b_{ik}/\partial Q_j$ и вектор $\partial p_i/\partial Q_j$ на валентную и деформационную части.

Рассмотрим отдельно деформационную часть $(\partial b_{ik}/\partial Q_j)_q$. Вычислим след этого тензора A_q . На основании (5,4)

$$\begin{aligned} A_q &= \sum_i \left(\frac{\partial b_{ii}}{\partial Q_j} \right)_q = \sum_l \sum_n \sum_{ms} \alpha_{nl} \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos^2(nml)] \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_j} = \\ &= \sum_n \sum_{ms} \alpha_{nm} \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\sum \cos^2(nml)] \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q_j} = 0. \end{aligned} \quad (6,1)$$

Это имеет следующий наглядный смысл. Деформационные колебания многоатомных молекул сводятся к поворотам отдельных связей из положений равновесия. При этом сферическая часть эллипсоида поляризуемости — след его:

$$a = \sum_i b_{ii} = \sum_n \sum_l b_{ii}^{(n)} = \sum_{nm} \alpha_{nm} [\sum_l \cos^2(nml)] = \sum_{nm} \alpha_{nm} \quad (6,2)$$

*) Представление о порядке величины следа $\partial\alpha/\partial q$ в случаях простых водородо-содержащих молекул можно получить, сравнивая рефракции соединений водорода и дейтерия³⁸.

инвариантен, так как, согласно предположению об аддитивности, сами величины $\alpha_{\dots m}$ при поворотах связей не меняются. Поэтому изменение A_1 следа α равно нулю. Согласно (2,11), отсюда следует, что степень деполяризации рамановской линии, принадлежащей деформационному колебанию, равна $6/7$, независимо от его симметрии⁸⁶. Это положение, справедливое, конечно, лишь в нулевом приближении, дополняет приведённое в § 2 правило Плачека, гласящее, что $\rho = 6/7$ для неполносимметричных колебаний. В то же время для валентных полносимметричных колебаний ρ всегда отлично от нуля. Следовательно, при прочих равных условиях значение ρ может служить приближённой мерой степени участия деформации углов в данном полносимметричном колебании, изменяясь от малых значений для чисто валентных колебаний до величин близких к $6/7$ для колебаний чисто деформационных. Характеристические валентные колебания должны давать поляризованные рамановские линии, притом в тем большей степени, чем более изотропен тензор da/dq связи. Степень деполяризации симметричных колебаний одного и того же типа должна быть больше у тех частот колебаний, в которых в большей степени представлена деформация.

Таблица 6
Степени деполяризации рамановских линий

Молекула	Связь	ν см ⁻¹	Характер колебания*)	ρ
CH ₃ Cl	C — Cl	712	$\nu(s)$	0,2
C ₂ H ₅ Cl	C — Cl	656	$\nu(s)$	0,15
CH ₃ Br	C — Br	594	$\nu(s)$	0,2
C ₂ H ₅ Br	C — Br	560	$\nu(s)$	0,19
C ₂ H ₅ J	C — J	500	$\nu(s)$	0,22
CH ₃ SH	C — S	704	$\nu(s)$	0,3
XYCO	C = O	1663—1735	ν	0,34—0,42
CH ₂ Cl ₂	C — Cl	283 700	$\delta(s)$ $\nu(s)$	0,43 0,09
CH ₂ Br ₂	C — Br	174 577	$\delta(s)$ $\nu(s)$	0,35 0,11
CH ₂ J ₂	C — J	121 483	$\delta(s)$ $\nu(s)$	0,42 0,19
(C ₂ H ₅) ₂ O	C — O	438 840	$\delta(s)$ $\nu(s)$	0,48 0,29
SO ₂	S = O	525 1145	$\delta(s)$ $\nu(s)$	0,50 0,18
$\diagup$ CH ₂	C — H	~ 1450 ~ 2850	$\delta(s)$ $\nu(s)$	$\sim 0,86$ $\sim 0,10$

*) ν — преимущественно валентное, δ — деформационное, s — симметричное колебание.

Эти положения подтверждаются опытом. Приведём таблицу значений ρ для характеристических колебаний молекул типа XY и симметрических колебаний трёхугольных молекул типа XY₂ (табл. 6).

Особенно характерен случай CH₂-группы, у которой симметричное деформационное колебание даёт линию с $\rho = 6,7^*$).

Вообще, согласно (5,4а) и (5,6), интенсивности и поляризации рамановских линий деформационных колебаний зависят только от анизотропии $\alpha_{nm} - \alpha_{nm'}$ самих тензоров поляризуемости отдельных связей. Напротив, можно легко показать, исходя из (5,7), что в случае валентных колебаний след A_q зависит только от следов тензоров $\partial\alpha/\partial q$ отдельных связей, а анизотропия B_q от их анизотропий.

Особый практический интерес для структурного молекулярного анализа представляет случай валентных колебаний группы N одинаковых σ -связей, образующих друг с другом одинаковые углы ϑ (например группы CH, CH₂, CH₃ часто фигурирующие в молекулах органических соединений). Определим, как в этом специальном случае зависят электрооптические параметры чисто валентных симметричных колебаний от числа связей N и угла ϑ ⁴¹.

Для рамановского спектра, согласно (5,7), след

$$A_N = \sum_i \left(\frac{\partial b_{ii}}{\partial Q} \right)_T = \frac{\partial q}{\partial Q} N \left(\frac{\partial a_1}{\partial q} + 2 \frac{\partial a_2}{\partial q} \right) = \frac{\partial q}{\partial Q} N A_1 \quad (6,3)$$

квадрат анизотропии

$$\begin{aligned} B_N^2 &= \frac{3}{2} \sum_{ik} \left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q} \right)_T^2 - \frac{1}{2} \left[\sum_i \left(\frac{\partial b_{ii}}{\partial Q} \right)_T \right]^2 = \\ &= \left(\frac{\partial q}{\partial Q} \right)^2 N^2 \left(\frac{\partial a_1}{\partial q} - \frac{\partial a_2}{\partial q} \right)^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N} 3 \sin^2 \vartheta \right) = \\ &= \left(\frac{\partial q}{\partial Q} \right)^2 N^2 B_1^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N} 3 \sin^2 \vartheta \right). \end{aligned} \quad (6,4)$$

Здесь A_1 и B_1 — след и анизотропия тензора $\partial\alpha/\partial q$ для отдельной связи. Из (6,3) и (6,4) получаем выражение степени деполяризации, как функции N и ϑ ,

$$\rho_N = \frac{6B_1^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N} 3 \sin^2 \vartheta \right)}{5A_1^2 + 7B_1^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N} 3 \sin^2 \vartheta \right)}, \quad (6,5)$$

ρ_N быстро падает с ростом N. Для тетраэдра XY₄ при N=4 и $\vartheta = 109^\circ 28'$, $\rho_4 = 0$ в соответствии с правилом Плачека (стр. 58).

Приведём расчёты ρ , относящиеся к симметричным валентным C—H-колебаниям в бромометанах (табл. 7). При этом для полуэмпи-

⁴¹) Незнание изложенных правил привело Та-Ю-ву⁸⁹ к ошибочному отнесению некоторых линий с $\rho = 6,7$ к несимметричным колебаниям (ср. 40).

рического определения A_1 и B_1 использованы рамановские спектры хлорометанов. Значения в третьем столбце получены путём строгих расчётов с учётом истинной формы колебаний⁸⁵, в четвёртом столбце — по формуле (6,5).

Таблица 7
Степени деполяризации рамановских линий

Молекула	Частота см^{-1}	ρ_N ⁸⁵	ρ_N ⁸	ρ_N опыт
CH_4	2914	0	0	(0)
CH_3Br	2973	0,05	0,05	0,10
CH_2Br_2	2988	0,13	0,11	0,10
CHBr_3	3021	0,31	0,22	0,25

Формула (6,5) может быть с успехом применена для ориентировочных расчётов степени деполяризации. Приведём ещё один пример — связи S—H . В метилмеркаптane $\text{H}_3\text{C—SH}$ линия 2573 см^{-1} характеристического колебания S—H связи имеет $\rho_1 = 0,30$. Воспользовавшись соотношением

$$\rho_1 = \frac{6B_1^2}{5A_1^2 + 7B_1^2} = \frac{6(\alpha'_1 - \alpha'_2)^2}{5(\alpha'_1 - 2\alpha'_2)^2 + 7(\alpha'_1 - \alpha'_2)^2} = 0,30, \quad (6,6)$$

находим отношение $\alpha'_2 : \alpha'_1 = 0,17$. Подставив в (6,5) при $N=2$ и $\vartheta = 92^\circ 20'$ (опытное значение угла), получаем для сероводорода H—S—H $\rho_2 = 0,10$ вместо опытной величины $\rho = 0,15^*$.

Для вычисления интенсивностей нужно знать $\partial q / \partial Q$. В случае чистовалентных колебаний системы одинаковых связей

$$\partial q / \partial Q = \frac{2\pi\nu}{\sqrt{Nk}}, \quad (6,7)$$

где k — коэффициент упругости связи. Это соотношение получается из выражения потенциальной энергии полносимметричного валентного колебания:

$$U = \sum_{n=1}^N \frac{kq_n^2}{2} = \frac{Nk}{2} q^2 = 2\pi^2 \nu^2 Q.$$

В случае небольших изменений ν при изменении N (ср. столбец второй табл. 7) уравнение (6,7) примет вид

$$\partial q / \partial Q \cong \frac{\text{const}}{\sqrt{N}} \quad (6,7a)$$

*) Отметим, что точность экспериментальных определений ρ обычно невелика, ошибки в большинстве работ достигают десятков процентов.

и интенсивность рамановской линии полносимметричного колебания, согласно (2,12),

$$I_N^R \sim Nf \left\{ 5A_1^2 + 13B_1^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N} 3 \sin^2 \vartheta \right) \right\}, \quad (6,8)$$

где

$$f \sim \frac{(\nu - \nu_0)^4}{\nu} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)}.$$

Интенсивность I_N^R рамановской линии полносимметричного колебания растёт с ростом числа связей N . Это обстоятельство также подтверждается опытом. Напротив, в случае инфракрасных спектров интенсивность падает с ростом N ^{41, 42}. Имеем, согласно (2,13) и (2,14),

$$\begin{aligned} I_N^r &\sim \sum_N \left(\frac{\partial p_i}{\partial Q} \right)^2 = \sum_i \left(\sum_{n=1}^N \frac{\partial \mu_n}{\partial q} \cos(ni) \frac{\partial q}{\partial Q} \right)^2 = \\ &= \left(\frac{\partial q}{\partial Q} \right)^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 N \{ 1 + (N-1) \cos \vartheta \} \end{aligned} \quad (6,9)$$

и в силу (6,7а)

$$I_N^r \cong I_1^r \{ 1 + (N-1) \cos \vartheta \}. \quad (6,9a)$$

Если ϑ — тетраэдрический угол,

$$I_2 \cong \frac{2}{3} I_1, \quad I_3 \cong \frac{1}{3} I_1, \quad I_4 = 0.$$

Наиболее интенсивны и характерны в инфракрасных спектрах, однако, не симметричные, а антисимметричные колебания. Рассмотрение задачи в общем виде не приводит здесь к простой формуле, так как речь идёт о вырожденных колебаниях.

