

считаны лишь в нулевом приближении. Однако из таблицы видно, что уже в нулевом приближении расчет подтверждает данную в работе [1] интерпретацию частот колебаний, активных в СКР (E_{1g}) и флуоресценции (B_{1g}), которая основывалась лишь на правилах отбора и качественной оценке интенсивностей полос электронно-колебательных переходов в спектрах люминесценции.

В заключение авторы благодарят Н. И. Давыдову за помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

Литература

- [1] Л. М. Бабков, В. И. Глядкоцкий, Н. И. Давыдова, В. А. Карпова, Л. А. Климова, М. А. Ковнер, М. М. Сушинский, А. А. Терехов, Э. В. Шпольский. *Опт. и спектр.*, **34**, 70, 1973.
- [2] J. M. Robertson, J. G. White. *J. Chem. Soc.*, 607, 1945.
- [3] Е. П. Крайнов. Канд. дисс., Саратов, 1964.
- [4] Г. С. Кембровский. *Вестн. Белорусск. унив.*, сер. 1, № 2, 43, 1969.
- [5] K. Ohno, T. Kajiwara, H. Inokuchi. *Techn. report of ISSP A414*, 1970.

Поступило в Редакцию 10 ноября 1971 г.

УДК 539.196.3

ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МОЛЕКУЛЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНОЙ В ПОЛЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

С. К. Потапов и Н. В. Богачев

Эксперименты показывают [1], что интегральная интенсивность линий КР изменяется при переходе газ—жидкость и при растворении. Обычно предполагают, что за это изменение ответственно межмолекулярное взаимодействие (ММВ). Как показано Бахшлевым и Гириным [2], следует различать два механизма этих взаимодействий. Первый состоит в изменении поля электромагнитной волны, действующего на молекулу, обусловленном поляризационными эффектами в конденсированной среде. Второй механизм состоит в изменении внутренних свойств рассеивающей молекулы под действием ММВ.

В данной работе рассматривается второй механизм, а именно, изменение поляризуемости и ее производной по нормальной координате под действием возмущающего поля, создаваемого соседними молекулами. Это поле, согласно Онзагеру [3], равно

$$F = \frac{f}{1 - af} \mu, \quad (1)$$

где $f = (2/a^3)[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$, a — радиус онзагеровской сферы, ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя, a и μ — поляризуемость и дипольный момент растворенной молекулы.

Энергию молекулы в поле F можно представить в виде

$$E = E_0 - \mu_i F_i - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots, \quad (2)$$

где μ_i — i -я компонента постоянного момента, α_{ij} — тензор поляризуемости, β_{ijk} , γ_{ijkl} — тензоры гиперполяризуемости.

Тогда поляризуемость молекулы в растворе изменится и может быть найдена из соотношения (2) с помощью формулы

$$\alpha_{ij}^{(p-p)} = - \frac{\partial E}{\partial F_i \partial F_j}. \quad (3)$$

В дальнейшем мы будем рассматривать полярные двухатомные молекулы в состоянии $1\Sigma^-$. Ось z выберем вдоль линии, соединяющей ядра. Можно показать [4], что в этом случае

$$E = E_0 - \mu_z F_z - \frac{1}{2!} (\alpha_{xx} F_x^2 + \alpha_{yy} F_y^2 + \alpha_{zz} F_z^2) - \frac{1}{3!} (3\beta_{xxz} F_x^2 F_z + 3\beta_{yyz} F_y^2 F_z + \beta_{zzz} F_z^3). \quad (2')$$

Тогда по формуле (3) найдем

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{xx}^{(p-p)} &= \alpha_{xx} + \beta_{xxx} F_z, \\ \alpha_{yy}^{(p-p)} &= \alpha_{yy} + \beta_{yyz} F_z, \\ \alpha_{zz}^{(p-p)} &= \alpha_{zz} + \beta_{zzz} F_z. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Подставим в (4) выражение (1), учитывая, что обычно $af \ll 1$. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{xx}^{(p-p)} &= \alpha_{xx} + \beta_{xxx} \mu_z f, \\ \alpha_{zz}^{(p-p)} &= \alpha_{zz} + \beta_{zzz} \mu_z f. \end{aligned} \right\} \quad (4')$$

По формулам (4'), используя рассчитанные в работе [4] с различными волновыми функциями значения β_{xxx} и β_{zzz} , можно оценить изменение продольных и поперечных составляющих поляризуемости молекулы при растворении. Результаты этих оценок представлены в табл. 1.

