

О.Г. Боков

ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (КР) СВЕТА И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ

Дан обзор развития валентно-оптической (ВО) теории Волькенштейна интегральных характеристик спектров КР. Получены инвариантные выражения для анизотропии тензора поляризуемости молекул и анизотропии тензора производной поляризуемости по нормальной координате колебания, не зависящие от выбора системы координат, связанной с молекулой. На основании современных литературных данных по интенсивностям КР в метане и четыреххлористом углероде вычислены электрооптические параметры C–H- и C–Cl-связей. На примере рассмотренных молекул показана непротиворечивость нулевого приближения ВО теории. Дан критический анализ попыток введения в теорию первого приближения.

Введение

Создание КР-лидаров как эффективного средства оптического исследования атмосферы в последние годы усилило интерес к возможностям спектроскопии КР в изучении строения вещества.

Интегральные характеристики спектров КР — интенсивности и степени деполаризации линий — несут в себе информацию о таких фундаментальных характеристиках молекул, как электрооптические параметры (ЭОП). Расшифровка этой информации ведется на основе решения обратной электрооптической задачи колебательной спектроскопии. Однако исследуя огромное число молекул и их конформаций, колебательная спектроскопия начинает выполнять функции систематизации только тогда, когда сделан правильный выбор самих ЭОП, обладающих свойством переносимости от одних родственных молекул к другим.

В связи с этим теорию интенсивностей колебательных спектров молекул необходимо было связать с фундаментальными структурными единицами последних. Такими структурными единицами в химии являются химические связи и отдельные атомные группы в молекулах. Само понятие химической связи (которое служит основой всей валентной схемы химии) предполагает определенную неизменность ее геометрических характеристик в химически родственных молекулах. Это подтверждается данными рентгено-структурного анализа, согласно которым длины одних и тех же связей и валентные углы между связями слабо меняются внутри одного гомологического ряда молекул.

Указанная «инвариантность» химических связей говорит об одном из основных свойств валентной химии — ее аддитивности, которая имеет место, по крайней мере, в нулевом исходном приближении [1, т. 1, с. 13]. Идея аддитивности стала руководящей не только в валентной химии, но и в молекулярной оптике и спектроскопии, которые соответственно изучают равновесные и динамические свойства молекул и их структурных элементов [1, 2]. Классическим экспериментальным подтверждением аддитивности в области оптических эффектов является известная аддитивность молекулярных рефракций, которая с довольно высокой точностью наблюдается для большинства органических молекул [2–4].

Современная молекулярная оптика и колебательная спектроскопия строятся на основе валентно-оптической (ВО) теории, которая была создана М.В. Волькенштейном [5] по аналогии с валентной схемой в химии. Развита затем в ряде работ ВО теория [6–9] и позволяет корректно ввести ЭОП молекул. К ним относят дипольные электрические моменты связей и их производные по естественным координатам (они находятся методами ИК-спектроскопии), а также главные значения тензоров поляризуемостей связей и их производных по естественным координатам, которые определяются соответственно методами молекулярной оптики и спектроскопии КР.

Для нахождения ЭОП молекул используется полуклассическая теория Плачека [10] для интенсивностей колебательных спектров. Современная теория колебательной спектроскопии, опирающаяся в значительной мере на методы квантовой химии, представлениями об ЭОП не пользуется. Чем же вызвана необходимость возврата к проблеме ЭОП молекул и пересмотра методов ВО теории?

Для этого имеется несколько причин. Во-первых, задача о вычислении ЭОП молекул является классической для наук, занимающихся строением вещества, но ее до настоящего времени нельзя считать окончательно решенной. Во-вторых, ВО теория, как показано в монографиях [1, 2, 8, 9], является в большинстве случаев хорошо работающей, тогда как квантовохимические расчеты характеристик молекул нередко осложняются серьезными вычислительными трудностями. Наконец, точность полумпирических методов в ВО теории обычно значительно выше, чем в квантовой химии.

С учетом сказанного в настоящей статье в рамках ВО теории излагается новый метод расчета интенсивностей КР света на молекулах, находящихся в основном электронном состоянии. В этом методе техника вычисления интенсивностей КР существенно упрощается по сравнению с традиционной методикой, изложенной в монографиях [1, 8, 9]. Все расчеты ведутся в аддитивной схеме ВО теории, т.е. в ее нуле-

вом приближении, и без учета ангармонизма колебаний. Вопрос о так называемом первом приближении ВО теории обсуждается отдельно.

На основе современных опытных данных для интенсивностей КР в парах метана и четыреххлористого углерода нами определены уточненные значения ЭОП связей С—Н и С—Сl, входящих в большинство органических молекул. Полученные значения ЭОП для этих связей и для связи О—Н [11] позволят в дальнейшем решить прямую и обратную электрооптические задачи для КР света на большом классе молекул, включая те из них, которые определяют состав и загрязнение земной атмосферы.

Вычисление инвариантов молекулярной оптики в рамках валентно-оптической теории

С целью демонстрации предлагаемого здесь метода расчета интенсивностей КР предварительно рассмотрим аналогичный расчет для молекулы, находящейся в равновесном состоянии, т.е. в условиях, изучаемых в молекулярной оптике.

Еще в работе Стюарта и Фолькманна [12] тензор поляризуемости молекулы a_{uv} ($u, v = x, y, z$), записанный в лабораторной системе координат (L -системе), представлен в виде суммы тензоров $\alpha_{uv}^{(n)}$ поляризуемостей отдельных химических связей, входящих в молекулу:

$$a_{uv} = \sum_n \alpha_{uv}^{(n)}. \quad (1)$$

Диагонализация каждого из тензоров $\alpha_{uv}^{(n)}$ производится в собственной локальной системе координат $M^{(n)}$ в которой эллипсоид поляризуемости данной связи оказывается приведенным к своим главным осям. В системе $M^{(n)}$ первая главная ось эллипсоида ($a = 1$) направлена вдоль связи, а две другие оси ($a = 2, 3$), оставаясь взаимно перпендикулярными, находятся в плоскости $P^{(n)}$ перпендикулярной к связи. Подчеркнем, что аддитивность ВО теории, отражаемая в (1), позволяет производить указанную диагонализацию одновременно и независимо для каждой связи в отдельности, подбирая для нее свою $M^{(n)}$ -систему. Поэтому направляющие косинусы, входящие в известное выражение [1, 2]

$$a_{uv} = \sum_n \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(n)} \cos(nau) \cos(nav) \quad (u, v = x, y, z), \quad (2)$$

зависят от номера n связи.

Величины $\alpha_a^{(n)}$ — главные (собственные) значения тензора поляризуемости связи, приведенного к своим главным осям, — являются, с одной стороны, инвариантными относительно любого преобразования координат, которое не приводит к растяжению или сжатию эллипсоида поляризуемости связи, длинами полуосей которого эти величины являются [4]. С другой стороны, направляющие косинусы $\cos(nau)$ углов между осями координат каждой локальной $M^{(n)}$ -системы и L -системы зависят от выбора последней. Поэтому для достаточно сложных молекул геометрический расчет всех необходимых направляющих косинусов вырастает в отдельную проблему [4]. Однако, на наш взгляд, в таком расчете нет необходимости.