§ 7. МЕТОД РАСЧЁТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ И ПОЛЯРИЗАЦИЙ 22, 32, 33, 34, 35

Эффективные расчёты интенсивностей и поляризаций, согласно изложенной теории, несмотря на принципиальную простоту, требуют ряда специальных приёмов, без которых они становятся чрезвычайно затруднительными. Особенно важно последовательное применение свойств симметрии, значительно упрощающее задачу.

Основные выражения (5,3), (5,4) и аналогичные им для дипольного момента содержат косинусы углов, образуемых валентными связями и перпендикулярами к ним (главными направлениями эллипсоидов поляризуемости связей) с прямоугольными координатами, закреплёнными в молекуле. В случае σ -связей, согласно (5,6), (5,7), нужны только направляющие косинусы самих связей. Поэтому для решения электрооптической задачи вместо валентно-силовых координат γ — изменений валентных углов между связями — приходится ввести так называемые валентно-оптические

координаты β — изменения углов, образованных связями с координатными осями. Имеем

$$d \cos(n1i) = -\sin(n1i) \beta_{1i}. \quad (7,1)$$

В силу условия ортогональности

$$\sum_i \cos(n1i) \sin(n1i) \beta_{1i} = 0 \quad (7,2)$$

каждая тройка β_{11} , β_{12} , β_{13} выражается через две независимых угловых координаты φ_n и ψ_n , определяющие поворот n -ой связи (например изменения широты и долготы). Валентно-оптические координаты для каждой связи будут, таким образом, q_n , φ_n и ψ_n . Общее число связей N , мы получили всего $3N$ валентно-оптических координат, из которых 3 относятся к вращательным степеням свободы. Число естественных валентно-силовых координат (q_n , γ_s) равно $3N-3$. Три недостающих условия, необходимых для перехода от валентно-силовых к валентно-оптическим координатам, — это условия равенства нулю компонент момента количества движения. Учитывая эти условия, мы отделяем колебания от вращений и вычисляем тензоры $\frac{\partial b}{\partial Q}$ или

векторы $\frac{\partial p}{\partial Q}$ для чисто колебательных движений. Эти условия без труда получаются в явном виде при помощи координат Якоби^{32, 43, 44}, описывающих положение каждой последующей массы по отношению к центру тяжести всех предыдущих.

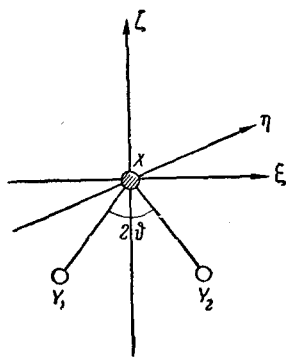


Рис. 1.

Учёт свойств симметрии осуществляется следующим образом. Подобно задаче о механике колебаний, электрооптическая задача решается для каждого типа колебаний отдельно. С этой целью вводятся координаты симметрии — линейные комбинации валентно-оптических координат, удовлетворяющие требованиям симметрии, т. е. преобразующиеся между собой при операциях симметрии неприводимым образом^{1, 5, 32, 34, 35}. Каждая координата симметрии является линейной комбинацией эквивалентных координат —

изменений однотипных связей или же углов, образованных однотипными связями и расположенными одинаковым образом.

Выражение производной поляризуемости (или дипольного момента) по нормальной координате, принадлежащей к данному типу симметрии « x », приводится к форме

$$\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_j^{(x)}} = \sum_{\lambda} \frac{\partial b_{ik}}{\partial q_{\lambda}^{(x)}} C_{\lambda}^{(x)} + \frac{\partial b_{ik}}{\partial \varphi_{\lambda}^{(x)}} E_{\lambda}^{(x)} + \frac{\partial b_{ik}}{\partial \psi_{\lambda}^{(x)}} F_{\lambda}^{(x)}, \quad (7,3)$$

где коэффициенты C , E , F означают производные соответствующих валентно-оптических координат по нормальным. Суммирование производится по всем эквивалентным координатам данного типа.

Рассмотрим молекулу XY_2 . Прежде всего выбираем прямоугольные оси координат, фиксированные относительно равновесной конфигурации молекулы. Из простых соображений симметрии следует выбор осей, указанный на рис. 1, — ось проходит по биссектрисе угла YXY , ось лежит в плоскости чертежа. Выражения направляющих косинусов и синусов равновесных углов между связями и выбранными осями приводятся в таблице 8.

Равновесные значения длины связи XY — s , угла YXY — 2ϑ . Валентно-силовые координаты q_1 , q_2 , γ . Валентно-оптические: q_1 , q_2 , $\beta_{1\xi}$, $\beta_{1\eta}$, $\beta_{1\zeta}$, $\beta_{2\xi}$, $\beta_{2\eta}$, $\beta_{2\zeta}$. Из них $\beta_{1\eta} = \beta_{2\eta} = 0$, так как колебания происходят в плоскости $\xi\zeta$. Обозначив φ_1 и φ_2 изменения углов между связями и отрицательным направлением оси ζ (рис. 2), получим

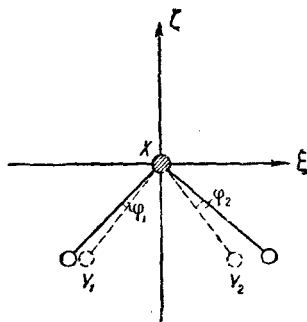


Рис. 2.

$$\beta_{1\xi} = \varphi_1, \quad \beta_{1\zeta} = -\varphi_1, \quad \beta_{2\xi} = -\varphi_2, \quad \beta_{2\zeta} = -\varphi_2. \quad (7,4)$$

Число координат φ_1 , φ_2 на единицу больше числа валентно-силовых

Т а б л и ц а 8

Направляющие косинусы и синусы

Номера связей n	1			2		
Оси координат i	ξ	η	ζ	ξ	η	ζ
$\cos(ni) \dots \dots$	$-\sin \vartheta$	0	$-\cos \vartheta$	$\sin \vartheta$	0	$\cos \vartheta$
$\sin(ni) \dots \dots$	$\cos \vartheta$	1	$\sin \vartheta$	$\cos \vartheta$	1	$\sin \vartheta$

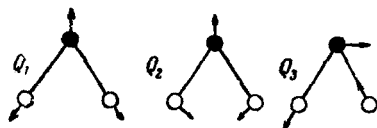


Рис. 3.

угловых координат (γ), так как им соответствует одна вращательная степень свободы (вращение вокруг оси η).

Колебания молекулы XY_2 принадлежат двум типам симметрии — они могут быть симметричными и антисимметричными относительно плоскости $\xi\eta$ (ср. рис. 3). Введём координаты симметрии $q^{(s)}$, $q^{(as)}$, $\varphi^{(s)}$, $\varphi^{(as)}$. Имеем в случае симметричных колебаний

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(s)}, \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(s)}, \quad (7,5)$$

в случае антисимметричного колебания

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(as)}, \quad \varphi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(as)} \quad (7,5a)$$

и аналогичные выражения для q_1 и q_2 .

Множитель $1/\sqrt{2}$ введён для нормировки. Выражая координаты симметрии через нормальные координаты Q_1, Q_2, Q_3 , имеем:

$$\left. \begin{aligned} q^{(s)} &= C_1 Q_1 + C_2 Q_2, & q^{(as)} &= C_3 Q_2, \\ \gamma^{(s)} &= D_1 Q_1 + D_2 Q_2, & \gamma^{(as)} &= 0, \\ \varphi^{(s)} &= E_1 Q_1 + E_2 Q_2, & \varphi^{(as)} &= E_3 Q_3. \end{aligned} \right\} \quad (7,6)$$

Тип as — включает вращение вокруг оси η . C, D, E — численные коэффициенты. Находим связь между ними (см. рис. 2)

$$\gamma = \varphi_1 + \varphi_2.$$

Откуда, согласно (7,5),

$$\gamma^{(s)} = \sqrt{2} \varphi^{(s)}$$

и значит:

$$\left. \begin{aligned} D_{1,2} &= \sqrt{2} E_{1,2}, \\ E_{1,2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} D_{1,2}. \end{aligned} \right\} \quad (7,7)$$

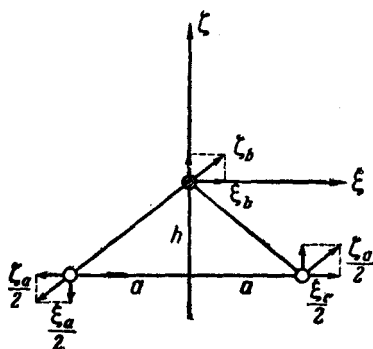


Рис. 4.

Коэффициент E_3 находится из условия равенства нулю компоненты момента количества движения по оси η (рис. 4).

$$M_\eta = \mu_a \cdot 2a \cdot \dot{\xi}_a + \mu_b \cdot h \cdot \dot{\xi}_b = 0. \quad (7,8)$$

Здесь

$$\mu_a = \frac{m_y}{2}, \quad \mu_b = \frac{2m_x m_y}{m_x + 2m_y}$$

a — половина основания, h — высота треугольника YXY . Выражая координаты Якоби ζ_a и ξ_b через валентно-оптические, получим

$$\left. \begin{aligned} \zeta_a &= (q_1 - q_2) \cos \vartheta - s(\varphi_1 - \varphi_2) \sin \vartheta, \\ \xi_b &= \frac{1}{2} (q_1 - q_2) \sin \vartheta + \frac{1}{2} s(\varphi_1 - \varphi_2) \cos \vartheta \end{aligned} \right\} \quad (7,9)$$

и, подставив в (7,8), имеем

$$s(\dot{\varphi}_2 - \dot{\varphi}_1) = \frac{\left(1 - \frac{m_x}{m_x + 2m_y}\right) \operatorname{ctg} \vartheta}{1 + \frac{m_x}{m_x + 2m_y} \operatorname{ctg}^2 \vartheta} (\dot{q}_2 - \dot{q}_1). \quad (7,8a)$$

Или

$$E_3 = \frac{1}{s} \frac{\left(1 - \frac{m_x}{m_x + 2m_y}\right) \operatorname{ctg} \vartheta}{1 + \frac{m_x}{m_x + 2m_y} \operatorname{ctg}^2 \vartheta} C_3. \quad (7,10)$$

Таким образом, коэффициенты E выражены через C и D . Эти последние находятся из условия нормировки. Потенциальная энергия колебаний молекулы XY_2 ^{1, 2, 32, 45}

$$U = \frac{k_q}{2} (q_1^2 + q_2^2) + h q_1 q_2 + a (q_1 + q_2) \gamma + \frac{k_\gamma \gamma^2}{2}, \quad (7,11)$$

с другой стороны,

$$U = \frac{\omega_1^2 Q_1^2}{2} + \frac{\omega_2^2 Q_2^2}{2} + \frac{\omega_3^2 Q_3^2}{2}. \quad (7,12)$$

Подставляя (7,6) в (7,11) и сравнивая с (7,12), найдём C и D как функции ω_i и динамических коэффициентов k_q, k_γ, h, a . Таким образом, мы находим численные коэффициенты C, E , нужные для выражения (7,3).