Таблица 1*

Молекула	μ, D	$\alpha_{2x} \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	$\alpha_{2z} \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	$\beta_{2xz} \cdot 10^{32}, \text{см}^2/\text{CGSE}$	$\beta_{2z} \cdot 10^{32}, \text{см}^2/\text{CGSE}$	$\alpha_{2z}^{(p-p)} \times 10^{24}, \text{см}^3$	$\alpha_{zz}^{(p-p)} \times 10^{24}, \text{см}^3$
CO	0.12 [8]	1.62 [8]	2.60 [8]	$\left\{ \begin{array}{l} 18.81 \\ 15.16 \end{array} \right\}$ [4]	$\left\{ \begin{array}{l} 104.29 \\ 98.28 \end{array} \right\}$ [4]	1.6203 1.6202	2.602 2.602
HF	1.91 [8]	0.72 [8]	0.96 [8]	$\left\{ \begin{array}{l} 3.22 \\ 11.69 \end{array} \right\}$ [4]	$\left\{ \begin{array}{l} 63.14 \\ 28.28 \\ 16.64 \end{array} \right\}$ [4]	0.721 0.723	0.98 0.97 0.964
LiH	5.9 [8]	4.01 [9]	3.35 [9]	$\left\{ \begin{array}{l} 388.62 \\ 240.52 \end{array} \right\}$ [4]	$\left\{ \begin{array}{l} 633.39 \\ 192.40 \end{array} \right\}$ [4]	4.31 4.21	3.83 3.50

* Величина f для всех молекул рассчитывалась при $\epsilon = n^2 = (1.45)^2$ и $a = 3\text{\AA}$.

С помощью формулы (4') можно оценить и изменение производной поляризуемости. Дифференцируя по межъядерному расстоянию r , имеем

$$\frac{\partial \alpha_{zz}^{(p-p)}}{\partial r} = \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial r} + \left(\mu_z \frac{\partial \beta_{zzz}}{\partial r} + \beta_{zzz} \frac{\partial \mu_z}{\partial r} \right) f. \quad (5)$$

Нам не удалось найти в литературе данных о значениях $\partial \beta_{zzz} / \partial r$. Для оценки этих величин мы использовали формулу, полученную с помощью простого метода. Согласно формуле, приведенной в работе [5],

$$\alpha_{zz} = \frac{4}{na_0 e^4} \langle g | M_z^2 | g \rangle^2, \quad (6)$$

где n — число электронов, e — заряд электрона, a_0 — боровский радиус, M_z — оператор дипольного момента и $\langle g |$ — электронные волновые функции основного состояния.

Под действием возмущения V , обусловленного ММВ, электронные волновые функции основного состояния изменятся и будут, согласно [6], иметь вид

$$\langle \chi | = (1 - \lambda V) \langle g |, \quad (7)$$

где

$$\lambda = \frac{\langle g | V^2 | g \rangle - \langle g | V | g \rangle^2}{\frac{1}{2} e^2 a_0 \left\langle g \left| \sum_{i=1}^n \sum_{\rho=x,y,z} \left(\frac{\partial V}{\partial \rho_i} \right)^2 \right| g \right\rangle}. \quad (8)$$

