

К ТЕОРИИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА БЕНЗОЛА¹

М. А. Ковнер

I. Силовое поле молекулы бензола

В статье [1] правильно отмечено, что в нашем расчете силовых постоянных бензола [2] использовалась интерпретация неактивных частот типа симметрии B_{2u} из [3]. В дальнейшем стало ясно, что эти неактивные частоты из [3] должны быть заменены частотами из [4]. Соответствующий перерасчет силовых постоянных для типа симметрии B_{2u} был выполнен в нашей работе [5]. При этом силовые постоянные для других типов симметрии не изменяются. Найденная нами полная система силовых постоянных бензола для плоских колебаний в [2, 5] и для неплюских колебаний в [6] оправдала себя при расчете и интерпретации колебательных спектров многих замещенных бензола и поэтому в новом расчете, выполненном в [1], не было необходимости. Тем не менее расчет [1] представляет определенный интерес, так как он демонстрирует применение разработанного авторами и их коллегами метода определения силовых постоянных по спектрам изотопических молекул с помощью согласования.

II. Определение дипольного момента связи СН в бензоле из интенсивностей в ИК спектрах

Авторы [7] критикуют нашу работу [8] и пишут: «В случае бензола был введен ряд членов $\partial\mu_i/\partial\beta_j$ ($i=j, i\neq j$) для того, чтобы привлечь во внимание изменение моментов СН-связей при плоских колебаниях. Однако не были введены соответствующие члены $\partial\mu_i/\partial\gamma_j$ (γ — координаты неплюских колебаний, в обозначениях [8] — р. М. К.) для неплюских колебаний. Эта трактовка поэтому является неполной, так как трудно увидеть, почему моменты СН-связей должны быть чувствительны к плоским деформациям и оставаться инвариантными относительно неплюских движений».

Это замечание авторов [7] основано на слепом недоумении. В самом деле, из [9] имеем следующую формулу для производной от проекции дипольного момента молекулы по нормальной координате в первом приближении валентно-оптической теории

$$\frac{\partial P_u}{\partial Q_i^x} = \sum_{knr} \frac{\partial \mu_n}{\partial q_r} \cos(nu) C_{rk}^x L_{kl}^z + \sum_{kns} \frac{\partial \mu_n}{\partial \gamma_s} \cos(nu) C_{sk}^x L_{kl}^z + \sum_{n\ell} c_n \mu_n (\mathbf{e}_u - \cos(n1u) \mathbf{e}_n) (\varepsilon_i \mathbf{S}_i^\ell - \varepsilon_j \mathbf{S}_j^\ell) (L^{-1})_{i\ell}^t.$$

В случае неплюских колебаний бензола типа симметрии $\kappa=A_{2u}$, $u=z$ — ось, перпендикулярная плоскости молекулы, c_n, μ_n — обратная длина и дипольный момент связи СН, $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ — обратные массы атомов водорода и углерода, \mathbf{S} — векторы, связывающие координату симметрии A_{2u} со смещениями этих атомов. Первый член в этой формуле равен нулю, так как при малых неплюских колебаниях длины связей считаются неизменными. Второй член также тождественно равен нулю, так как равновесные значения косинусов углов связей СН с осью z равны нулю. Таким образом, в расчете [8] вовсе не делалось предположение, что $\partial\mu_n/\partial\gamma_s=0$, которое авторы [7] ошибочно нам приписывают. Легко проверить непосредственным вычислением S -векторов и матрицы обратных форм колебаний (1-го порядка) L^{-1} , что третий член формулы приводит в точности к нашей формуле для производной от μ_z по нормальной координате $Q_{A_{2u}}$ из [8]. Коэффициенты симметрии C_{sk}^x равны $1/\sqrt{6}$ и нужны при вычислении S . Разумеется, представляет интерес интерпретация этой производной с точки зрения квантовой механики как изменения дипольного момента, обусловленного изменением состояния гибридизации атома углерода при неплюском колебании [7].

Однако расчет [7] содержит противоречие. В самом деле, из формулы (14) в [7] следует, что $(\partial\mu_{h,z}/\partial\gamma)_0 \approx \mu_h$, тогда как в табл. 2 из [7] $(\partial\mu_{h,z}/\partial\gamma)_0 = 0.35$, а $\mu_h = 0.130$. μ_h — момент регибридизации [7].

Литература

- [1] Г. Н. Самойлова, Ю. Н. Панченко, Г. С. Коптев, В. М. Татевский. ЖФХ, 44, 799, 1970.
- [2] М. А. Ковнер. ЖЭТФ, 26, 598, 1954.
- [3] С. К. Ingold. J. Chem. Soc., 222, 1946.
- [4] S. Brodersen, A. Langseth. Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selskab., 1, 7, 1959.