Переходим к собственно электрооптической части задачи. Составим производные b_{ik} и p_i по координатам симметрии и суммируем по всем эквивалентным координатам, согласно (7,3). На основании (5,6) и (5,7) имеем в нашем случае ($\mathcal{J}$ -связи)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial b_{ik}}{\partial q_n} &= \left(\frac{\partial a_1}{\partial q_n} - \frac{\partial a_2}{\partial q_n} \right) \cos(ni) \cos(nk) + \frac{\partial a_2}{\partial q_n} \delta_{ik}, \\ \frac{\partial p_i}{\partial q_n} &= \frac{\partial \mu}{\partial q_n} \cos(ni), \\ \frac{\partial b_{ik}}{\partial \varphi_n} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\partial}{\partial \varphi_n} \{ \cos(ni) \cos(nk) \}, \\ \frac{\partial p_i}{\partial \varphi_n} &= \mu \frac{\partial}{\partial \varphi_n} \cos(ni) \end{aligned} \right\} \quad (7,13)$$

и сходные выражения для производных по координатам симметрии. Воспользовавшись табл. 8, получаем следующую таблицу производных (табл. 9).

Суммируя по $n=1,2$, согласно (7,3), мы получаем окончательные выражения для тензоров $\partial b / \partial Q_j$ и векторов $\partial p / \partial Q_j$:

Тип $s, j=1,2$.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial b_{\xi\xi}}{\partial Q_j} &= C_j \sqrt{2} [(\alpha_1 - \alpha'_2) \sin^2 \vartheta + \alpha'_2] + E_j 2\sqrt{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \sin \vartheta \cos \vartheta, \\ \frac{\partial b_{\eta\eta}}{\partial Q_j} &= C_j \sqrt{2} \alpha'_2, \\ \frac{\partial b_{\xi\eta}}{\partial Q_j} &= C_j \sqrt{2} [(\alpha'_1 - \alpha'_2) \sin^2 \vartheta + \alpha'_2] - E_j 2\sqrt{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \sin \vartheta \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (7,14)$$

Составление производных поляризуемости и дипольного

Координаты	Выражения через координаты симметрии		Составляющие	
	Тип s	Тип as	$b_{\xi\xi}$	$b_{\eta\eta}$
q_1	$\frac{1}{\sqrt{2}} q^{(s)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} q^{(as)}$	$(a'_1 - a'_2) \sin^2 \vartheta + a'_2$	a'_2
q_2	$\frac{1}{\sqrt{2}} q^{(s)}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} q^{(as)}$	$(a'_1 - a'_2) \sin^2 \vartheta + a'_2$	a'_2
$\beta_{1\xi} = \varphi_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(s)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(as)}$	$2(a_1 - a_2) \sin \vartheta \cos \vartheta$	0
$\beta_{1\xi} = -\varphi_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(s)}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(as)}$	0	0
$\beta_{2\xi} = -\varphi_2$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(s)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(as)}$	$-2(a_1 - a_2) \sin \vartheta \cos \vartheta$	0
$\beta_{2\xi} = \varphi_2$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(s)}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi^{(as)}$	0	0
Производные	по $q^{(s)}$	—	$\sqrt{2}[(a'_1 - a'_2) \sin^2 \vartheta + a'_2]$	$\sqrt{2} a'_2$
по координатам	по $\varphi^{(s)}$	—	$2\sqrt{2}(a_1 - a_2) \sin \vartheta \cos \vartheta$	0
симметрии	—	по $q^{(as)}$	0	0
	—	по $\varphi^{(as)}$	0	0

Недиагональные члены тензора — нули.

$$\frac{\partial p_{\xi}}{\partial Q_j} = \frac{\partial p_{\eta}}{\partial Q_j} = 0, \quad \frac{\partial p_{\zeta}}{\partial Q_j} = -C_j \sqrt{2} \mu' \cos \vartheta + E_j \sqrt{2} \mu \sin \vartheta. \quad (7,14a)$$

Тип as , $j=3$.

Все компоненты тензора — нули, за исключением

$$\frac{\partial b_{\xi\eta}}{\partial Q_3} = C_3 \sqrt{2} (a'_1 - a'_2) \sin \vartheta \cos \vartheta + E_3 \sqrt{2} (a_1 - a_2) (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta), \quad (7,15)$$

$$\frac{\partial p_{\xi}}{\partial Q_3} = -C_3 \sqrt{2} \mu' \sin \vartheta - E_3 \sqrt{2} \mu \cos \vartheta, \quad \frac{\partial p_{\eta}}{\partial Q_3} = \frac{\partial p_{\zeta}}{\partial Q_3} = 0. \quad (7,15a)$$

Т а б л и ц а 9

момента по координатам симметрии для XY_2

тензора поляризуемости				Составляющие вектора дипольного момента		
b_{zz}	$b_{z\eta}$	$b_{\xi z}$	$b_{\eta z}$	p_z	p_η	p_ξ
$(\alpha'_1 - \alpha'_2) \cos^2 \vartheta + \alpha'_2$	0	$(\alpha'_1 - \alpha'_2) \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$	0	$-\mu' \sin \vartheta$	0	$-\mu' \cos \vartheta$
$(\alpha'_1 - \alpha'_2) \cos^2 \vartheta + \alpha'_2$	0	$-(\alpha'_1 - \alpha'_2) \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$	0	$\mu' \sin \vartheta$	0	$-\mu' \cos \vartheta$
0	0	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \vartheta$	0	$-\mu \cos \vartheta$	0	0
$2(\alpha_1 - \alpha_2) \sin \vartheta \cos \vartheta$	0	$(\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \vartheta$	0	0	0	$-\mu \sin \vartheta$
0	0	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \vartheta$	0	$-\mu \cos \vartheta$	0	0
$2(\alpha_1 - \alpha_2) \sin \vartheta \cos \vartheta$	0	$(\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \vartheta$	0	0	0	$-\mu \sin \vartheta$
$\sqrt{2}[(\alpha'_1 - \alpha'_2) \cdot \cos^2 \vartheta + \alpha'_2]$	0	0	0	0	0	$-\sqrt{2} \mu \cos \vartheta$
$-2\sqrt{2}(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$	0	0	0	0	0	$\sqrt{2} \mu \sin \vartheta$
0	0	$\sqrt{2}(\alpha'_1 - \alpha'_2) \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta$	0	$-\sqrt{2} \mu' \sin \vartheta$	0	0
0	0	$\sqrt{2}(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot [\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta]$	0	$-\sqrt{2} \mu \cos \vartheta$	0	0

Таким образом, задача решена в нулевом приближении аддитивной схемы. При этом необходимо, конечно, знание точной формы колебаний для нахождения коэффициентов S и E . Современные методы дают нам эту возможность^{1, 2, 32}. Параметры α'_1 , α'_2 , μ' находятся, как уже указывалось, полуэмпирически, с помощью значений $\alpha_1 - \alpha_2$, μ , полученных иными методами. В работах М. Волькенштейна и М. Ельяшевича^{32, 34, 35} приводятся тензоры $\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q}$ и векторы $\frac{\partial p_i}{\partial Q}$ также и для молекул XY_2Z_2 , XY_3Z , XY_4 .

В теории первого приближения число параметров возрастает, так как наряду с изменениями поляризуемости и дипольного момен-

та данной связи при изменении её длины, необходимо, в силу отклонения от аддитивности, учитывать производные $\frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial q_t}$ и $\frac{\partial \mu_n}{\partial q_t}$ при $t \neq n$, а также производные по валентным углам. В случае XY_2 добавляются параметры:

$$\frac{\partial \alpha_{11}}{\partial q_2} = \frac{\partial \alpha_{21}}{\partial q_1}, \quad \frac{\partial \alpha_{12}}{\partial q_2} = \frac{\partial \alpha_{22}}{\partial q_1}, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial q_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial q_1} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \alpha_1}{\partial \gamma}, \quad \frac{\partial \alpha_2}{\partial \gamma}, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial \gamma}, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial \gamma}.$$

Соответствующая методика расчётов разработана М. А. Ельяшевичем^{32, 46}.

Правила отбора для A и B , выведенные Плачеком (стр. 58), соблюдаются в излагаемой теории автоматически. Это — естественный результат. В случае высокосимметричных молекул тензоры $\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q}$ и векторы $\frac{\partial p_i}{\partial Q}$ для совместно вырожденных колебаний получаются равными по абсолютному значению. Поэтому соответствующая интенсивность должна быть просто умножена на степень вырождения.

§ 8. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

Описанная методика была применена к расчёту интенсивностей и поляризаций в рамановских спектрах хлоро- и бромпроизводных метана³⁵. Для этих соединений имеются сравнительно надёжные экспериментальные данные, чего нельзя сказать о подавляющем большинстве других молекул. Экспериментальная работа в этой области только начинается. Группа молекул CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CH_4 , CH_3Br , CH_2Br_2 , CHBr_3 , CBr_4 , согласно аддитивной схеме, строится из трёх типов связей: $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{H}$. Это — σ -связи. Всего, следовательно, нужно шесть параметров $\frac{\partial \alpha_m}{\partial q}$ — по 2 для каждой связи и три величины $\alpha_1 - \alpha_2$. Последние величины получены Денби (§ 4). Для нахождения шести производных используются шесть наиболее надёжных значений степеней деполяризации определённых валентных колебаний, отмеченных в табл. 10 жирным шрифтом. Амплитуды и частоты колебаний указанных молекул точно определены Б. Степановым⁴⁷. Приводим результаты в табл. 10.

Используя значения $\alpha_1 - \alpha_2$, полученные Денби, и подчеркнутые в таблице значения ρ , получаем:

$$\text{Для } \text{C}-\text{H} \quad \alpha'_1 = 1,28 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2, \quad \alpha'_2 = 0,31 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$$

$$\text{Для } \text{C}-\text{Cl} \quad \alpha'_1 = 2,82 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2, \quad \alpha'_2 = 0,68 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$$

$$\text{Для } \text{C}-\text{Br} \quad \alpha'_1 = 3,23 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2, \quad \alpha'_2 = 0,83 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$$

Таблица 10

Вычисленные и измеренные интенсивности и поляризации
в рамановских спектрах галоидометанов

Молекула	Частота в см^{-1}	Форма колебания	Интенсивность		Деполаризация	
			выч.	изм.	выч.	изм.
CCl_4	459	ν (C—Cl)	(10)	(10)	0	—
	217	$as_2\delta$ (Cl—C—Cl)	13,2	9	6/7	—
	775	$as_3\nu$ (C—Cl)	2,3	5	6/7	—
	313	$as_3\delta$ (Cl—C—Cl)	9,2	10	6/7	—
CHCl_3	667	ν (C—Cl)	(10)	(10)	0,04	0,10
	3020	ν (C—H)	2,1	3	0,22	0,22
	366	$s\delta$ (Cl—C—Cl)	5,6	5	0,41	0,21
	761	$as_2\nu$ (C—Cl)	18,8?	4	(6/7)	0,78
	1215	$as_2\delta$ (H—C—Cl)	1,4	0	(6/7)	0,85
	262	$as_2\delta$ (Cl—C—Cl)	7,4	5	(6/7)	0,77
CH_2Cl_2	700	ν (C—Cl)	(10)	(10)	0,09	0,09
	2986	ν (C—H)	2,5	3,1	0,11	0,27
	283	$s\delta$ (Cl—C—Cl)	6,3	6,3	0,77	0,43
	1418	$s\delta$ (H—C—H)	0,8	0,9	0,75	0,88
	3046	$as\nu$ (C—H)	1,0	—	(6/7)	D
	896	$as\delta$ (H—C—Cl)	0,4	—	(6/7)	—
	736	$as\nu$ (C—Cl)	2,3	2,0	(6/7)	0,79
	1266	$as\delta$ (H—C—Cl)	0,1	—	(6/7)	—
	1149	$as\delta$ (H—C—Cl)	0,6	0,5	(6/7)	0,89
CH_3Cl	712	ν (C—Cl)	(10)	(10)	0,20	0,20
	2967	ν (C—H)	4,8	10	0,05	0,05
	1355	$s\delta$ (H—C—H)	0,3	0	0,52	P
	3038	$as_2\nu$ (C—H)	2,4	2	(6/7)	0,86
	1020	$as_2\delta$ (H—C—Cl)	1,6	0	(6/7)	—
	1460	$as_2\delta$ (H—C—H)	2,2	2	(6/7)	~ 1
CH_4	2914	ν (C—H)	(10)	(10)	(0)	—
	1520	$as_2\delta$ (H—C—H)	3,1	0	(6/7)	—
	3022	$as_3\nu$ (C—H)	9,0	2	(6/7)	—
	1304	$as_3\delta$ (H—C—H)	2,1	0	(6/7)	—
CH_3Br	610	ν (C—Br)	(10)	(10)	0,20	0,20
	2973	ν (C—H)	3,9	7,5	0,05	0,10
	1306	$s\delta$ (H—C—H)	0,1	0,9	0,24	P
	3061	$as_2\nu$ (C—H)	2,0	1,2	(6/7)	0,86
	957	$as_2\delta$ (H—C—Br)	1,6	0	(6/7)	—
	1450	$as_2\delta$ (H—C—H)	0,9	0	(6/7)	D