Дело в том, что в молекулярной оптике с экспериментом сравниваются не компоненты тензора a_{uv} , которые, естественно, зависят от той системы координат, в которой они вычисляются, а инварианты этого тензора

$$b = \sum_{u=x, y, z} a_{uu} \quad (3)$$

и

$$g^2 = \frac{3}{2} \sum_{u, v} a_{uv}^2 - \frac{1}{2} b^2, \quad (4)$$

которые от выбора L -системы не зависят. Следовательно, для инвариантов b и g^2 должны существовать такие конечные выражения, в которые не входят неинвариантные величины направляющих косинусов.

Для следа b тензора a_{uv} подобное выражение известно давно:

$$b = \sum_u a_{uu} = \sum_n \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(n)} \sum_u \cos^2(nau) = \sum_n \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(n)}. \quad (5)$$

Что касается анизотропии g^2 тензора a_{uv} , то, как ни странно, для нее инвариантное выражение в литературе до сих пор не приводилось.

Метод получения этого инвариантного выражения был указан в [13]. К изложению этого метода, необходимого нам в дальнейшем, мы и перейдем.

Направляющие косинусы $\cos(nau)$, входящие в (2), являются элементами $R_{au}^{(n)}$ матрицы вращений $\hat{R}^{(n)}$, которая осуществляет в трехмерном пространстве все необходимые повороты для совмещения ортогонального репера $\{e_a^{(n)}\}$ ($a = 1, 2, 3$) системы координат $M^{(n)}$ с репером $\{e_u\}$ ($u = x, y, z$) \mathcal{L} -системы. Таким образом, (2) можно переписать в виде

$$a_{uv} = \sum_n \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(n)} R_{au}^{(n)} R_{av}^{(n)}. \quad (6)$$

Вычислим теперь, используя (6), сумму, входящую в (4):

$$\begin{aligned} \sum_{u,v} a_{uv}^2 &= \sum_n \left\{ \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(n)2} \sum_u R_{au}^{(n)2} \sum_v R_{av}^{(n)2} + \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(n)} \sum_{b \neq a} \sum_v R_{au}^{(n)} R_{bu}^{(n)} \sum_v R_{av}^{(n)} R_{bv}^{(n)} \right\} + \\ &+ \sum_m \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)} \sum_{n \neq m} \sum_{b=1}^3 \alpha_b^{(n)} \sum_u R_{au}^{(m)} R_{bu}^{(n)} \sum_v R_{av}^{(m)} R_{bv}^{(n)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку g^2 и b^2 в (4) являются инвариантами, инвариантна также и сумма $\sum_{u,v} a_{uv}^2$. Поэтому выражение (7) содержит только инвариантные структуры, не зависящие от выбора \mathcal{L} -системы. В частности,

$$\sum_{u=x,y,z} R_{au}^{(n)} R_{bu}^{(n)} = \delta_{ab}, \quad (8)$$

что отражает свойства ортогональности матрицы вращений $\hat{R}^{(n)}$.

Инвариантной должна быть и сумма

$$\sum_{u=x,y,z} R_{au}^{(m)} R_{bu}^{(n)} \quad (m \neq n), \quad (9)$$

которая выражает свертку матриц \hat{R} и $[\hat{R}^{(n)}]^{-1}$, относящихся к двум различным связям m и n в молекуле. Как было показано в [13] на основе свойств трехмерной группы вращений, выражение (9) есть матричный элемент матрицы поворота $\hat{R}^{(m,n)}$, совмещающей ортогональные реперы $\{e_a^{(m)}\}$ и $\{e_b^{(n)}\}$ ($a, b = 1, 2, 3$) локальных систем координат $M^{(m)}$ и $M^{(n)}$. Поскольку явный вид матрицы $\hat{R}^{(m,n)}$ в [13] не был указан, мы восполним здесь этот пробел.

Пусть положение локальных реперов $\{e_a^{(m)}\}$ и $\{e_b^{(n)}\}$ в \mathcal{L} -системе характеризуется соответственно наборами углов Ω_m и Ω_n (например, углами Эйлера) для каждой из связей m и n . Ввиду того что группа трехмерных вращений R (3) (в отличие от группы R (2) поворотов в плоскости) некоммутативна, закон группового сложения утверждает лишь то, что

$$\hat{R}^{(m)}(\Omega_m) \cdot \hat{R}^{(n)}(\Omega_n) = \hat{R}(\Omega_m, \Omega_n), \quad (10)$$

т.е. в группе R (3) не существует правила простого сложения углов поворота, которое известно для группы R (2). Поэтому при произвольной взаимной ориентации реперов $\{e_a^{(m)}\}$ и $\{e_b^{(n)}\}$ выражение (9), записанное в матричном виде, дает матрицу, элементы которой нельзя практически вычислить:

$$\hat{R}^{(m)} \cdot [\hat{R}^{(n)}]^{-1} = \hat{R}^{(m,n)} = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1^{(m)} \cdot \mathbf{e}_1^{(n)} & \mathbf{e}_1^{(m)} \cdot \mathbf{e}_2^{(n)} & \mathbf{e}_1^{(m)} \cdot \mathbf{e}_3^{(n)} \\ \mathbf{e}_2^{(m)} \cdot \mathbf{e}_1^{(n)} & \mathbf{e}_2^{(m)} \cdot \mathbf{e}_2^{(n)} & \mathbf{e}_2^{(m)} \cdot \mathbf{e}_3^{(n)} \\ \mathbf{e}_3^{(m)} \cdot \mathbf{e}_1^{(n)} & \mathbf{e}_3^{(m)} \cdot \mathbf{e}_2^{(n)} & \mathbf{e}_3^{(m)} \cdot \mathbf{e}_3^{(n)} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Ситуация, однако, меняется, если векторы $\mathbf{e}_2^{(m)}$ и $\mathbf{e}_2^{(n)}$ расположить в плоскости (m, n) , проходящей через связи m и n , если они пересекаются, или через параллельные этим связям прямые, когда связи не пересекаются. При таком выборе потери общности в вычислении инвариантного выражения

(9), входящего в (7), не происходит. В основном соотношении (2) ВО теории эллипсоиды поляризуемостей связей приведены к своим главным осям, но в L -системе фиксированы направления только векторов $\mathbf{e}_1^{(m)}$, расположенных вдоль самих связей. Относительно векторов $\mathbf{e}_2^{(m)}$ можно сказать лишь то, что они расположены в плоскостях $P^{(m)}$ ортогональных к соответствующим связям; на этих плоскостях $P^{(m)}$ мы можем расположить векторы $\mathbf{e}_2^{(m)}$ как угодно, отчего характеристики эллипсоидов поляризуемости — главные значения поляризуемостей связей $\alpha_a^{(m)}$ ($a = 1, 2, 3$) — не изменяется. Поэтому при вычислении двойных сумм $\sum_m \sum_{m \neq n}$, входящих в (7), для одной и той же связи m и разных

связей n и n' мы можем последовательно разместить вектор $\mathbf{e}_2^{(m)}$ в плоскостях (m, n) и (m, n') , не заботясь о том, что его ориентация в плоскости $P^{(m)}$ при этом изменяется, поскольку, как отмечено выше, от этой ориентации не зависят инвариантные выражения (9), (7) и (4). Все это является следствием аддитивности ВО теории, исключаяющей в соотношении (2) взаимное влияние связей.