¹ Ответы на некоторые критические замечания по нашим работам.

- [5] М. А. Ковнер, А. М. Богомолов. Опт. и спектр., 4, 301, 1961.
 [6] М. А. Ковнер. ДАН СССР, 97, 65, 1954.
 [7] G. Jalsovski, W. J. Orville-Thomas. Trans. Farad. Soc., 67, № 583, 1894, 1971.
 [8] М. А. Ковнер, Б. Н. Снегирев. Опт. и спектр., 10, 328, 1961.
 [9] Л. М. Свєрдлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул, 106. М., 1970.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1971 г.

УДК 535.56

РАЗЛОЖЕНИЕ КИРКВУДА В ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

М. П. Кручек

Успешное использование формулы Розенфельда [1, 2] для теоретического анализа оптической активности изотропной среды, состоящей из хаотически ориентированных молекул, тесно связано с ее предварительным преобразованием, предложенным Кирквудом [3, 4]. В основе разложения Кирквуда лежит предположение о том, что молекулу можно рассматривать как совокупность отдельных атомных групп и связей, в которых локализованы электронные переходы.

В случае анизотропной среды аналогами скалярной силы вращения R_{of} [5] являются компоненты симметричного тензора $R_{of}^{\alpha\beta}$, который мы будем называть тензором силы вращения $o \rightarrow f$ -перехода. Выражение для тензора силы вращения ориентированных молекул при учете неоднородности поля световой волны с точностью до $(d/\lambda)^1$ получено в работе [6]

$$R_{of}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \text{Im} (\langle 0 | p_\alpha | f \rangle \langle f | m_\beta | 0 \rangle + \langle 0 | p_\beta | f \rangle \langle f | m_\alpha | 0 \rangle) + \frac{1}{3} \frac{\pi \nu_{f0}}{c} \sum_{\gamma\tau} \langle 0 | p_\gamma | f \rangle (\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} \langle f | D_{\tau\beta} | 0 \rangle + \varepsilon_{\beta\gamma\tau} \langle f | D_{\tau\alpha} | 0 \rangle), \quad (1)$$

$\langle 0 | p_\alpha | f \rangle$, $\langle f | m_\alpha | 0 \rangle$ и $\langle f | D_{\alpha\beta} | 0 \rangle$ — матричные элементы соответствующих компонент операторов электрического дипольного, магнитного дипольного и электрического квадрупольного момента молекулы.

$$p_\alpha = \sum_s e r_\alpha^{(s)}, \quad (2)$$

$$m_\alpha = \sum_s \sum_{\beta\gamma} \left(\frac{-ie\hbar}{2mc} \right) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} r_\beta^{(s)} \nabla_\gamma^{(s)}, \quad (3)$$

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_s e (3r_\alpha^{(s)} r_\beta^{(s)} - r^{(s)2} \delta_{\alpha\beta}). \quad (4)$$

В (2)–(4) суммирование ведется по всем электронам. $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ — компонента полностью антисимметричного тензора третьего ранга, ν_{f0} — частота $0 \rightarrow f$ -перехода.

Выполним разложение Кирквуда для $R_{of}^{\alpha\beta}$. С этой целью представим радиус-вектор электрона s_i , локализованного в i -той атомной группе, в виде

$$\mathbf{r}_{s_i} = \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\rho}_{s_i}, \quad (5)$$

\mathbf{R}_i — радиус-вектор, проведенный из произвольно выбранной точки в центр i -той атомной группы, $\boldsymbol{\rho}_{s_i}$ — радиус-вектор электрона s_i относительно центра i -той группы.

Подставим (5) в выражения для операторов p_α , m_α , $D_{\alpha\beta}$ и после простых преобразований получим для компонент тензора силы вращения $0 \rightarrow f$ -перехода, локализованного в i -той группе

$$R_{of}^{\alpha\beta} = R_{of}^{(i)\alpha\beta} + R_{of}^{(0)\alpha\beta} + R_{of}^{(1)\alpha\beta}, \quad (6)$$

$$R_{of}^{(i)\alpha\beta} = \frac{1}{2} \text{Im} (\langle 0 | p_\alpha^{(i)} | f \rangle \langle f | m_\beta^{(i)} | 0 \rangle + \langle 0 | p_\beta^{(i)} | f \rangle \langle f | m_\alpha^{(i)} | 0 \rangle) + \frac{1}{3} \frac{\pi \nu_{f0}}{c} \sum_{\gamma\tau} \langle 0 | p_\gamma^{(i)} | f \rangle (\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} \langle f | D_{\tau\beta}^{(i)} | 0 \rangle + \varepsilon_{\beta\gamma\tau} \langle f | D_{\tau\alpha}^{(i)} | 0 \rangle), \quad (7)$$

¹ d — линейные размеры молекулы, λ — длина волны света.