Таблица 10 (продолжение)

Молекула	Частота в см^{-1}	Форма колебания	Интенсивность		Деполаризация	
			выч.	изм.	выч.	изм.
CH_2Br_2	577	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	(10)	(10)	0,11	0,11
	2988	$\nu(\text{C}-\text{H})$	2,0	1,6	0,11	0,10
	174	$\delta(\text{Br}-\text{C}-\text{Br})$	12,1	7,6	0,77	0,37
	1387	$\delta(\text{H}-\text{C}-\text{H})$	0,6	0,8	0,44	0,53
	3054	$\nu(\text{C}-\text{H})$	0,8	0,1	(6/7)	0,85
	806	$\delta(\text{H}-\text{C}-\text{Br})$	0,7	—	(6/7)	—
	638	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	2,8	2,4	(6/7)	0,87
	1181	$\delta(\text{H}-\text{C}-\text{Br})$	0,1	0,1	(6/7)	0,82
	1090	$\delta(\text{H}-\text{C}-\text{Br})$	0,5	0,2	(6/7)	0,92
CHBr_3	539	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	(10)	(10)	(0,10)	0,09
	3021	$\nu(\text{C}-\text{H})$	1,6	5,7	0,22	0,25
	222	$\delta(\text{Br}-\text{C}-\text{Br})$	7,5	11,4	0,39	0,18
	655	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	24,0?	7,2	(6/7)	0,58
	1144	$\delta(\text{H}-\text{C}-\text{Br})$	0,8	2,9	(6/7)	0,81
	154	$\delta(\text{Br}-\text{C}-\text{Br})$	9,8	8,6	(6/7)	0,79
CBr_4	265	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	(10)	(10)	(0)	—
	125	$\delta(\text{Br}-\text{C}-\text{Br})$	20,3	10	(6/7)	—
	667	$\nu(\text{C}-\text{Br})$	0,8	2	(6/7)	—
	183	$\delta(\text{Br}-\text{C}-\text{Br})$	14,6	8	(6/7)	—

s — симметричное, as — антисимметричное, ν — преимущественно валентное, δ — преимущественно деформационные колебания. Индексы 2 и 3 — степени вырождения.

О физическом смысле этих величин см. ниже § 10. С помощью этих значений рассчитаны остальные интенсивности и поляризации.

Табл. 10 показывает, что уже в нулевом приближении изложенная теория позволяет установить правильное распределение интенсивностей и поляризаций в спектре, т. е. найти их зависимость от формы колебаний. В таблице приведены относительные интенсивности отдельно для каждой молекулы; теория позволяет рассчитать их в единой шкале³⁵, однако, мы не располагаем соответствующими экспериментальными данными для проверки. Расхождения между измеренными и рассчитанными значениями I и ρ объясняются большей частью недостаточностью нулевого приближения аддитивной схемы. Так, согласно правилу § 6, в нулевом приближении для полносимметричных деформационных колебаний имеем $\rho = 0,86$ ($\equiv 6/7$). В действительности $\rho < 0,86$. Отсюда получаются слишком высокие теоретические значения ρ для частот CHCl_3 366, CH_2Cl_2 283, CHBr_3 222, CH_2Br_2 174. Вероятно той же причиной — недостаточностью нулевого приближения — объясняются аномально большие

теоретические интенсивности валентных антисимметричных колебаний CHCl_3 761 и CHBr_3 655. Дальнейшие подробности см. в оригинальной работе³⁵.

Следует отметить, что большая часть опытных данных по интенсивностям получена при помощи грубой визуальной оценки. Кроме того, вычисления относятся к интегральным, а измерения обычно к дифференциальным интенсивностям. Поэтому трудно говорить о точном количественном согласии.

В таблицах взяты в скобки значения ρ , которые получаются уже из одних только свойств симметрии, по правилам Плачека (§ 2) независимо от предложенной теории.

При помощи валентно-оптической схемы были рассчитаны также интенсивность и поляризации в рамановских и в инфракрасных спектрах дейтерометанов: CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 ⁴⁸, однако, эти вычисления пока не могут быть проверены полностью из-за недостаточности опытных данных.

Недавно Гертруд Нордгейм и Герта Шпонер⁴⁹ опубликовали работу, в которой валентно-оптическая схема применяется для характеристики C—Cl -колебаний в дихлорбензолах. Задача, которую ставили авторы, сводилась не к строгому расчёту, а лишь к приближённой оценке, полезной при анализе спектра. Поэтому не разбирается вопрос о форме колебаний и молекулы Π —, M — и O —дихлорбензола трактуются как две C—Cl -связи, расположенные соответственно под углами $2\theta = 180, 120$ и 60° . Для характеристики эллипсоида $\frac{\partial a_m}{\partial q} \text{C—Cl}$ -связи привлекается величина $\rho = 0,13$ C—Cl -частоты в монохлорбензоле.

Нордгейм и Шпонер записывают тензоры α' для каждой из связей C—Cl в форме, не приведённой к главным осям, как α'_{ik} , где $i, k = x, y, z$ (оси отнесены к связи). В молекуле фиксируются неподвижные оси ξ, η, ζ , причём ось ξ проводится по биссектрисе угла, образованного двумя C—Cl -связями, а ось η лежит в плоскости молекулы (рис. 5). Доли поляризуемости, вносимые каждой из связей, считаются аддитивными. Имеем

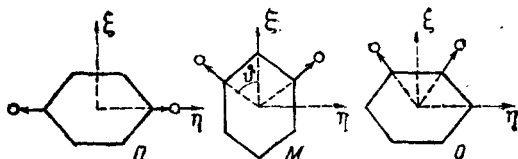


Рис. 5.

$$\alpha'_{\xi\eta} = \sum_{xy} \alpha'_{xy} \cos(x, \xi) \cos(y, \eta). \quad (8,1)$$

Угол поворота для первой связи ϑ , для второй — ϑ' . Тензоры b' для чисто-валентных симметричного и антисимметричного колебаний

имеют вид

$$\left. \begin{aligned} b'_{\xi\eta}(s) &= a_{\xi\eta}^{(1)}(\vartheta) + a_{\xi\eta}^{(2)}(-\vartheta), \\ b'_{\xi\eta}(as) &= a_{\xi\eta}^{(1)}(\vartheta) - a_{\xi\eta}^{(2)}(-\vartheta). \end{aligned} \right\} \quad (8,2)$$

Здесь индексы (1) и (2) нумеруют связи. Получаем

$$\left. \begin{aligned} b'_{\xi\xi}(s) &= 2(a'_{xx} \cos^2 \vartheta + a'_{yy} \sin^2 \vartheta), \\ b'_{\eta\eta}(s) &= 2(a'_{xx} \sin^2 \vartheta + a'_{yy} \cos^2 \vartheta), \\ b'_{\xi\xi}(s) &= 2a'_{zz}, \end{aligned} \right\} \quad (8,3)$$

остальные компоненты — нули и

$$\left. \begin{aligned} b'_{\xi\xi}(as) &= b'_{yy}(as) = b'_{\xi\xi}(as) = b'_{\xi\xi}(as) = b'_{\xi\xi}(as) = 0, \\ b'_{\xi\eta}(as) &= -2(a'_{xx} - a'_{yy}) \sin \vartheta \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (8,4)$$

Эти выражения следует сравнить с (7,14) и (7,15). Очевидно, что в наших прежних обозначениях

$$a'_{xx} = a'_1 \text{ и } a'_{yy} = a'_2.$$

Приводим таблицу вычисленных интенсивностей и поляризаций и измеренных поляризаций:

Таблица 11

Валентные колебания дихлорбензолов

Молекула	$I(s)$	$I(as)$	$\rho(s)$	$\rho(as)$	$\rho(s)$ опыт
Дихлорбензол					
Пара: $\vartheta = 90^\circ$	4×40	0	0,13	—	0,06
Мета: $\vartheta = 60^\circ$	$4 \times 34,4$	$4 \times 5,65$	0,06	6/7	0,25
Орто: $\vartheta = 30^\circ$	$4 \times 34,4$	$4 \times 5,65$	0,06	6/7	0,35
Монохлорбензол	40	—	0,13	—	0,13

Интенсивность для C_6H_5Cl принята условно за 40. Остальные величины отнесены к ней. К сожалению, отсутствуют опытные данные по интенсивностям этих четырёх молекул, выраженные в единой шкале.

При помощи сходных простых приёмов вычислены интенсивности плоских и неплоских деформационных колебаний. Их $\rho = 6/7$, в соответствии с правилом § 6, ибо очевидно, что Нордгейм и Шпонер работают в том же нулевом приближении, отвлекаясь от истинной формы колебаний молекулы. В связи с этим интересно отметить, что результаты табл. 11 могут быть получены непосредственно при помощи формул (6,3) — (6,5). В самом деле, из $\rho = 0,13$ для монохлорбензола имеем $A_1^2 = 7,83 B^2$. Подставив в (6,5) $N = 2$ и ϑ соот-

ветственно равное 180, 120 и 60° получаем для Π —, M — и O —молекул $\rho^{(s)} = 0,13, 0,06$ и $0,06$. Интенсивности, полученные Нордгейм и Шпонер, вычисляются непосредственно по формуле (ср. (6,3) и (6,4))

$$I \sim N^2 \left\{ 5A_1^2 + 13B_1^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N} 3 \sin^2 \vartheta \right) \right\}. \quad (8,5)$$

Таким образом, упрощённая методика Нордгейма и Шпонер даёт неточные результаты, не выходящие за пределы того, что может быть получено при помощи соображений, развитых в § 5. Применимость метода ограничена, ибо основной вопрос о связи с формой колебаний остаётся без разрешения, а в сколько-нибудь сложных случаях метод Нордгейм и Шпонер вообще непригоден.

Приведём, наконец, ещё пример расчёта электрооптических свойств спектра, применимого лишь к одному специальному случаю, но отличающегося весьма высокой точностью.