Выбор направлений векторов $\mathbf{e}_3^{(m)}$ и $\mathbf{e}_3^{(n)}$ теперь не составляет труда. Как принято в колебательной спектроскопии [1, 8, 9], для нелинейной молекулы типа Y_mXY_n векторы $\mathbf{e}_2^{(m)}$ и $\mathbf{e}_2^{(n)}$ располагают в плоскости (m, n) так, чтобы они были направлены внутрь структурного угла между связями. Поэтому из того условия, что обе ортогональные тройки векторов $\{\mathbf{e}_a^{(m)}\}$ и $\{\mathbf{e}_b^{(n)}\}$ должны быть правыми, вытекает, что необходимо положить $\mathbf{e}_3^{(n)} = -\mathbf{e}_3^{(m)}$, так что указанные векторы остаются перпендикулярными к плоскости (m, n) .

С учетом сказанного все элементы матрицы $\hat{R}^{(m,n)}$ в (11) легко вычисляются:

$$\hat{R}^{(m,n)} = \begin{pmatrix} \cos \varphi_{mn} & \sin \varphi_{mn} & 0 \\ \sin \varphi_{mn} & -\cos \varphi_{mn} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Матрица $\hat{R}^{(m,n)}$ описывает поворот на угол φ_{mn} в плоскости (m, n) , при котором связь n совмещается со связью m ; одновременно происходит отражение в этой плоскости вектора $\mathbf{e}_3^{(m)}$, в результате которого он переходит в вектор $\mathbf{e}_3^{(n)}$.

Таким образом, инвариантная сумма в (9) равна

$$\sum_{u=x,y,z} R_{au}^{(m)} R_{bu}^{(n)} = R_{ab}^{(m,n)}(\varphi_{mn}), \quad (13)$$

где, как следует из (12), матрица $\hat{R}^{(m,n)}$, очевидно, не зависит от выбора L -системы, а определяется только величинами структурных углов молекулы φ_{mn} . На основе (7), (8) и (13) находим инвариантное выражение для анизотропии поляризуемости молекулы:

$$g^2 = \frac{3}{2} \sum_m \sum_{a=1}^3 [\alpha_a^{(m)^2} + \sum_{n \neq m} \sum_{b=1}^3 \alpha_a^{(m)} R_{ab}^{(m,n)^2} \alpha_b^{(n)}] - \frac{1}{2} \left[\sum_m \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)} \right]^2. \quad (14)$$

Полученное выражение для g^2 доводит до логического конца основную идею (идею аддитивности) ВО теории в молекулярной оптике. Оно существенно упрощает процедуру вычисления на основе экспериментальных данных ЭОП $\alpha_a^{(m)}$, что будет продемонстрировано в последующих работах.

Интенсивность комбинационного рассеяния света

Инвариантное выражение типа (14) может быть получено и для инварианта спектроскопии КР $(g')^2$, который вместе с $(b')^2$ входит в определение абсолютной интенсивности или рассеивающей способности (РС) молекулы:

$$I_l^v = 5(b'_l)^2 + 7(g'_l)^2, \quad (15)$$

где l — номер нормального колебания молекулы, активного в КР. Величины b'_l и $(g'_l)^2$ строятся по аналогии с (3) и (4) для тензора

$$a'_{uv(l)} = \left(\frac{\partial a_{uv}}{\partial Q_l} \right)_0 \quad (16)$$

производной поляризуемости молекулы по нормальной координате Q_l .

Электрооптическими параметрами КР, дополняющими параметры $\alpha_a^{(m)}$, рассмотренные в предыдущем пункте, являются производные

$$\alpha_a^{(m)'} = \left(\frac{\partial \alpha_a^{(m)}}{\partial q_m} \right)_0 \quad (a = 1, 2, 3) \quad (17)$$

главных значений поляризуемостей связей по естественным координатам q_m (изменениям длин связей), которые совместно с координатами γ_{mn} (изменениями величин валентных углов) образуют систему валентно-силовых колебательных координат [1]. ЭОП $\alpha_a^{(m)'}$ достаточно для описания валентных колебаний молекул; что же касается деформационных и валентно-деформационных колебаний, то для их описания приходится дифференцировать тензор a_{uv} поляризуемости молекулы по угловым координатам γ , от которых, согласно (2), зависят направляющие косинусы связей, изменяющиеся в процессе указанных колебаний.

В вычислении производных по γ от направляющих косинусов и заключается основная проблема ВО теории, поскольку, как было отмечено автором этой теории Волькенштейном, «в общем случае нахождение производных этих косинусов по валентно-силовым координатам γ может быть весьма затруднительным» [1, т. 2, с. 118–119]. Для решения этой проблемы были разработаны в разное время два метода.

Волькенштейн и Ельяшевич [6] ввели угловые валентно-оптические координаты β —изменения углов, образованных связями с координатными осями. В этом методе громоздким становится переход от валентно-оптических координат к координатам симметрии, поскольку необходимо дополнительно учитывать условия равенства нулю компонент вектора момента импульса молекулы при колебаниях. Достаточно сказать, что для простой нелинейной молекулы типа XY_2 расчет инвариантов $(b')^2$ и $(g')^2$ занимает почти семь страниц книжного текста [1, т. 2, с. 124–131], а компоненты тензора a_{uv}' записаны в таблице, занимающей две страницы.

Другой метод расчета производных от направляющих косинусов был предложен в работах Лонга [7], Феригла и Вебера [14] и Грибова [15]. В этом методе при дифференцировании косинусов вначале переходят к производным по смещениям атомов r_i . В результате в теории появляются градиенты направляющих косинусов, которые были вычислены в [14, 16]. Расчет инвариантов остается не менее громоздким [8, 9], чем при использовании валентно-оптических координат. Кроме того, в технике вычислений инвариантов $(b')^2$ и $(g')^2$ (т. е. при решении электрооптической задачи) появляются матрицы, входящие в механическую задачу, которая, вообще говоря, должна решаться отдельно от электрооптической.

В обоих методах необходимо предварительно определить направляющие углы для осей эллипсоидов поляризуемости связей, занимающих неравновесные положения в L -системе при колебаниях молекулы. Ясно, что для молекул с достаточно сложной пространственной геометрической структурой эта задача может не иметь решения. Поэтому в указанных методах вопрос о решении электрооптической задачи ставится в зависимость от возможности определения направляющих косинусов и вычисления их производных.

В связи с этим возникает другой вопрос: зачем нужно развивать довольно изощренную технику дифференцирования по γ направляющих косинусов, а потом производить весьма громоздкие вычисления инвариантов КР $(b')^2$ и $(g')^2$, которые, по определению, не должны зависеть ни от косинусов, ни от их производных? Ситуация в этом плане становится парадоксальной, и естественно поэтому попытаться развить метод, аналогичный тому, что был продемонстрирован для молекулярной оптики в предыдущем пункте, который позволил бы найти инвариантное выражение для $(g')^2$ (для b' такое выражение известно давно [1, т. 2]), не зависящее от неинвариантных направляющих косинусов и их производных.