Если теперь с электронными волновыми функциями вида (7) и возмущением $V = -f \mu_z M_z$ рассчитать по формуле (6) поляризуемость молекулы в растворе, то получим, оставляя члены не выше второго порядка по F_z ,

$$\alpha_{zz}^{(p-p)} = \alpha_{zz} + \beta_{zzz} F_z + \gamma_{zzzz} F_z^2,$$

где

$$\alpha_{zz} = \frac{4}{na_0} R_2^2, \quad (9)$$

$$\beta_{zzz} = -\frac{16}{na_0} \lambda R_2 R_3, \quad (10)$$

$$\gamma_{zzzz} = \frac{8e^2}{na_0} \lambda^2 (2R_3^2 + R_2 R_4), \quad (11)$$

$$\langle g | M_z^i | g \rangle = (-e)^i R_i, \quad i = 2, 3, 4.$$

Подставляя в (10) λ , рассчитанную по формуле (8) с нашим возмущением, и R_2 , выраженное из уравнения (9), получим

$$\beta_{zzz} = -\frac{8}{na_0 e} \alpha_{zz} R_3 \quad (10')$$

и, дифференцируя это выражение, имеем

$$\frac{\partial \beta_{zzz}}{\partial r} = -\frac{8}{na_0 e} \left(R_3 \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial r} + \alpha_{zz} \frac{\partial R_3}{\partial r} \right). \quad (12)$$

Наконец, подставляя в (12) R_3 , выраженное из уравнения (10'), получим

$$\frac{\partial \beta_{zzz}}{\partial r} = \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial r} \beta_{zzz} - \frac{8}{na_0 e} \alpha_{zz} \frac{\partial R_3}{\partial r}. \quad (13)$$

По формуле (13) и оценивались величины $\partial \beta_{zzz} / \partial z$ для исследуемых молекул, причем значение $\partial R_3 / \partial r$ всюду принималось равным $1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Результаты оценок изменения производной поляризуемости представлены в табл. 2.

Таблица 2

Молекула	$\partial \nu / \partial r \cdot 10^{10}$, CGSE	$\partial \alpha_{zz} / \partial r \times$ $\times 10^{16}$, см^2	$\partial \beta_{zzz} / \partial r \times$ $\times 10^{16}$, $\text{см}^3 / \text{CGSE}$	$(\partial \alpha_{zz} / \partial r)^{(p-p')} \times$ $\times 10^{16}$, см^2
CO	3.94 [10]	2.56 [10]	1.58	2.62
			1.55	2.61
HF	1.10 [12]	0.78 **	0.81	0.81
			0.53	0.80
			0.44	0.79
LiH	2.43 [13]	14.29 **	29.65	16.78
			10.84	15.19
LiH	0.81 [13]	14.29 **	29.65	16.65
			10.84	15.15

* Величина f для всех молекул рассчитывалась при $\epsilon = n^2 = (1.45)^2$ и $a = 3\text{А}$.

** Рассчитаны по формуле Лонга и Плейна [1].

Данные оценок показывают, что лишь для сильно полярных молекул (LiH) изменение поляризуемости и ее производной значительно. Для других же рассмотренных двухатомных молекул изменение этих величин мало. Можно надеяться, что для молекул с большим числом электронов, участвующих в образовании связи, величины β_{zzz} будут несколько больше, что приведет к большому изменению поляризуемости и ее производной.

В заключение отметим, что предложенный подход аналогичен методу, развитому в работах [7] для учета влияния ММВ на инфракрасные спектры. Но количественное изучение универсальных (вандерваальсовских) ММВ на спектры КР пока невозможно из-за того, что в данное время нет надежных методов определения β и $\partial \beta / \partial r$.

Литература

- [1] Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб. ЖЭТФ, 30, 189, 1956; А. И. Соколовская. Тр. ФИАН, 27, 63, 1964; D. G. Rea. J. Molec. Spectr., 4, 507, 1960; G. Fini, R. Mirone, R. Pattella. J. Molec. Spectr., 28, 144, 1968.