Лорд и Теллер⁵⁰ рассчитали отношения интенсивностей рамановских линий некоторых колебаний бензола и гексадейтеробензола. Не располагая общим методом решения задачи, эти авторы ограничились сравнением интенсивностей для таких колебаний, формы которых допускают отчётливое разделение на движения С и Н (соответственно D) атомов. Таково дважды вырожденное деформационное колебание E_g^- , при котором углеродное и водородное шестичленные кольца поворачиваются около общей оси, лежащей в плоскости кольца, и полносимметрические чисто валентные колебания A_{1g} — пульсации углеродного и водородного колец. Исходя из известных интенсивностей и степеней деполаризации этих колебаний у бензола, Лорд и Теллер с большой точностью вычислили интенсивность и поляризации для тех же колебаний гексадейтеробензола. Эти результаты весьма интересны, но, как уже сказано, метод имеет очень узкую область применения; общий вопрос о зависимости электрооптических свойств от формы колебаний остаётся открытым.

До сих пор мы говорили исключительно о рамановских спектрах. Расчёты в области инфракрасных спектров затруднены недостатком экспериментального материала. В самом деле, надёжные измерения интенсивностей инфракрасных полос имеются лишь для немногочисленных простых молекул: галоидоводородов, CO, CO₂. Между тем расчёты величин $\frac{d\mu}{dq}$ — эффективных зарядов связей, весьма интересны для изучения электрических свойств молекул. Попытки определения μ' из абсолютных измерений интенсивностей делались в упомянутых только что случаях (см. следующий параграф). Валентно-оптическая схема позволяет, очевидно, рассчитать μ' не из абсолютных, а из относительных определений интенсивности, которые много проще. Здесь необходимы, конечно, значения самих моментов связей μ . Исходя из величины μ для С—Н-связи, равной

$0,4 \cdot 10^{-18}$ CGSE, М. Волькенштейн⁴⁸ рассчитал, пользуясь грубыми данными по интенсивностям инфракрасных спектров дейтерометанов μ' для C—H-связи, и нашёл значение $\mu' = \pm 0,3 \cdot 10^{-10}$ CGSE (вопрос о знаке остаётся открытым, так как эффективный заряд входит в выражения для интенсивностей в квадрате). Наряду с интенсивностями в инфракрасных спектрах, можно использовать для нахождения эффективных зарядов величину атомной поляризации⁵⁰, равной в случае двухатомных молекул

$$P_A = \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0^2 N}{3\pi m \nu^2}, \quad (8,6)$$

а также дисперсию в инфракрасной области. Последний метод применён в цитированной работе⁴⁸. Мы можем написать для показателя преломления газа

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{K_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \quad (8,7)$$

где ν_i — собственные частоты колебаний. Выразим коэффициенты K_i через $\frac{\partial p}{\partial Q_i}$. В простейшем случае колебания одной связи классическое уравнение движения осциллятора в поле имеет вид

$$m\ddot{q} + kq = \varepsilon E_0 e^{2\pi i \nu_0 t}. \quad (8,8)$$

Переходя к нормальной координате

$$Q = \frac{1}{C} q = Q_0 e^{2\pi i \nu_0 t}, \quad (8,9)$$

получим

$$-C4\pi^2\nu^2 Q_0 + C4\pi^2\nu_0^2 Q_0 = \frac{\varepsilon}{m} E_0. \quad (8,10)$$

Но

$$\varepsilon = \frac{\partial p}{\partial q} = \frac{1}{C} \frac{\partial p}{\partial Q}, \quad (8,11)$$

откуда индуцированный момент μ_i

$$\mu_i = \frac{\partial p}{\partial Q} Q_0 = \frac{1}{4\pi^2 m C^2} \frac{(\partial p / \partial Q)^2}{\nu_0^2 - \nu^2} E_0, \quad (8,12)$$

и, согласно формуле Лоренца-Лоренца и (8,12), след поляризуемости

$$\alpha = \frac{M}{4\pi N_A d} (n^2 - 1) = \frac{1}{4\pi^2 m C^2} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)^2}{\nu_0^2 - \nu^2}. \quad (8,13)$$

Следовательно,

$$K = \frac{N_A \cdot d}{\pi \cdot m \cdot M \cdot C^2} \left(\frac{\partial p}{\partial Q}\right)^2, \quad (8,14)$$

d — плотность, N_A — число Авогадро, M — молекулярный вес, m — приведённая масса.

Роллефсон и Хавенс⁵¹ провели точные измерения дисперсии газообразного метана в инфракрасной области. Воспользовавшись отношением данных для K , полученных этими авторами, находим⁴⁸ вновь для C—H-связи

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} = \pm 0,3 \cdot 10^{-10} CGSE = \pm 0,06 e \quad (8, 15)$$

в полном соответствии с результатами другого способа определения; e — заряд электрона.

§ 9. ВАЛЕНТНО-ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА, АНГАРМОНИЧНОСТЬ И ФЕРМИ-РЕЗОНАНС

Мы рассмотрели вопросы, относящиеся к основным частотам в колебательных спектрах. Обратимся теперь к электрооптическим свойствам обертонов и комбинационных частот. Они особенно существенны в инфракрасных спектрах, где область основных частот трудна для экспериментального исследования, а также в рамановских спектрах в случае так называемого Ферми-резонанса. Как известно, появление комбинационных частот и обертонов возможно лишь благодаря ангармоничности. Имеет смысл различать механическую и электрическую ангармоничность⁵³. Механическая ангармоничность означает отличие закона сил от линейного и, соответственно, закона потенциальной энергии от квадратичного. Электрическая ангармоничность означает нелинейность зависимости электрического дипольного момента или поляризуемости от нормальных координат — появление в соответствующих разложениях в ряд членов $\left(\frac{\partial^2 p_i}{\partial Q^2}\right)_0$ и $\left(\frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q^2}\right)_0$, а также смешанных и высших производных [ср. (2,6)]. Численные значения частот обертонов определяются механической ангармоничностью, а электрооптические величины — механической и электрической ангармоничностью.

Строго говоря, при наличии механической ангармоничности, понятия нормальных координат и нормальных колебаний теряют смысл. Тем не менее, при малых отклонениях от гармонического закона, возможно в целях расчёта пользоваться нормальными координатами в нулевом приближении, вводя ангармонические поправки, как возмущение. Рассмотрим интенсивность первого обертона некоторого нормального колебания в рамановском спектре. Имеем приближённое классическое уравнение движения:

$$\ddot{Q} + \omega^2 Q = xQ^2, \quad (9, 1)$$

где x — коэффициент механической ангармоничности.

Решение (9,1) может быть найдено в виде

$$Q = Q_0 \cos \omega t + y \cos 2\omega t. \quad (9,2)$$

Ограничиваясь в разложении поляризуемости b в ряд по Q тремя первыми членами, имеем

$$b_{ik} = b_{ik}^0 + b'_{ik} Q + \frac{1}{2} b''_{ik} Q^2, \quad (9,3)$$

где $b'_{ik} = \left(\frac{\partial b_{ik}}{\partial Q} \right)_0$, а $b''_{ik} = \left(\frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q^2} \right)_0$ — электрическая анггармоничность.

Подставив (9,2) в (9,3), получим

$$\begin{aligned} b_{ik} = & b_{ik}^0 + \frac{1}{4} b'_{ik} Q_0^2 + \frac{1}{4} b'_{ik} y^2 + \\ & + \left(b'_{ik} Q_0 + \frac{1}{2} b''_{ik} y Q_0 \right) \cos \omega t + \\ & + \left(b'_{ik} y + \frac{1}{2} b''_{ik} Q_0^2 \right) \cos 2\omega t + \\ & + \frac{1}{4} b''_{ik} y Q_0 \cos 3\omega t + \\ & + \frac{1}{4} b''_{ik} y^2 \cos 4\omega t. \end{aligned} \quad (9,4)$$

Интенсивность обертона с частотой 2ω определяется суммой членов: $b'_{ik} y$ — зависящего от механической и $\frac{1}{2} b''_{ik} Q_0^2$ — от электрической анггармоничности. Выведем выражение b''_{ik} при помощи валентно-оптической схемы⁵⁴. Согласно (6,3) и (6,4)

$$\begin{aligned} b''_{ik} = \left(\frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q^2} \right)_0 &= \left(\frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q^2} \right)_{\gamma\gamma} + 2 \left(\frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q^2} \right)_{\gamma q} + \left(\frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q^2} \right)_{qq} = \\ &= \sum_{nm} \frac{\partial^2 a_{nm}}{\partial q_n^2} \cos(nmi) \cos(nmk) \left(\frac{\partial q_n}{\partial Q} \right)^2 + \sum_{nm} \frac{\partial a_{nm}}{\partial q_n} \cos(nmi) \cos(nmk) \frac{\partial^2 q_n}{\partial Q^2} + \\ &+ 2 \sum_{nms} \frac{\partial a_{nm}}{\partial q_n} \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(nmi) \cos(nmk)] \frac{\partial q_n}{\partial Q} \frac{\partial \gamma_s}{\partial Q} + \\ &+ \sum_{nms} a_{nm} \frac{\partial^2}{\partial \gamma_s^2} [\cos(nmi) \cos(nmk)] \left(\frac{\partial \gamma_s}{\partial Q} \right)^2 + \\ &+ \sum_{nms} a_{nm} \frac{\partial}{\partial \gamma_s} [\cos(nmi) \cos(nmk)] \frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial Q^2}. \end{aligned} \quad (9,5)$$

В случае малых колебаний естественные координаты γ_s и q_n — линейные функции Q и, следовательно, второй и пятый члены правой части выражения (9,5) — нули. Однако, для колебаний с большими амплитудами — в случае обертонов — это приближение недостаточно и в общем случае q и γ могут быть связаны с Q нелинейно.

Электрическая анггармоничность молекулы характеризуется, кроме того, членом, содержащим $\frac{\partial^2 a_{nm}}{\partial q_n^2}$ или $\frac{\partial^2 \mu_n}{\partial q_n^2}$ (только этот член имеется

в случае двухатомной молекулы). Наконец, как видно из выражения (9,5), деформационные колебания многоатомных молекул занимают особое положение. Здесь, для появления обертонов не требуется наличия ни электрической ангармоничности отдельных связей, ни нелинейной зависимости q и γ от Q . Обертоны возникают всегда, когда они разрешены правилами отбора, ибо в этих случаях четвертый член правой части (9,5) отличен от нуля.

Определение коэффициентов механической ангармоничности x возможно лишь при помощи квантово-механических расчётов, ибо обычный классический рецепт расчёта даёт частоты обертонов, в точности кратные частотам основных колебаний. В действительности они отличаются от последних, и только на этих различиях может основываться вычисление x . Очевидно, что лишь зная коэффициенты x , можно перейти к определению коэффициентов электрической ангармоничности. Эффективные расчёты возможны в настоящее время лишь в случаях Ферми-резонанса, имеющих, правда, особенно большое практическое значение.