В этих целях перейдем в (16) от производной по нормальной координате Q к производным по естественным координатам q и γ , вводя соответствующие коэффициенты формы колебания L_q и L_γ :

$$a'_{uv} = \left(\frac{\partial a_{uv}}{\partial q} \right)_0 \left(\frac{dq}{dQ} \right)_0 + \left(\frac{\partial a_{uv}}{\partial \gamma} \right)_0 \left(\frac{d\gamma}{dQ} \right)_0 = a'_{uv(q)} L_q + a'_{uv(\gamma)} L_\gamma. \quad (18)$$

В нулевом приближении ВО теории инвариант b'_l равен (если не переходить к координатам симметрии) [1, т. 2, с. 99]

$$b'_l = \sum_{u=x, y, z} \left(\frac{\partial a_{uu}}{\partial Q_l} \right)_0 = \sum_m \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)'} L_{ql}^{(m)}, \quad (19)$$

где $L_q^{(m)} = (\partial q_m / \partial Q)_0$ — форма валентного колебания.

Анизотропия (g') ² тензора a'_{uv} определяется на основе выражения, аналогично (4):

$$(g')^2 = \frac{3}{2} \sum_{u,v} \left(\frac{\partial a_{uv}}{\partial Q} \right)_0^2 - \frac{1}{2} (b')^2, \quad (20)$$

так что задача сводится к расчету входящей сюда суммы, которую, согласно (18), представим в виде

$$\sum_{u,v} (a'_{uv})^2 = \sum_{u,v} (a'_{uv(q)})^2 L_q^2 + \sum_{u,v} (a'_{uv(\gamma)})^2 L_\gamma^2 + 2 \sum_{u,v} a'_{uv(q)} a'_{uv(\gamma)} L_q L_\gamma. \quad (21)$$

Слагаемые в правой части (21) дают соответственно валентный, деформационный и валентно-деформационный вклады в анизотропию $(g')^2$ (мы не рассматриваем здесь неплоские колебания, которые требуют специального исследования).

Суть развиваемого здесь метода состоит в том, чтобы, не вычисляя самих производных $a'_{uv(q,\gamma)}$, входящих в (21), рассчитать инвариантные (не зависящие от выбора L -системы) структуры, которые появятся в (21) после подстановки в это соотношение определения (6) для тензора a_{uv} . В частности, второе слагаемое в правой части (21) после указанной подстановки принимает вид

$$\begin{aligned} \sum_{u,v} (a'_{uv(\gamma)})^2 &= \sum_{u,v} \left\{ \sum_m \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)} [R_{au}^{(m)} R_{av}^{(m)}]_{(\gamma)}' \right\}^2 = \\ &= \sum_m \sum_{a,b=1}^3 \alpha_a^{(m)} \alpha_b^{(m)} \sum_{u,v} [R_{au}^{(m)} R_{av}^{(m)}]_{(\gamma)}' [R_{bu}^{(m)} R_{bv}^{(m)}]_{(\gamma)}' + \\ &+ \sum_m \sum_{n \neq m} \sum_{a,b=1}^3 \alpha_a^{(m)} \alpha_b^{(n)} \sum_{u,v} [R_{au}^{(m)} R_{av}^{(m)}]_{(\gamma)}' [R_{bu}^{(n)} R_{bv}^{(n)}]_{(\gamma)}'. \end{aligned} \quad (22)$$

После дифференцирования по γ произведения матриц $\hat{R}^{(m)}$ на основании (8) в (22) появляется инвариантная структура

$$\sum_u R_{au}^{(m)} R_{bu(\gamma)}^{(m)'} = - \sum_u R_{bu}^{(m)} R_{au(\gamma)}^{(m)'} = A_{ab}^{(m)} \quad (a, b = 1, 2, 3), \quad (23)$$

представляющая собой антисимметричный тензор $A_{ab}^{(m)} = -A_{ba}^{(m)}$, у которого, следовательно, диагональные компоненты $A_{aa}^{(m)} = 0$ (последнее обстоятельство отмечено для компонент $A_{22}^{(m)}$ и $A_{33}^{(m)}$ в монографии [9, с. 622]). С учетом (8) и указанных свойств тензора $A_{ab}^{(m)}$ сумма в правой части (22) приводится к виду

$$\sum_m = 2 \sum_m \left\{ \sum_{a=1}^3 \alpha_a^{(m)2} \sum_{u=x,y,z} [R_{au(\gamma)}^{(m)'}]^2 - \sum_{a,b} \alpha_a^{(m)} \alpha_b^{(m)} A_{ab}^{(m)2} \right\}. \quad (24)$$

Двойная сумма по m и $n \neq m$ в (22), с учетом полученного в предыдущем пункте соотношения (13), равна

$$\begin{aligned} \sum_m \sum_{n \neq m} &= 2 \sum_m \sum_{n \neq m} \sum_{a,b} \alpha_a^{(m)} \alpha_b^{(n)} \left[R_{ab}^{(m,n)} \sum_u R_{au(\gamma)}^{(m)'} R_{bu(\gamma)}^{(n)'} + \right. \\ &+ \left. \sum_u R_{au}^{(m)} R_{bu(\gamma)}^{(n)'} \sum_v R_{bv}^{(n)} R_{av(\gamma)}^{(m)'} \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Входящие в [25] произведения матриц $\hat{R}^{(m)} \cdot \hat{R}^{(n)}$ могут быть найдены путем дифференцирования по γ соотношения (13), если учесть зависимость от γ_{mn} структурного угла ϕ_{mn} между связями, который изменяется при деформационных колебаниях. Поскольку естественную координату γ в колебательной спектроскопии принимают равной взятому со знаком минус изменению валентного угла [1, 17], т. е.

$$\gamma_{mn} = -\Delta\varphi_{mn} = -(\varphi_{mn} - \varphi_{mn}^0), \quad (26)$$

где φ_{mn}^0 — равновесное значение угла, то

$$\frac{\partial}{\partial\gamma_{mn}} = -\frac{\partial}{\partial\varphi_{mn}}. \quad (27)$$

Таким образом,

$$\sum_m \sum_{n \neq m} \sum_u R_{au}^{(m)} R_{bu(\gamma)}^{(n)'} = \frac{1}{2} \sum_m \sum_{n \neq m} R_{ab(\gamma)}^{(m,n)'}, \quad (28)$$

где, согласно (13) и (27),

$$\hat{R}^{(m,n)}(\varphi_{mn})'_{(\gamma)} = -\hat{R}^{(m,n)}(\varphi_{mn})'_{(\varphi)} = \begin{pmatrix} \sin \varphi_{mn} & -\cos \varphi_{mn} & 0 \\ -\cos \varphi_{mn} & -\sin \varphi_{mn} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Определение явного вида тензора $A_{ab}^{(m)}$ и оставшихся в (24) и (25) инвариантных сумм по u и v , содержащих направляющие косинусы $R_{au}^{(m)}$ или их производные $R_{au(\gamma)}^{(m)'}$, можно произвести в моделях трехатомных нелинейных молекул типа Y_mXY_m и Y_mXY_n . Потери общности при таком рассмотрении не происходит, поскольку выражения (22) и (24), (25) содержат суммы по m и n , т.е. являются аддитивными по указанным трехатомным фрагментам.