- [2] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. *Опт. и спектр.*, 24, 691, 1968.
 [3] С. J. F. Böttcher. *Theory of Electric Polarisation*. Amsterdam, 1952.
 [4] J. M. O' Hare, R. P. Hurst. *J. Chem. Phys.*, 46, 2356, 1967.
 [5] J. Tang, A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.*, 49, 1144, 1968.
 [6] П. Гомбаш. Проблема многих частиц в квантовой механике. ИЛ, М., 1953.
 [7] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев, О. И. Максимова. *Опт. и спектр.*, 25, 45, 1958; О. П. Гирин, С. X. Акопян, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 25, 207, 1968.
 [8] Landolt-Bornstein. *Zahlenwerte und Funktionen*, Berlin, 1951.
 [9] М. Н. Адамов, Н. П. Борисова, О. Кастаньо. *ТЭХ*, 5, 533, 1969.
 [10] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, 2, М.—Л., 1949.
 [11] T. V. Long, R. A. Plane. *J. Chem. Phys.*, 45, 457, 1965.
 [12] М. В. Волькенштейн. *Строение и физические свойства молекул*, М.—Л., 1955.
 [13] W. G. Norris, W. Klemperer. *J. Chem. Phys.*, 28, 749, 1958.

Поступило в Редакцию 20 ноября 1971 г.

УДК 539.194

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

III. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Г. А. Хачкурузов и И. Н. Пржевальский

Эффективные значения вращательных постоянных молекулы H_2O_2 для основного и ряда возбужденных состояний были определены в работах [1-3] в результате анализа вращательной структуры колебательно-вращательных полос в инфракрасном спектре паров перекиси водорода, а также для основного колебательного состояния в результате анализа тонкой структуры микроволнового спектра [4] паров перекиси водорода. Анализ вращательной структуры колебательно-вращательных полос инфракрасного спектра H_2O_2 основывался на предположении полной независимости общего вращения молекулы от внутреннего вращения группы OH, причем для описания уровней энергии общего вращения в работах [1, 2] использовалось выражение для уровней энергии симметричного волчка и в работе [3] — выражение для уровней энергии асимметричного волчка, близкого к симметричному [5]. Анализ тонкой структуры микроволнового спектра H_2O_2 [4] основывался на теории модели «полужесткого» ротатора молекулы H_2O_2 [6], учитывающей взаимодействие между состояниями общего и внутреннего вращения. В работах [1-4] учитывалось центробежное растяжение молекулы H_2O_2 в приближении модели симметричного волчка.

Наиболее полные данные об эффективных значениях вращательных постоянных H_2O_2 для разных колебательных состояний были получены Реддингтоном и др. [3]. В табл. 1 приведены значения вращательных постоянных для пяти колебательных состояний H_2O_2 , вычисленные нами по значениям [3] постоянных $A - \bar{B}$, \bar{B} и b ($\bar{B} = \frac{1}{2}(B + C)$; $b = (1/2)(C - B/A - \bar{B})$) для полос $\nu_2 + \nu_6$, $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_1 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_5$.

Таблица 1
 Значения вращательных постоянных молекулы H_2O_2 (в cm^{-1}), основанные на данных [3] для полос $\nu_2 + \nu_6$, $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_1 + \nu_6$ и $\nu_2 + \nu_5$

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6)$	$A_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6}$	$B_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6}$	$C_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6}$
(0 0 0 0 0)	10.068 ± 0.001	0.8740 ± 0.0002	0.8384 ± 0.0002
(0 1 0 0 1)	10.346 ± 0.001	0.8656 ± 0.0002	0.8270 ± 0.0002
(0 0 1 1 0)	9.87 ± 0.01	0.864 ± 0.001	0.826 ± 0.001
(1 0 0 0 1)	10.01 ± 0.01	0.868 ± 0.001	0.832 ± 0.001
(1 0 1 0 0)	9.94 ± 0.01	0.867 ± 0.001	0.835 ± 0.001

Примечание. Приведенные в таблице значения погрешностей вращательных постоянных соответствуют оцененным нами значениям погрешностей постоянных $A - \bar{B}$, \bar{B} и b , равными соответственно $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$, $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$, $\pm 0.01 \cdot 10^{-3}$ для $\nu_2 + \nu_6$ и $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$, $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$, $\pm 0.1 \cdot 10^{-3}$ для $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_1 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_5$.