Как показал Ферми⁵⁵, при случайном совпадении частоты комбинационного тона или обертона одного колебания с основной частотой другого колебания, благодаря механической ангармоничности может осуществиться взаимодействие колебаний и расщепление соответствующих уровней. Примеры случаев Ферми-резонанса многочисленны, из них наиболее яркие CO_2 ^{55,56}, CS_2 ⁵⁷, CCl_4 ⁵⁸, диметилацетилен⁵⁹, молекулы содержащие группы CH_2 , CH_3 ⁶⁰, и т. д. Плачек⁴ вывел формулы для интенсивностей в случаях трёхатомных линейных симметричных молекул (CO_2 , CS_2), в которых частота валентного полносимметричного колебания близка к удвоенной частоте деформационного колебания. Интенсивности компонент получающихся дублетов определяются по формуле (2,12) тензорами

$$\begin{aligned} (b_{10}^{00})_{ik} &= \frac{1}{\sqrt{2a}} \left\{ \sqrt{a+|\Delta|} \frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_1} Q_{10} \pm \sqrt{a-|\Delta|} \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_2^2} Q_{20}^2 \right\}, \\ (b_{02}^{00})_{ik} &= \frac{1}{\sqrt{2a}} \left\{ \pm \sqrt{a-|\Delta|} \frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_1} Q_{10} + \sqrt{a+|\Delta|} \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q_2^2} Q_{20}^2 \right\}. \end{aligned} \quad (9,6)$$

Здесь $\Delta = \nu_1 - 2\nu_2$, $a = \sqrt{\Delta^2 + 16x^2}$, где x — величина, пропорциональная коэффициенту механической ангармоничности, стоящему в выражении потенциальной энергии при члене $Q_1 Q_2^2$. Верхние знаки соответствуют случаю одинаковых (CO_2), нижние — разных знаков x и Δ (CS_2). Для компонент дублетов, связанных с переходами не с нулевого, а с первого возбуждённого колебательного уровня Q_2 имеем:

$$\begin{aligned} (b_{11}^{01})_{ik} &= \frac{1}{\sqrt{2a_1}} \left\{ \sqrt{a_1+|\Delta|} \frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_1} Q_{10} \pm \sqrt{a_1-|\Delta|} \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q_2^2} Q_2^2 \right\}, \\ (b_{03}^{01})_{ik} &= \frac{1}{\sqrt{2a_1}} \left\{ \mp \sqrt{a_1-|\Delta|} \frac{\partial b_{ik}}{\partial Q_1} Q_{10} + \sqrt{a_1+|\Delta|} \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{\partial^2 b_{ik}}{\partial Q_2^2} Q_2^2 \right\}. \end{aligned} \quad (9,7)$$

Здесь $a_1 = \sqrt{\Delta^2 + 32x^2}$.

Расчёты на основе валентно-оптической схемы проводились для CO_2 Натом и Чуламом⁶¹, для CO_2 и CS_2 М. Волькенштейном⁵⁴. Нат и Чулам применяли схему аддитивности специально к данному случаю, М. Волькенштейн исходил из общей теории, изложенной выше, в частности, из выражений (9,5) и (6,3) — (6,4). В случае CO_2 и CS_2 наиболее важен учёт нелинейности в выражениях q и γ через Q . В расчёте использовались значения ρ величины α_1 и α_2 для связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{S}$, известные из других источников. Приводим результаты расчётов⁵⁴.

Таблица 12

Молекула CO_2

Частота	Переход	Измеренная I				Вычисленная I	
		Дикинсон	Лангсет	Хансон		50°	200°
				50°	200°		
1264	(01)→(11)	—	—	—	—	0,9	3,7
	↓→(03)						
1289	(00)→(10)	6,7	6,1	5,7	6,1	7,7	7,7
	↓→(02)						
1389	(00)→(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)
	↓→(02)						
1409	(01)→(11)	—	—	2,3	5,2	1,0	4,0
	↓→(03)						

Таблица 13

Молекула CS_2

Частота	Переход	Измеренная I		Вычисленная I
		Лангсет и соавторы	Кальдиrola и Джулотто	
641*		—	0,9	0,9
648	(01)→(11)	2,2	2,9	2,3
	↓→(03)			
656,5	(00)→(10)	(10)	(10)	(10)
	↓→(02)			
787,7*		0,05	0,17	0,14
796	(00)→(10)	0,79	1,75	1,6
	↓→(02)			
804,9	(01)→(11)	0,26	0,9	1,3
	↓→(03)			

Частоты, обозначаемые звёздочкой, связаны с эффектом изотопии — молекулами $\text{CS}^{32}\text{S}^{34}$, содержащимися в количестве $\sim 8\%$ в изотопной смеси.

В этих расчётах использованы значения α :

для C=O-связи:

$$\alpha_1 = 2,05 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3, \quad \alpha_2 = 0,96 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

для C=S-связи:

$$\alpha_1 = 7,57 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3, \quad \alpha_2 = 2,78 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Получены производные α' :

для C=O-связи:

$$\alpha'_1 = 2,56 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2, \quad \alpha'_2 = 0,77 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2,$$

для C=S-связи:

$$\alpha'_1 = 1,80 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2, \quad \alpha'_2 = 0,60 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Таким образом, валентно-оптическая схема даёт возможность вычислить интенсивности компонент расщепления в случае Ферми-резонанса в хорошем соответствии с опытом.

§ 10. ЭЛЕКТРООПТИКА КОЛЕБАНИЙ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Исследование вопросов электрооптики колебательных спектров, несмотря на их большой физический интерес, не является самоцелью. Как мы указывали вначале, существенно применение электрооптических свойств молекулы к задачам теории строения вещества, к молекулярному структурному анализу. Из дальнейшего ясно, что возможность сознательного разбора спектра на основе не только частот, но и поляризаций и интенсивностей сильно упрощает спектральный анализ молекулы. В этом смысле очень полезны приближённые оценки и правила, изложенные выше в § 6. Наибольший интерес, однако, представляет выяснение взаимоотношения между интенсивностями и поляризациями спектра и параметрами, их определяющими, с одной стороны и природой химических связей в рассматриваемых молекулах — с другой.

Таблица 14

Эффективные заряды связей

Молекула	Автор	$\frac{\partial \mu}{\partial q}$	$\mu \cdot 10^{18}$	$r_0 \text{ Å}$	$\frac{\mu}{r_0}$
HCl	Бурген ⁶²	0,173 <i>e</i>	1,03	1,28	0,184 <i>e</i>
HCl	Бартоломе ⁶³	0,186 <i>e</i>	1,03	1,28	0,184 <i>e</i>
HBr	»	0,075 <i>e</i>	0,78	1,42	0,115 <i>e</i>
HJ	»	0,033 <i>e</i>	0,38	1,62	0,049 <i>e</i>
≧CH	Волькенштейн ⁴⁸	0,062 <i>e</i>	0,4	1,09	0,077 <i>e</i>
CO	Матисон ⁵⁴	0,82 <i>e</i>	0,12	1,15	0,022 <i>e</i>

Начнём с инфракрасных спектров. Можно высказать общее положение (недостаточно ещё подтверждённое на опыте): интенсивности

валентных колебаний связей тем больше, чем больше их дипольные моменты. Иными словами ход μ и $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ симбатен. Приводим (табл. 14) имеющиеся результаты определения эффективных зарядов $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ из абсолютных интенсивностей инфракрасных полос поглощения⁶²⁻⁶⁴ и по методу, изложенному выше (§ 8).

Мы видим, что ход μ' симбатен μ и, более того, значения μ для HCl, HBr, HI и CH близки к частному от деления дипольного момента на межатомное расстояние. Результат Матисон для CO выпадает из этой закономерности, объяснение чему следует искать, вероятно, не только в неточности трудного эксперимента, но и в несколько ином характере химической связи в CO, чем в галоидоводородах или в CH. В валентной схеме современной химии широко применяется концепция так называемого электронного резонанса²¹, согласно которой реальное валентное состояние молекулы или химической связи, описываемое некоторой волновой функцией ψ , может быть представлено как результат наложения двух и более «чистых» состояний, описываемых функциями ψ_k , с которыми могут быть сопряжены определённые валентные формулы. В математической форме запишем *)

$$\psi = \sum c_k \psi_k \quad (10,1)$$

В частности, согласно Паулингу²¹, обычная σ -связь может быть описана как результат наложения гомеоплярного ψ_k - и ионного ψ_l -состояний

$$\psi = \psi_k + c\psi_l \quad (10,2)$$

Уолл⁶⁵, а также Дяткина⁶⁶ постулировали, что дипольный момент молекулы или связи целиком определяется функцией ψ_l , а для чисто гомеоплярной связи $\mu = 0$ эти положения подкрепляются приближёнными расчётами. Другая трактовка вопроса у Каульсона⁶⁷, повидимому, менее убедительна. Таким образом, имеем

$$\mu = \frac{e \int \psi \sum x_i \psi^* d\tau}{\int \psi \psi^* d\tau}, \quad (10,3)$$

где e — заряд электрона, x_i — координаты всех электронов в системе.

*) Значение коэффициентов c_k — «весов состояний» в большей мере условно, так как они зависят от метода приближённого квантово-механического расчёта. Концепция электронного резонанса, возникающая из метода локализованных пар, есть, по сути дела, весьма наглядное, представленное в привычных образах валентной схемы изображение приближений, даваемых методом Гейтлера-Лондона — Слэтера-Паулинга. Пользуясь этой концепцией для качественных выводов мы несомненно приближаемся к истине. Но детальные количественные оценки, например, проводимые иногда вычисления коэффициентов c_k с точностью до долей процента, очевидно, лишены смысла.

Согласно (10,2)

$$\mu = \frac{\mu_h + 2c\mu_{hi} + c^2\mu_i}{2 + 2s^2 + c^2 + 4cs}, \quad (10,4)$$

где s — неортогональность, μ_h — согласно принятому постулату — нуль, а μ_{hi} приближённо равно

$$\mu_{hi} = \frac{\mu_i s}{2}. \quad (10,5)$$

В то же время

$$\mu_i = e \cdot r, \quad (10,6)$$

где r — длина диполя. Окончательно имеем

$$\mu = \frac{cs + c^2}{2 + 2s^2 + 4cs + c^2} er. \quad (10,7)$$

Очевидно, что отношение $\mu:er_0$ является хорошей мерой ионного характера связи.

Зависимость μ от r в случае чисто ионной связи линейна (рис. 6). Для реальных молекул применение критерия Франка даёт следующее.

В случае ионных молекул кривая $\mu(r)$ будет асимптотически приближаться к прямой er , а в случае атомных, пройдя через некоторый максимум, будет приближаться к оси абсцисс⁶⁵. Такой ход кривой и в том и другом случае объясняется тем, что s и c , в свою очередь, зависят от r , что делает весьма затруднительным непосредственное теоретическое определение производной $d\mu/dq = d\mu/dr$. Эффективные заряды μ' , приведённые в табл. 14, характеризуют наклон кривой $\mu(r)$ в точке, соответствующей равновесному значению r , равному r_0 (рис. 6). Так или иначе, очевидно, что значения $d\mu/dq$ некоторым образом служат мерой ионности связи, что и подтверждается табл. 14. Связь СН занимает здесь положение, промежуточное между НВг и НЛ. Что касается СО, то состояние этой молекулы может быть описано при помощи главных структур

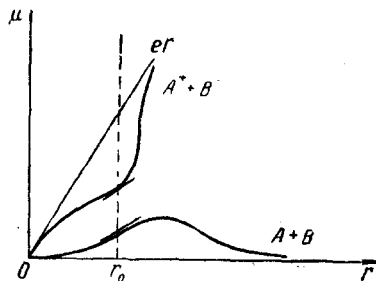


Рис. 6.

С = O C⁻ ≡ O⁺

с противоположно направленными дипольными моментами, почти компенсирующими друг друга при равновесном расстоянии атомов (величина этих моментов порядка $2,7 \cdot 10^{-18}$). Таким образом, речь идёт о двух ионных структурах. При колебании компенсация может резко нарушиться, что возможно и определяет большое значение $d\mu/dq$, во много раз превосходящее значения μ/r_0 .