Наиболее удобной для описания трехатомной молекулы является система координат [1, 2, 8, 9], в которой обе связи лежат в плоскости (x, y) так, что отрицательное направление оси Oy служит биссектрисой валентного угла φ между связями. В выбранной системе координат (\mathcal{L} -системе) матрицы направляющих косинусов имеют вид [8, с. 111] для каждой связи соответственно:

$$\hat{R}^{(m)} = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\varphi}{2} & -\cos \frac{\varphi}{2} & 0 \\ \cos \frac{\varphi}{2} & -\sin \frac{\varphi}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{R}^{(n)} = \begin{pmatrix} \sin \frac{\varphi}{2} & -\cos \frac{\varphi}{2} & 0 \\ -\cos \frac{\varphi}{2} & -\sin \frac{\varphi}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Заметим, что выбор матриц направляющих косинусов в форме (30) определяется исключительно соображениями удобства. Полученные ниже инвариантные структуры не зависят от выбора \mathcal{L} -системы и, как легко проверить, в других системах координат для них получатся те же выражения, тогда как выражения для компонент тензора a_{uv}' приведенные в качестве примеров в монографиях [1, 8, 9], в разных системах координат будут, конечно, разными.

Дифференцируя по γ на основании (27) матрицы (30) и вычисляя указанные суммы по u , нетрудно получить следующие соотношения:

$$A_{ab}^{(m)2} = \left[\sum_{u=x, y, z} R_{au}^{(m)} R_{bu(\gamma)}^{(m)'} \right]^2 = \frac{1}{4} (\delta_{ab} - 1) (\delta_{a3} - 1) (\delta_{b3} - 1) (a, b = 1, 2, 3); \quad (31)$$

$$\sum_{u=x, y, z} [R_{au(\gamma)}^{(m)'}]^2 = \frac{1}{4} (1 - \delta_{a3}); \quad (32)$$

$$\sum_{u=x, y, z} R_{au(\gamma)}^{(m)'} R_{bu(\gamma)}^{(n)'} = \frac{1}{4} R_{ab}^{(m,n)} (\delta_{a3} \delta_{b3} - 1). \quad (33)$$

С помощью полученных формул (23), (28), и (31)–(33) остальные выкладки сделать несложно. В результате находим (согласно определению (20) и с учетом (19)):

$$\begin{aligned}
 (g'_i)^2 &= (g'_{i_{\text{вал}}})^2 + (g'_{i_{\text{деф}}})^2 + (g'_{i_{\text{вал-деф}}})^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sum_m \left[\sum_{a=1}^3 3(\alpha_a^{(m)'})^2 - \sum_{a,b=1}^3 \alpha_a^{(m)'} \alpha_b^{(m)'} \right] L_{qi}^{(m)2} + \right. \\
 &+ \sum_m \sum_{n \neq m} \sum_{a,b=1}^3 \alpha_a^{(m)'} [3(R_{ab_0}^{(m,n)})^2 - 1] \alpha_b^{(n)'} L_{qi}^{(m)} L_{qi}^{(n)} \left. \right\} + \\
 &+ \frac{3}{4} \sum_m \sum_{n \neq m} [(\alpha_1^{(m)} - \alpha_2^{(m)})^2 - (\alpha_1^{(m)} - \alpha_2^{(m)}) (\alpha_1^{(n)} - \alpha_2^{(n)}) \cos 2\varphi_{mn}^0] L_{\gamma l}^{(m,n)2} + \\
 &+ 3 \sum_m \sum_{n \neq m} \sum_{a,b=1}^3 \alpha_a^{(m)'} R_{ab_0}^{(m,n)} \left(\frac{\partial R_{ab}^{(m,n)}}{\partial \gamma_{mn}} \right)_0 \alpha_b^{(n)} L_{qi}^{(m)} L_{\gamma l}^{(m,n)},
 \end{aligned} \tag{34}$$

где $L_{qi}^{(m,n)} = (\partial \gamma_{mn} / \partial Q_i)_0$ – форма деформационного колебания. Выражение (34) записано в терминах естественных координат. При решении электрооптической задачи для конкретных колебаний определенных молекул в (34) необходимо перейти по общим правилам [1, 8, 9] от естественных координат к координатам симметрии.

Полученное здесь выражение (34) для инварианта КР $(g')^2$ позволяет теперь обходиться без громоздкой техники предварительного вычисления компонент тензора производной поляризуемости молекулы a'_{uv} , связанного с выбором наиболее удобной L -системы координат. Например, как легко проверить, из формул (19) и (34) при переходе к координатам симметрии автоматически получаются следующие выражения для инвариантов КР на молекуле типа XY_2 (которые ранее были получены [11] с помощью стандартной техники вычисления компонент тензора a'_{uv} , изложенной в монографии [8]):

для валентного симметричного колебания ν_1

$$b'_1 = \sqrt{2} (\alpha'_1 + 2\alpha'_2) \left(\frac{\partial q^A}{\partial Q_1} \right)_0, \tag{35}$$

$$(g'_1)^2 = \frac{1}{2} (\alpha'_1 - \alpha'_2)^2 (1 + 3 \cos^2 \varphi_0) \left(\frac{\partial q^A}{\partial Q_1} \right)_0^2; \tag{36}$$

для валентного антисимметричного колебания ν_3

$$b'_3 = 0, (g'_3)^2 = \frac{3}{2} (\alpha'_1 - \alpha'_2)^2 \sin^2 \varphi_0 \left(\frac{\partial q^B}{\partial Q_3} \right)_0^2; \tag{37}$$

для деформационного симметричного колебания ν_2

$$b'_2 = 0, (g'_2)^2 = 3 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \sin^2 \varphi_0 \left(\frac{\partial \gamma^A}{\partial Q_2} \right)_0^2. \tag{38}$$

Здесь рассмотрен случай σ -связей, для которых $\alpha_3 = \alpha_2$ и $\alpha'_3 = \alpha'_2$.

Следует отметить, что как непосредственно видно из формул (19) и (34), интенсивность КР на валентных колебаниях молекул определяется значениями всех трех ЭОП α'_a ($a = 1, 2, 3$) для каждой данной связи. Поэтому РС молекул для валентных колебаний σ - и π -связей (для которых $\alpha_3 \neq \alpha_2$ и $\alpha'_3 \neq \alpha'_2$), имеющих одинаковый химический состав (например, для связей С–О и С=О), должны быть различными. Для деформационных же и валентно-деформационных колебаний это не так. В соответствующие слагаемые выражения (34) входят только ЭОП α_1, α_2 и α'_1, α'_2 (в случае последнего слагаемого в (34) это следует из вида матрицы (29), в которой элементы третьей строки и третьего столбца равны нулю). Следовательно, параметры α_3 и α'_3 не влияют на абсолютные интенсивности колебаний, происходящих в плоскости, перпендикулярной векторам $\mathbf{e}_3^{(m)}$ и $\mathbf{e}_3^{(n)}$, при которых изменяются валентные углы между связями. Поэтому интенсивности деформационных и валентно-деформационных колебаний для фрагментов, содержащих σ - и π -связи одинаковой химической при-

роды, должны были одинаковыми. Экспериментальная проверка этого предсказания имела бы несомненный интерес как для спектроскопии КР, так и для квантовой химии.

О первом приближении валентно-оптической теории

Идея аддитивности дипольных моментов и поляризуемостей валентных связей в молекуле, перенесенная Волькенштейном из молекулярной оптики в колебательную спектроскопию, оказалась исключительно конструктивной в изучении электрооптики колебаний молекул. Удача концепции аддитивности в молекулярной оптике и спектроскопии объясняется ее адекватностью самому принципу построения валентной химии, в которой молекула рассматривается как совокупность химических связей, играющих роль ее структурных элементов.

Однако валентная схема в химии есть приближение, так как в квантовой системе первичными являются ядра атомов и электронные плотности, а их взаимодействия приводят, в частности, к образованию химических связей. Ясно, что связи тоже взаимодействуют между собой, но гораздо слабее, чем атомы, образующие отдельную связь. Взаимодействие связей выражает эффект неаддитивности в валентной химии, но в большинстве случаев неаддитивность есть лишь малая поправка к аддитивности.

Существуют, однако, молекулы, которые Волькенштейн называет «неаддитивными» и в которых «электронные облака уже не могут быть локализованы на отдельных связях, но принадлежат всей молекуле в целом. Здесь пропадает физический смысл как у самого понятия валентной связи, так и у валентно-оптической схемы» [1, т. 2, с. 116]. Таким образом, в качестве предела применимости ВО теории ее автор называет свойство неаддитивности, которое в первую очередь выражается во взаимодействии связей, а в предельном случае лишает, физического смысла и саму химическую связь.

В такой ситуации логично было бы говорить о приближенности ВО теории, которая использует свойство аддитивности как принципиальный элемент своего построения. Отказ же от аддитивности следовало бы признать отказом от самой ВО теории. Однако дальнейшее развитие ВО теории пошло другими путем: поправки на неаддитивность были включены в нее в качестве первого приближения. Проанализируем в связи с этим, насколько непротиворечиво включение в ВО теорию первого приближения.

Соотношение (1), в котором поляризуемости связей складываются аддитивно, является исходным для ВО теории, описывающей КР. Следовательно, ВО теория предполагает, что в равновесном положении молекулы химические связи не взаимодействуют между собой. В процессе колебаний изменения длин связей и валентных углов остаются почти на два порядка меньше их равновесных значений. Поэтому взаимодействие связей за счет колебаний не может сильно возрасти по сравнению с их «затравочным» взаимодействием в положении равновесия молекулы. Если же последнее не учитывалось в исходном соотношении (1) ВО теории, то тем более нелогично вводить взаимодействие связей при малых колебаниях молекулы.

Формально взаимодействие связей при колебаниях молекулы в рамках ВО теории учитывают, вводя в рассмотрение производные поляризуемостей связей по изменениям длин других связей, а также считают отличными от нуля производные поляризуемостей по изменениям валентных углов. Включение в теорию производных $\partial\alpha_a^{(n)}/\partial q_t$ ($t \neq n$) и $\partial\alpha_a^{(n)}/\partial\gamma_{lm}$ составляет основу первого приближения ВО теории для КР.

Все расчеты электрооптики колебаний молекул в монографии [1, т. 2] проводились в нулевом приближении ВО теории. Что побудило авторов более поздних работ использовать первое приближение? Как утверждается в монографии [8, с. 144], «нулевое приближение валентно-оптической теории непригодно для расчета электрооптических параметров многоатомных молекул». Примеров непригодности нулевого приближения в [8] приводится, однако, очень немного. Основой для цитированного утверждения служит пример молекул CH_4 и CCl_4 . Согласно [8, с. 144], оставаясь в рамках нулевого приближения, нельзя извлечь одинаковую информацию о величине разности главных значений поляризуемости связей $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ из опытных данных по сечениям КР для E - и F -типов колебаний указанных молекул. Так, в метане для S - H -связи из данных по колебанию E -типа находят $\Delta\alpha(C-H) = 0,313 \text{ \AA}^3$, а по колебанию F -типа $0,086 \text{ \AA}^3$. Соответственно для молекулы CCl_4 получаются значения $\Delta\alpha(C-Cl) = 2,96$ и $4,14 \text{ \AA}^3$.

По этому поводу прежде всего заметим, что если поправки первого приближения позволяют устранить различия в величине $\Delta\alpha$, достигающие для $S-Cl$ -связи 40%, а для $S-H$ -связи более 260%, то их уже нельзя назвать поправками в обычном понимании этого слова. При этом теряет смысл иерархия вводимых приближений, ибо ЭОП, вычисленные в первом приближении, на сотни процентов отличаются от значений тех же параметров, определенных в нулевом приближении. Следовательно, при включении первого приближения ВО теория перестает быть самосогласованной. Другими словами, отказ от нулевого приближения есть отказ от самой ВО теории. Однако, как будет показано ниже, пример молекул CH_4 и CCl_4 не дает никаких оснований сомневаться в пригодности нулевого приближения ВО теории для описания электрооптики КР. В связи с этим рассмотрим более подробно сопоставление теории с экспериментом для этих молекул.

Переходя в формулах (19) и (34) от естественных координат к координатам симметрии для колебаний молекулы типа XY_4 , получим известные [1, т. 2; 7; 8] выражения для инвариантов КР:

для полностью симметричного валентного колебания ν_1 симметрии типа A_1

$$b'_1 = 2(\alpha'_1 + 2\alpha'_2) L_{q_1}^{A_1}, (q'_1)^2 = 0; \quad (39)$$

для дважды вырожденного деформационного колебания ν_2 симметрии типа E

$$b'_2 = 0, (g'_2)^2 = 3(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \sin^2 \varphi_0 (L_{\gamma_2}^E)^2; \quad (40)$$

для двух трижды вырожденных валентно-деформационных колебаний ν_3 и ν_4 симметрии типа F_2

$$b'_l = 0, (g'_l)^2 = \frac{4}{3} [(\alpha'_1 - \alpha'_2) L_{q_l}^{F_3} + (\alpha_1 - \alpha_2) L_{\gamma_l}^{F_3}]^2 \quad (l = 3, 4). \quad (41)$$

Здесь учтен тот факт, что С–Н- и С–Сl-связи являются σ -связями.

Входящие в выражения (39)–(41) формы колебаний вычисляются при решении механической задачи приближенно, поэтому они могут вносить существенную ошибку в определение ЭОП из экспериментальных данных по сечениям КР. В связи с этим всегда необходима хотя бы косвенная проверка значений коэффициентов формы, используемых при решении электрооптической задачи.

Прямой проверке, согласно (40), поддается только значение формы $L_{\gamma_2}^E$, поскольку величина $\Delta\alpha$ довольно точно измеряется в экспериментах молекулярной оптики [4]: $\Delta\alpha(\text{C–H}) = 0,24 \text{ \AA}^3$, $\Delta\alpha(\text{C–Cl}) = 1,60 \text{ \AA}^3$. Значения формы $L_{\gamma_2}^E = 1,23 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1}$ для молекулы CH_4 [8] и $0,133 \cdot 10^{20}$ для молекулы CCl_4 [18] дают следующие РС для этих молекул: $I_2^v(\text{CH}_4) = 1,63 \cdot 10^{-8} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{молек}^{-1}$ и $I_2^v(\text{CCl}_4) = 0,845 \cdot 10^{-8}$, тогда как соответствующие экспериментальные значения РС равны $1,67 \cdot 10^{-8}$ [19] и $0,99 \cdot 10^{-8}$ [20]. Учитывая неплохое согласие теории с экспериментом для линии ν_2 , значениям формы $L_{\gamma_2}^E$, приведенным в [8, 18], можно доверять.