Большие величины μ' и, следовательно, большие значения интенсивностей инфракрасных полос валентных колебаний полярных связей могут иметь существенное значение в молекулярном структурном анализе. Как недавно показал Н. М. Гопштейн⁶⁸, эти обстоятельства могут быть с успехом использованы для идентификации нехарактеристических связей. Связи С—О, С—N, С—F в присутствии С—С-связей не различимы от них спектрально, так как их колебания взаимодействуют и смешиваются. Рамановский спектр системы с С—О, С—N, С—С-связями по существу не отличим от спектра подобной же системы, состоящей только из С—С-связей. Но в инфракрасном спектре имеется резкое различие в интенсивностях, ибо связи С—С неполярны, а связи С—О, С—N содержат большие доли ионных состояний.

Очевидно также, что наличие в той или иной молекуле внутрионизованных структур с большими моментами должно проявляться

Т а б л и ц а 15
Интенсивности рамановских линий С—Hal

Молекула	Частота	Интен-сивность	Полуши-рина	Автор
C ₂ H ₅ Cl	655	37	1,1	73
C ₂ H ₅ Br	557	85	1,1	
C ₂ H ₅ J	497	171	1,1	
C ₃ H ₇ Cl	651	71	1,0	73
	725	33	0,7	
C ₃ H ₇ Br	565	138	1,0	
	648	61	1,0	
C ₃ H ₇ J	503	191	1,5	
	590	139	1,1	
C ₄ H ₉ Cl	651	24	13,9	72
	722	5,5	—	
C ₄ H ₉ Br	559	45,5	16,8	
	640	28	16,8	
C ₄ H ₉ J	505	98	14,9	73
C ₆ H ₅ Cl	592	93	12,3	
	704	23	0,5	
C ₆ H ₅ Br	607	35	0,5	
C ₆ H ₅ J	555	84	0,6	

мерой гомеопolarity. Это может быть иллюстрировано расчётом по формуле Кирквуда (3,8) для простейших систем⁸³. Действительно, ещё Каллиган и Салант⁷⁰ нашли, что интенсивность для HBr выше, чем для HCl. Упомянем также работу Ганзен-Дамашун⁷¹, сравнивав-

в большой интенсивности соответствующих инфракрасных полос.

Зависимость интенсивностей рамановских линий, и тем самым величин $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$, от степени ионности молекулы противоположна зависимости для инфракрасных полос. Ещё Плачек указывал⁶⁹, что для чисто ионной связи, если пренебречь взаимной поляризацией ионов, $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ близко к нулю, так как в этом случае внешняя электронная оболочка целиком находится у отрицательного иона и не деформируется при колебании. Значение $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ является тем самым некоторой

шей интенсивность рамановских линий ионов CO_3'' , NO_3' , SO_4'' , ClO_4' и некоторых комплексных соединений с интенсивностями линий бензола. При прочих равных условиях ход $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ симбатен ходу α . В силу этих причин интенсивности в ряду $\text{C}—\text{Cl}$, $\text{C}—\text{Br}$, $\text{C}—\text{I}$ возрастают (для инфракрасных полос следует ожидать обратного хода). Приведем таблицу (табл. 15).

Интенсивности и полуширина выражены здесь в условных единицах, различных в цитированных работах ⁷² и ⁷³.

Рассмотрим величины $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$, определённые выше (§ 8). Подчеркнём, что из-за недостаточности опытных данных эти величины носят характер эффективных и требуют уточнения (табл. 16).

Таблица 16

Поляризуемости связей и их производные

Связь	$\alpha_1 \text{ \AA}^3$	$\alpha_2 \text{ \AA}^3$	$\alpha'_1 \text{ \AA}^2$	$\alpha'_2 \text{ \AA}^2$	$\frac{\alpha_1}{r_0} \text{ \AA}^2$	$\frac{\alpha_2}{r_0} \text{ \AA}^2$	Примечание
$\text{C}—\text{H}$	0,79	0,58	1,28	0,31	0,73	0,53	В молекулах CH_3Cl , CH_3Br , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CHCl_3 , CHBr_3 , CCl_4 , CBr_4 , CH_4^{35} CO_2^{54} CS_2^{54}
$\text{C}—\text{Cl}$	3,67	2,08	2,82	0,68	2,04	1,15	
$\text{C}—\text{Br}$	5,04	2,88	3,23	0,83	2,52	1,44	
$\text{C}=\text{O}$	2,05	0,96	2,56	0,77	1,87	0,87	
$\text{C}=\text{S}$	7,57	2,78	1,80	0,60	4,73	1,74	
$\text{H}—\text{H}$	0,75	0,74	1,10	0,95	1,00	0,99	Квантово-механич. расчёт ¹⁶
$\text{H}—\text{H}$	0,73		1,61		0,97		Средние значения, Белл ⁸⁸
$\text{H}—\text{Cl}$	2,49		1,23		1,94		
$\text{H}—\text{Br}$	3,39		1,07		2,40		

Поляризуемость $\text{C}—\text{H}$ -связи мала, в соответствии с малым объёмом электронного облака. Но α' велики и их отношения к α значительно превышают соответствующие величины для $\text{C}—\text{Cl}$ и $\text{C}—\text{Br}$ -связей. Это, очевидно, определяется большой гомеополярностью $\text{C}—\text{H}$ -связи. Значения $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ для $\text{C}—\text{Br}$ естественно более высоки, чем для $\text{C}—\text{Cl}$. Причины, по которым $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ для $\text{C}=\text{S}$ ниже, чем для $\text{C}=\text{O}$, пока неясны.

Очень интересны немногочисленные пока результаты, относящиеся к зависимости интенсивностей рамановских линий характеристиче-

ских валентных колебаний от конституционных особенностей молекул. Интенсивности оказываются чрезвычайно чувствительными к тем или иным изменениям структуры молекулы; они представляют собой своего рода «индикатор электронного резонанса». В то же время поляризации мало чувствительны к таким изменениям. Рассмотрим некоторые примеры (табл. 17 и 18):

Таблица 17

Интенсивности рамановских линий колебаний группы CO ⁷³

Молекула	Частота	Интенсивности	Полуширина см ⁻¹
CH ₃ COCI	1798	11,2	16,9
CH ₃ COCH ₃	1708	14,3	18
CH ₃ COC ₆ H ₅	1678	14,5	11,8
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	1653	262	13,5

Значения ρ для C=O колебаний во всех известных случаях лежат в пределах 0,34—0,42.

Таблица 18*)

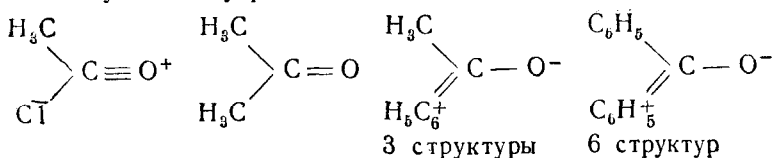
Интенсивности рамановских линий

Молекула	Интенсивности линий			
	бензольн-г, кольца		C=C	C≡N
	~ 1 000 см ⁻¹	~ 1 600 см ⁻¹		
C ₆ H ₆	150	6	—	—
C ₆ H ₅ —CH=CH ₂	100	100	140	—
C ₆ H ₅ —O—CH=CH ₂	120	40	80	—
C ₆ H ₅ —CN	220	150	—	120
C ₆ H ₅ —CO—CH ₃	190	190	—	—
CH ₃ —CN	—	—	—	12
H ₂ C=CH—CN	—	—	50	50
H ₂ C ₃ —CH=CH ₂	—	—	40	—

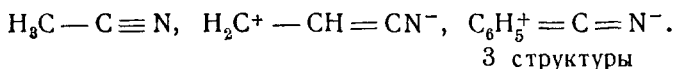
Эти поразительные результаты (изменения интенсивности на сотни процентов) находят свое качественное объяснение в концепции электронного резонанса ⁷³. В случаях, приведенных в табл. 17, существ-

*) В табл. 18 и далее в тексте приводятся предварительные данные из последней (неопубликованной ещё) работы П. П. Шорыгина. Пользуясь случае выразить ему благодарность за любезное разрешение воспользоваться этими данными.

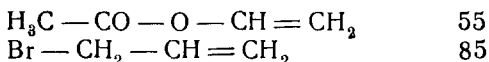
венны следующие внутриионизованные структуры:



В первой молекуле электронное облако $\text{C}=\text{O}$ -связи находится в поле дополнительного положительного заряда, что должно дать уменьшение поляризуемости по сравнению с ацетоном, у которого внутриионизованных структур нет. Напротив, дополнительный отрицательный заряд означает рост поляризуемости. Так как ход α и $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ в общем симбатен, приведённое расположение интенсивностей объясняется. Аналогично объясняются результаты, относящиеся к линии $\text{C} \equiv \text{N}$ -связи:



Однако, это объяснение далеко не всегда достаточно. Оно непригодно, например, для интенсивностей $\text{C} - \text{C}$ -связей, для которых получены, в частности, следующие данные:



Между тем структурные соображения, подобные вышеизложенным, заставляют ожидать обратного порядка интенсивностей.

П. П. Шорыгин⁷⁴ объясняет эти явления тем, что при колебаниях молекул меняются относительные веса тех или иных структур. Такое предположение правдоподобно. Несомненно, что вопрос требует дальнейшего экспериментального изучения — оно пока только начато. Однако, уже теперь ясно, что значение интенсивностей для молекулярного структурного анализа вряд ли может быть переоценено. Отметим кстати, что из всех изложенных в этой статье соображений следует, что в случаях характеристичных колебаний одинаковых связей интенсивности рамановских линий и инфракрасных полос также характеристичны — не меняются от соединения к соединению.

§ 11. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Вопросу о влиянии межмолекулярных сил на значения частот в колебательных (рамановских) спектрах был в своё время посвящён наш обзор в этом же журнале⁷⁵. Здесь мы изложим то немногое, что в настоящее время можно сказать о влиянии этих сил на электрооптические свойства и параметры.

То обстоятельство, что валентно-оптическая схема оказывается применимой к колебательным спектрам веществ, находящихся в жидком состоянии, показывает, что интенсивности и поляризации рамановских линий в общем мало чувствительны к силам Ван-дер-Ваальса, в отличие от постоянной Керра и степени деполаризации релеевского рассеяния. В последних случаях мы встречаемся с совместным поведением целых групп молекул, отличным от поведения отдельной молекулы, которое определяет её спектр. О малой чувствительности электрооптических параметров в спектрах к слабому междумолекулярному взаимодействию свидетельствует и хорошо известная возможность количественного анализа смесей некоторых веществ, например углеводов, методом колебательных спектров на основе пропорциональности интенсивностей относительному содержанию вещества. Однако, нельзя считать это положение общим правилом. Во многих случаях Ван-дер-Ваальсовы силы заметно влияют на спектр.

Как это было показано ранее⁷⁵, заметные смещения частот под действием сил Ван-дер-Ваальса возникают лишь благодаря ориентационному эффекту.