Сложнее обстоит дело с остальными коэффициентами формы колебаний, которые приведены (в единицах $10^{12} \text{ г}^{-1/2}$) в [8] для молекулы CH_4 : $L_{q_1}^A = 0,77$; $L_{q_3}^{F_3} = 0,81$; $L_{q_4}^{F_3} = -0,03$; $L_{\alpha_3}^{F_3} = r_{\text{CH}} \cdot L_{\gamma_3}^{F_3} = -0,11$; $L_{\alpha_4}^{F_3} = 1,20$ и в [18] для молекулы CCl_4 : $L_{q_1}^A = 0,136$; $L_{q_3}^{F_3} = -0,29$; $L_{q_4}^{F_3} = 0,29$; $L_{\alpha_3}^{F_3} = 0,204$; $L_{\alpha_4}^{F_3} = -0,00155$. Для проверки этих значений можно вычислить среднеквадратические амплитуды колебаний атомов в соответствии с соотношением [21]

$$\langle q_i^2 \rangle = \sum_l L_{il}^2 \langle Q_l^2 \rangle, \quad (42)$$

где

$$\langle Q_l^2 \rangle = \frac{\hbar}{2\omega_l} \text{cth} \frac{\hbar\omega_l}{2kT}, \quad (43)$$

и сравнить их с результатами электронографических измерений, приведенных в монографии [21].

Для молекулы типа XY_4 среднеквадратическая амплитуда колебаний связи X–Y , с учетом коэффициентов симметрии, связывающих формы колебаний L_{il} и L_{ii}^S , равна

$$l_{\text{X–Y}} = \sqrt{\langle q_{\text{X–Y}}^2 \rangle} = \frac{1}{2} [\delta_1 (L_{q_1}^A)^2 + \delta_3 (L_{q_3}^{F_3})^2 + \delta_4 (L_{q_4}^{F_3})^2]^{1/2}, \quad (44)$$

где $\delta_l = \langle Q_l^2 \rangle$. Соответственно среднеквадратическая амплитуда колебаний атомов Y...Y

$$l_{\text{Y...Y}} = \sqrt{\langle q_{\text{Y...Y}}^2 \rangle} = \frac{1}{2} [\delta_2 (L_{\alpha_2}^E)^2 + 2\delta_3 (L_{\alpha_3}^{F_3})^2 + 2\delta_4 (L_{\alpha_4}^{F_3})^2]^{1/2}. \quad (45)$$

По этим формулам и приведенным выше значениями форм колебаний находим для С–Н связи в молекуле CH_4 $l_{\text{C–H}} = 0,0543 \text{ \AA}$, тогда как опыт дает [21, с. 269] $0,0764 \text{ \AA}$, что на 40,7% выше теоретического значения. Соответственно для $l_{\text{H...H}}$ получаем $0,154 \text{ \AA}$ (теория) и $0,119 \text{ \AA}$ (опыт), т. е. теоретическое значение превышает опытное на 29,4%. Отметим, что аналогичные результаты получаются и для молекул CD_4 и CT_4 , формы колебаний которых приведены вместе с данными для молекулы CH_4 в [8, с. 157].

Мы приходим к необходимости ввести поправочный коэффициент k_q на основании чисто эмпирического соотношения

$$(L_{qi}^S)_{\text{эксп}} = k_q (L_{qi}^S)_{\text{теор}} \quad (l = 1, 3, 4), \quad (46)$$

которое позволило бы теоретическое значение среднеквадратической амплитуды $l_{\text{C-H}}$ совместить с экспериментальным. Легко видеть, что $k_q = 1,407$, откуда находим $(L_{q1}^A)_{\text{эксп}} = 1,083$; $(L_{q3}^F)_{\text{эксп}} = 1,14$; $(L_{q4}^F)_{\text{эксп}} = -0,0422$. Оставляя неизменным коэффициент $L_{\alpha 2}^E$, в соответствии со сказанным выше аналогичным образом пересчитаем формы $L_{\alpha l}^F$ ($l = 3, 4$), входящие в (45), ($k_\alpha = 0,62$), так что $(L_{\alpha 3}^F)_{\text{эксп}} = -0,068$; $(L_{\alpha 4}^F)_{\text{эксп}} = 0,74$.

Применяемый здесь метод «пересчета» значений формы колебаний, конечно же, не может быть обоснован. Однако в условиях, когда форма вычисляется приближенно, речь может идти только о непротиворечивости вычисленных коэффициентов формы двум наборам опытных данных: электронографическим измерениям среднеквадратических амплитуд и сечениям КР тех линий, которые определяются этими коэффициентами.

Указанная непротиворечивость пересчитанных коэффициентов формы для молекулы CH_4 подтверждается расчетом и сравнением с экспериментом РС молекулы для линий ν_3 и ν_4 , которые согласно (41) определяются одинаковыми ЭОП $\Delta\alpha$ и $\Delta\alpha' = \alpha'_1 - \alpha'_2$, но разными значениями форм колебаний. По результатам измерений [22] (используемым в [8]), которые подтверждаются данными более позднего обзора [23], $I_3^v(\text{CH}_4) = 26,98 \cdot 10^{-8}$.

На основании этого и новых значений $(L_{q3}^F)_{\text{эксп}}$ и $(L_{\alpha 3}^F)_{\text{эксп}}$ находим $\Delta\alpha' = 1,505 \text{ \AA}^2$. Используя найденное значение $\Delta\alpha'$ а также $\Delta\alpha$, находим теоретическое значение РС для линии ν_4 : $I_4^v(\text{CH}_4)_{\text{теор}} = 0,0937 \cdot 10^{-8}$, которое с точностью до 12,5% совпадает с верхней границей экспериментального значения $0,0833 \cdot 10^{-8}$ [22].

Опытное значение $I_1^v(\text{CH}_4) = 130,167 \cdot 10^{-8}$ [23] позволяет на основании (39) найти комбинацию ЭОП $\alpha'_1 + 2\alpha'_2 = 2,355 \text{ \AA}^2$, что вместе с найденным выше значением комбинации $\alpha'_1 - \alpha'_2 = 1,505 \text{ \AA}^2$ дает следующие значения ЭОП для С–Н связи:

$$\alpha'_1(\text{C-H}) = 1,788 \text{ \AA}^2, \quad \alpha'_2(\text{C-H}) = \alpha'_3(\text{C-H}) = 0,283 \text{ \AA}^2. \quad (47)$$

Использованные нами значения поляризуемостей С–Н связи равны $\alpha_1(\text{C-H}) = 0,81 \text{ \AA}^3$, $\alpha_2(\text{C-H}) = \alpha_3(\text{C-H}) = 0,57 \text{ \AA}^3$ [4]. Полученные в (47) ЭОП относительно близки к значениям, приведенным в [1, т. 2, с. 157] и рассчитанным тоже в нулевом приближении ВО теории.