Индукционные и дисперсионные силы не действуют на механические параметры колебаний. Однако они могут повлиять на электрооптические параметры. Дело в том, что сама поляризуемость молекулы зависит от дисперсионных сил^{33,76}. При дисперсионном взаимодействии двух трёхмерных изотропных частиц с поляризуемостью b_0 поляризуемость каждой из частиц возрастает вдоль соединяющей линии и убывает перпендикулярно к ней:

$$b_1 \cong b_0 \left(1 + \frac{2b_0}{R^3} \right), \quad b_2 \cong b_0 \left(1 - \frac{b_0}{R^3} \right), \quad (11,1)$$

где R — расстояние между частицами. Таким образом, анизотропия тензора b меняется от 0 до величины, близкой к $\frac{2b_0^2}{R^3}$, а среднее значение (след) остаётся практически неизменным. Последнее обстоятельство подтверждается практической независимостью молекулярной рефракции от агрегатного состояния. В жидкостях, состоящих из анизотропных, хотя и бездипольных молекул, возможна преимущественная ориентация их под влиянием дисперсионных сил. Можно думать, что важнейшие свойства таких жидкостей — их вязкость и т. д. — в значительной мере определяются этим эффектом. Вследствие изменения анизотропии поляризуемости меняются постоянные Керра и степени деполаризации релеевского рассеяния. В соответствии с изложенным можно ожидать, что интенсивности рамановских линий, принадлежащих несимметричным и деформационным колебаниям, зависящие от $\alpha'_1 - \alpha'_2$, $\alpha_1 - \alpha_2$ и т. п., должны сильнее меняться под действием дисперсионных сил, чем интенсивности валентных полносимметричных

колебаний, зависящие от $\alpha'_1 + 2\alpha'_2$. Экспериментальное исследование этих вопросов только начинается.

Несомненно, что в случаях более сильного межмолекулярного взаимодействия полухимического характера, не сводимого к Ван-дер-Ваальсовым силам, электрооптические свойства должны меняться весьма резко, ибо в таких случаях (водородная связь, например) речь идёт о возникновении межмолекулярных соединений, об изменениях свойств связей — ионности и т. д. Эти вопросы также пока ещё мало исследованы.

Особый интерес представляет случай изменения спектра в результате изменений правил отбора, вызванных межмолекулярным взаимодействием⁷⁷. Так, например, в рамановском спектре жидкого CS_2 наблюдаются частоты 395 и 1523 см^{-1} деформационного и антисимметричного валентного колебаний, запрещённые для линейной симметричной трёхатомной молекулы. Очевидно, что молекулы CS_2 деформируются Ван-дер-Ваальсовыми силами. Оценим возможную величину изменения валентного угла под действием электрического поля F , направленного по его биссектрисе. Обозначим дипольный момент каждой из двух связей — μ . Пусть валентный угол в поле φ , в отсутствие поля — φ_0 . Потенциальная энергия в поле

$$U = \frac{C_s}{2} (\varphi - \varphi_0)^2 - 2\mu F \cos \frac{\varphi}{2}. \quad (11,2)$$

Условие равновесия

$$\frac{\partial U}{\partial \varphi} = C_s (\varphi - \varphi_0) + \mu F \sin \frac{\varphi}{2} = 0, \quad (11,3)$$

$\varphi - \varphi_0$ — малая величина и при $\varphi_0 = \pi$, $\sin \frac{\varphi}{2} \approx 1$.

Имеем

$$\varphi - \pi \approx - \frac{\mu F}{C_s}. \quad (11,4)$$

Порядок величины $\mu \approx 10^{-18} \text{CGSE}$, C_s — коэффициент упругости валентного угла $\sim 10^{-11} \text{CGSE}$.

Для сильных межмолекулярных полей $F \sim 10^8 - 10^9 \text{ V/см}$. Имеем $\varphi - \pi \sim 0,1$. Интенсивность антисимметричного валентного колебания определяется тензором (7,15). Мы видим, что в случае сильного межмолекулярного взаимодействия действительно возможно появление ранее запрещённых линий с интенсивностями, доступными наблюдению.

Некоторые интересные данные по влиянию межмолекулярных сил на интенсивность рамановских линий содержатся в работе Бухгейма⁷⁸.

Мы изложили в настоящем обзоре современное состояние теории интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах молекул. Это — новая область, и приведённые результаты принадлежат

начальной стадии исследований, которые несомненно должны и будут расширяться в дальнейшем.

Основная часть материала, приведённого в обзоре, получена в работах группы сотрудников Лаборатории Спектрального Анализа Государственного Оптического Института.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ельяшевич, Успехи Физич. Наук, **28**, вып. 4, 1946.
2. М. В. Волькенштейн, Строение молекул. Изд. АН СССР 1946 г.
3. С. В. Гайтлер, Квантовая механика излучения, ОНТИ, 1940.
- 3а. С. Маппебаск, Zs. Phys., **62**, 225, 1930.
4. Г. Плачек, Релеевское рассеяние и Раман-эффект, ОНТИ.
5. М. Волькенштейн, Успехи Физич. Наук, **16**, 329, 1936.
6. К. Шефери Ф. Матосси, Инфракрасные спектры, ОНТИ, стр. 123, 1935.
7. Г. Стюарт, Структура молекул, ОНТИУ, гл. 6, 1937.
8. L. Silberstein, Phil. Mag., **33**, 92, 215, 521, 1917.
9. T. Havelock, Phil. Mag., **3**, 158, 433, 1927.
10. K. Ramanathan, Proc. Roy. Soc., A., **107**, 684, 1925; **110**, 123, 1926.
11. Biedermann, Physica, **5**, 689, 1938.
12. Th. Neugebauer, Ann. Physik, **31**, 540, 1938.
13. J. Cabannes et A. Rousset, Journ. de Physique, **1**, 155, 1940.
14. P. Rao, Proc. Ind. Acad. Sci., A., **11**, 1, 1940.
15. J. Kirkwood, Phys. Zs., **33**, 57, 1932.
16. J. Hirschfelder, Journ. Chem. Phys., **3**, 555, 1935.
17. G. Steensholt, Zs. Phys., **94**, 770, 1935.
18. C. Masthope, Proc. Cambr. Phil. Soc., **32**, 260, 1936.
19. B. Mrovka, Zs. Phys., **76**, 300, 1932; **84**, 448, 1933.
20. B. Mrovka, Hand-und-Jahrbuch der Chem. Physik, **10**, III, 1939.
21. L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 1940.
22. М. Волькенштейн, ДАН, **32**, 185, 1941; ЖЭТФ, **11**, 642, 1941, Journ. of Phys., **5**, 185, 1941.
23. Ч. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, 1937.
24. G. Allard, C. R., **196**, 1095, 1933.
25. G. Otterbein, Phys. Zs., **35**, 249, 1934.
26. G. Sachsze, Phys. Zs., **36**, 357, 1935.
27. Dallaporta e Dascola, Nuovo Cimento, **13**, 1, 1936.
28. Sheng-Nien-Wang, Journ. Chem. Phys., **7**, 1012, 1939.
29. K. Denbigh, Trans. Farad. Soc., **36**, 939, 1940.
30. H. Sporer & E. Teller., Rev. Mod. Phys., **13**, 76, 1941.
31. H. Stuart, Hand-u. Jahrbuch d. Chem. Phys.
32. М. Ельяшевич, Докторская диссертация, Йошкар-Ола, 1944.
33. М. Волькенштейн, Докторская диссертация, Томск, 1942.
34. М. Волькенштейн и М. Ельяшевич, Труды ГОИ (печат.), Journ. of Phys., **9**, 101, 326 (1945).
35. М. Волькенштейн и М. Ельяшевич, ДАН, **42**, 55, 1944, ЖЭТФ, **15**, 124 (1945), Acta Physicochimica URSS, **20**, 525 (1945).
36. М. Волькенштейн и М. Ельяшевич, ДАН, **41**, 380, 1943.
37. М. Волькенштейн, М. Ельяшевич и Б. Степанов, ЖЭТФ, **15**, 35 (1945); Acta Phys. Chim., **20**, 161 (1945).
38. R. Bell. Trans. Farad. Soc. **38**, 422, 1942
39. Ta-You-Vu, Journ. Chem. Phys.
40. Б. Степанов, ЖЭТФ (печат.)
41. М. Волькенштейн, ДАН, **43**, 349 (1944).

42. М. Волькенштейн, ДАН, **45**, 155 (1944).
 43. G. Eckart, Phys. Rev., **47**, 552, 1935.
 44. М. Ельяшевич, Аста, **8**, 9, 1938.
 45. М. Ельяшевич, Журн. Физич. Хим., **14**, 1381, 1940.
 46. М. Ельяшевич, ЖЭТФ (печат.), Аста (печат.).
 47. Б. Степанов, ДАН, **40**, 296, 1943; ЖЭТФ, **15**, 43 (1945).
 48. М. Волькенштейн, Аста, **20**, 833 (1945).
 49. G. Nordheim a. H. Sponer, Journ. Chem. Phys., **11**, 253, 1943.
 50. R. Lord a. E. Teller, Journ. Chem. Soc., London, 1728, 1937.
 51. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.
 52. R. Rollefson a. R. Havens, Phys. Rev., **57**, 710, 1940.
 53. E. Teller. Hand- und Jahrbuch d. Chem. Phys., **9**, Bd. 2.
 54. М. Волькенштейн, Журн. Физ. Хим. **20**, 129 (1946); Journ. of Phys. (печат.).
 55. E. Fermi, Zs. Phys., **71**, 250, 1931.
 56. D. Dennison, Phys. Rev., **41**, 34, 1932.
 57. D. Dennison a. Wright, Phys. Rev., **38**, 2077, 1931.
 58. J. Horiuti, Zs. Phys., **84**, 380, 1933.
 59. G. Glockler a. M. Renfrew, Journ. Chem. Phys., **6**, 408, 1933.
 60. A. Adela. E. Barker, Journ. Chem. Phys., **1**, 627, 1933.
 61. J. Ellis a. J. Bath, Phys. Rev., **55**, 1093, 1933.
 62. N. Nath a. E. Chulam, Proc. Ind. Acad. Sci., A, **13**, 339, 1941.
 63. D. Bourgin, Phys. Rev., **29**, 794, 1927.
 64. E. Bartholomé, Zs. Phys. Chem., B, **23**, 131, 1933.
 65. Logna Matheson, Phys. Rev., **40**, 813, 1932.
 66. F. Wall, Journ. Amer. Chem. Soc., **61**, 1051, 1939; **62**, 800, 1940.
 67. М. Дяткина, Ж. Физ. Хим., **14**, 1589, 1940; **15**, 597, 1941. Аста, **13**, 639, 1940.
 68. С. Caulson, Trans. Farad. Soc., **38**, 433, 1942.
 69. Н. М. Гопштейн, неопубликованная работа.
 70. G. Placzek, Leipziger Vorträge, 1931.
 71. D. Callihan a. E. Salant, Journ. Chem. Phys., **2**, 317, 1934.
 72. J. Hansen-Damaschun, Zs. Phys. Chem., B, **22**, 97, 1933.
 73. В. Татевский, Кандидатская диссертация, Москва, 1944.
 74. М. Волькенштейн, Аста, **16**, 120, 1942; Ж. Физ. Хим., **17**, 62, 1943.
 75. П. Шорыгин, неопубликованная работа.
 76. М. Волькенштейн, Успехи Физ. Наук, **18**, 153, 1937.
 77. М. Волькенштейн, ДАН, **32**, 185, 1941.
 78. М. Волькенштейн, Аста, **4**, 357, 1936; **5**, 627, 1936.
 79. W. Buchheim, Phys. Zs., **36**, 694, 1935.
-