Для молекулы CCl_4 вычисленное на основании (44) значение среднеквадратической амплитуды $l_{\text{C-Cl}} = 0,063 \text{ \AA}$ превышает опытное значение $0,054 \text{ \AA}$ [21] на 16,7%, откуда коэффициент пересчета $k_q = 0,855$, т.е. $(L_{q1}^A)_{\text{эксп}} = 0,116$; $(L_{q3}^F)_{\text{эксп}} = -0,248$; $(L_{q4}^F)_{\text{эксп}} = 0,248$. Теоретическое значение амплитуды $l_{\text{Cl...Cl}} = 0,046 \text{ \AA}$ в полтора раза меньше экспериментального значения $0,069 \text{ \AA}$. Если ввести поправочный коэффициент k_α для форм колебаний, то произойдет рассогласование между совокупностью опытных данных для среднеквадратических амплитуд и для сечений КР. Поэтому, замечая, что в отличие от молекул CH_4 , CD_4 и CT_4 (формы колебаний которых, как отмечалось, приведены в [8, с. 157]) для молекулы CCl_4 , согласно [18], форма $L_{\alpha 4}^F$ аномально мала (см. выше), введем эмпирическую поправку (используя опытное значение $l_{\text{Cl...Cl}}$) только в теоретическое значение этой формы, оставив формы $L_{\alpha 2}^E$ и $L_{\alpha 3}^F$, входящие в (45), неизменными. Таким образом находим $(L_{\alpha 4}^F)_{\text{эксп}} = -0,196$.

Остальные расчеты для молекулы CCl_4 такие же, как и для молекулы метана. Из экспериментальных данных для сечений КР линий ν_1 и ν_3 [20] находим комбинации ЭОП $\alpha'_1 + 2\alpha'_2 = 7,32 \text{ \AA}^2$ и $\alpha'_1 - \alpha'_2 = 3,76 \text{ \AA}^2$, откуда для связи С–Cl получаем:

$$\alpha'_1(\text{C-Cl}) = 4,95 \text{ \AA}^2, \quad \alpha'_2(\text{C-Cl}) = \alpha'_3(\text{C-Cl}) = 1,19 \text{ \AA}^2. \quad (48)$$

Поляризуемости связи $\alpha_1(\text{C-Cl}) = 3,59 \text{ \AA}^3$, $\alpha_2(\text{C-Cl}) = \alpha_3(\text{C-Cl}) = 1,99 \text{ \AA}^3$ [4]. Проверкой найденных значений ЭОП служит сравнение с экспериментом теоретического значения РС для линии ν_4 : $I_4^v(\text{CCl}_4)_{\text{теор}} = 2,914 \cdot 10^{-8}$, что всего на 1% отличается от опытного значения $2,944 \cdot 10^{-8}$ [24].

Таким образом, нулевое приближение ВО теории находится в полном согласии с опытными данными молекулярной оптики и спектроскопии КР для молекул CH_4 и CCl_4 . Сделанный в [8] относительно этих молекул противоположный вывод мог быть основан только на использовании ненадежных теоретических значений форм колебаний, которые, как было показано, явно противоречат электронографическим измерениям среднеквадратических амплитуд колебаний [21].

Что касается первого приближения ВО теории для описания электрооптики КР, то оно ставит теорию на тупиковый путь. В первом приближении вообще не может существовать σ -связей, так как взаимодействие эллипсоидов поляризуемости отдельных связей лишает их осевой симметрии [1, т. 2, с. 116]. Уже этот факт противоречит представлениям квантовой химии о характере одинарных химических связей. Кроме того, при строгом рассмотрении задачи в первом приближении [25] в РС молекул типа XU_4 (обладающих самой высокой симметрией) должны давать вклад производные $\partial\alpha_1^{(1)}/\partial q_2$ и $\partial\alpha_2^{(1)}/\partial q_2$, а также комбинации производных типа $\partial\alpha_1^{(1)}/\partial\gamma_{34} - \partial\alpha_2^{(1)}/\partial\gamma_{34}$, которые невозможно определить из эксперимента, и, видимо, поэтому они были опущены в [8], хотя без них теория уже не может называться первым приближением. В сложных молекулах, обладающих низкой симметрией, число параметров первого приближения (которые принципиально нельзя ни рассчитать, ни определить из эксперимента) настолько возрастает, что ВО теория перестает быть теорией в полном смысле этого слова, способной количественно объяснять интегральные характеристики КР.

ВО теория строится на физически ясных идеях аддитивности, которые служат хорошим приближением для описания электрооптики колебаний молекул. Это приближение, исторически названное нулевым, может описывать эксперимент по КР с большей или меньшей точностью. Однако уточнить предсказания ВО теории с помощью введения так называемых поправок первого приближения принципиально невозможно.

Автор благодарен Г.И. Житомирскому, обратившему его внимание на способ вычисления элементов матрицы (11).

1. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.—Л.: ГИТТЛ, 1949. Т. 1. 600 с. Т. 2. 440 с.
2. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.—Л.: ГИТТЛ, 1951. 744 с.
3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
4. Верещагин Л.Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 177 с.
5. Волькенштейн М.В. //ДАН. 1941. Т. 32. С. 185. Он же, ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 642.
6. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А. //ДАН СССР. 1943. Т. 41. С. 380; 1944. Т. 42. С. 55. Те же. ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 124.
7. Long D.A. //Proc. Roy. Soc. 1953. V. 1129. № A217. P. 203.
8. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
9. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
10. Плачек Г. Рэлеевское рассеяние и Раман-эффект. Харьков: ОНТИУ, 1935. 173 с.
11. Абахаева З.М., Боков О.Г., Суркина Р.Х. //ЖПС. 1988. Т. 48. С. 692.
12. Stuart H., Volkman H. //Zs. f. phys. Chem. 1931. V. 17. P. 429.
13. Боков О.Г. //Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. С. 631.
14. Ferigle S.M., Weber A. //Canad. J. Phys. 1954. V. 32. P. 799.
15. Грибов Л.А. //ДАН СССР. 1959. Т. 127. С. 788. Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. С. 769.
16. Свердлов Л.М. //Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. С. 133.
17. Грибов Л.А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Л.: Изд. ЛГУ, 1965. 124 с.
18. Прокофьева Н.И., Свердлов Л.М., Сущинский М.М. //Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17. С. 374.
19. Сержантов В.Г. Экспериментальное исследование спектров спонтанного и резонансного комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением газов и паров-загрязнителей атмосферы. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саратов: СГУ, 1989. 20 с.
20. Murphy W.F., Holzer W., Bernstein H.J. //Appl. Spectrosc. 1969. V. 23. P. 211.
21. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. 488 с.
22. Yoshino T., Bernstein H.J. //J. Molec. Spectrosc. 1958. V. 2. P. 241.
23. Шрёттер Х., Клёкнер Х. //Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. М.: Мир, 1982. С. 154.
24. Clark R.J.H., Mitchell P.D. //J. Chem. Soc. Far. Trans. 1975. V. 71. P. 515.
25. Прокофьева Н.И., Свердлов Л.М. //Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 15. С. 315.

Саратовский сельскохозяйственный институт им. Н.И. Вавилова

Поступила в редакцию
25 апреля 1990 г.

O. G. BOKOV. Intensities of Raman Spectra and Electrooptical Parameters of Molecules.

A review of the development of the Volkenstein valence-optical (VO) theory of the integral characteristics of Raman spectra is given. Invariant expressions for the anisotropy of the molecular polarizability tensor and the anisotropy of the derived (in normal coordinates) polarizability tensor, which are independent of the coordinate system fixed with molecule, are obtained. The last data for Raman intensities of methane and carbon tetrachlorid are used and the electrooptical parameters of C—H and C—Cl bonds are calculated. The proof of the zero order approximation of the VO theory is given for the considered molecules. A critical analysis of the attempts of introducing the first order approximation into the VO theory is carried out.