

- [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. Свердлов, 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_{0f} [5] являются компоненты симметричного тензора $R_{0f}^{\alpha\beta}$, 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]

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

$\langle 0 | p_\alpha | f \rangle$, $\langle f | m_\alpha | 0 \rangle$ 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 $R_{0f}^{\alpha\beta}$. 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

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

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

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

$$R_{0f}^{(0)\alpha\beta} = \frac{1}{2} \frac{\pi\nu f_0}{c} \sum_{k>i} \sum_{\gamma\tau} \{ (\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} \langle 0 | p_{\beta}^{(i)} | f \rangle + \varepsilon_{\beta\gamma\tau} \langle 0 | p_{\alpha}^{(i)} | f \rangle) \langle f | p_{\tau}^{(k)} | 0 \rangle R_{ki\gamma} +$$

$$+ (\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} \langle f | p_{\beta}^{(k)} | 0 \rangle + \varepsilon_{\beta\gamma\tau} \langle f | p_{\alpha}^{(k)} | 0 \rangle) \langle 0 | p_{\gamma}^{(i)} | f \rangle R_{ki\tau} +$$

$$+ (\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} R_{ki\beta} + \varepsilon_{\beta\gamma\tau} R_{ki\alpha}) \langle 0 | p_{\gamma}^{(i)} | f \rangle \langle f | p_{\tau}^{(k)} | 0 \rangle \}, \quad (8)$$

$$R_{0f}^{(1)\alpha\beta} = \frac{1}{2} \text{Im} \sum_{k>i} \{ \langle 0 | p_{\alpha}^{(i)} | f \rangle \langle f | m_{\beta}^{(k)} | 0 \rangle + \langle 0 | p_{\beta}^{(i)} | f \rangle \langle f | m_{\alpha}^{(k)} | 0 \rangle +$$

$$+ \langle 0 | p_{\alpha}^{(k)} | f \rangle \langle f | m_{\beta}^{(i)} | 0 \rangle + \langle 0 | p_{\beta}^{(k)} | f \rangle \langle f | m_{\alpha}^{(i)} | 0 \rangle \} +$$

$$+ \frac{1}{3} \frac{\pi\nu f_0}{c} \sum_{k>i} \sum_{\gamma\tau} \{ \varepsilon_{\alpha\gamma\tau} \langle 0 | p_{\gamma}^{(i)} | f \rangle \langle f | D_{\beta\tau}^{(k)} | 0 \rangle + \langle 0 | p_{\gamma}^{(k)} | f \rangle \langle f | D_{\tau\beta}^{(i)} | 0 \rangle \} +$$

$$+ \varepsilon_{\beta\gamma\tau} \langle 0 | p_{\gamma}^{(i)} | f \rangle \langle f | D_{\tau\alpha}^{(k)} | 0 \rangle + \langle 0 | p_{\gamma}^{(k)} | f \rangle \langle f | D_{\tau\alpha}^{(i)} | 0 \rangle \}, \quad (9)$$

$$R_{ki} = R_k - R_i. \quad (10)$$

Из вида (7)–(9) следует, что наш результат не зависит от выбора начала отсчета векторов R_i . Это непосредственно связано с наличием в (1) квадрупольных членов [6], на важность учета которых указывалось неоднократно [2, 7]. Если хромофор, в котором локализован $o \rightarrow f$ -переход, оптически неактивен, то отличие от нуля отдельных слагаемых в (6) и всей суммы в целом является следствием возмущения хромофора остальными атомными группами асимметрично расположенными относительно него. При анализе содержания разложения (3) целесообразно конкретизировать механизм возмущения и тип электронного перехода.

$R_{0f}^{(i)\alpha\beta}$ отлично от нуля за счет статического возмущения полем неполностью экранированных ядер, ионных групп или дипольных моментов, причем в рассматриваемом приближении $0 \rightarrow f$ -переход может иметь характер электрического дипольного, магнитного дипольного или электрического квадрупольного. $R_{0f}^{(0)\alpha\beta}$ отлично от нуля за счет динамического взаимодействия атомных групп, аналогичного тому, которое приводит к появлению дисперсионных сил; $0 \rightarrow f$ -переход разрешен как электрический дипольный. $R_{0f}^{(1)\alpha\beta}$ тоже отлично от нуля за счет динамического взаимодействия для таких же переходов, что и $R_{0f}^{(i)\alpha\beta}$. Однако если $0 \rightarrow f$ -переход разрешен как электрический дипольный, то, как показывают оценки, $R_{0f}^{(0)\alpha\beta}$ в общем случае должно быть значительно больше, чем $R_{0f}^{(1)\alpha\beta}$.

Для обусловленных динамическим возмущением $R_{0f}^{(1)\alpha\beta}$ и $R_{0f}^{(i)\alpha\beta}$ можно получить пригодные при конкретных расчетах выражения. Рассуждения подобные тем, которые проводились в работах [3, 4, 8], приводят к следующим результатам.

$0 \rightarrow f$ -переход разрешен как электрический дипольный

$$R_{0f}^{(0)\alpha\beta} = \frac{1}{2} \frac{\pi\nu f_0}{c} \sum_{k>i} \sum_{\gamma\tau} \sum_{\xi\eta} T_{\xi\eta}^{(ki)} \{ \langle f | p_{\xi}^{(i)} | 0 \rangle a_{\eta\tau}^{(k)} (\nu_{f_0}) R_{ki\gamma} [\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} \langle 0 | p_{\beta}^{(i)} | f \rangle +$$

$$+ \varepsilon_{\beta\gamma\tau} \langle 0 | p_{\alpha}^{(i)} | f \rangle] + \langle 0 | p_{\gamma}^{(i)} | f \rangle \langle f | p_{\xi}^{(i)} | 0 \rangle [R_{ki\tau} (\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} a_{\beta\tau}^{(k)} (\nu_{f_0}) +$$

$$+ \varepsilon_{\beta\gamma\tau} a_{\alpha\tau}^{(k)} (\nu_{f_0})) + a_{\tau\eta}^{(k)} (\nu_{f_0}) (\varepsilon_{\alpha\gamma\tau} R_{ki\beta} + \varepsilon_{\beta\gamma\tau} R_{ki\alpha})] \}, \quad (11)$$

$$T_{\xi\eta}^{(ki)} = \frac{3R_{ki\xi} R_{ki\eta} - R_{ki}^2 \delta_{\xi\eta}}{R_{ki}^2}, \quad (12)$$

$a_{\eta\tau}^{(k)} (\nu_{f_0})$ — компонента тензора динамической дипольной поляризуемости k -той атомной группы, взятая при частоте $0 \rightarrow f$ -перехода.

$0 \rightarrow f$ -переход разрешен как электрический квадрупольный

$$R_{0f}^{(1)\alpha\beta} \text{э.в.} = \frac{1}{27} \sum_{k>i} \sum_{\gamma\tau} \sum_{\xi\eta\zeta} G_{\xi\eta\zeta}^{(ki)} \langle 0 | D_{\xi\eta}^{(i)} | f \rangle a_{\gamma\zeta}^{(k)} (\nu_{f_0}) \times$$

$$\times \{ \varepsilon_{\alpha\gamma\tau} \langle f | D_{\tau\beta}^{(i)} | 0 \rangle + \varepsilon_{\beta\gamma\tau} \langle f | D_{\tau\alpha}^{(i)} | 0 \rangle \}, \quad (13)$$

$$G_{\xi\eta\zeta}^{(ki)} = \frac{3R_{ki}^2 (R_{ki\xi} \delta_{\eta\zeta} + R_{ki\eta} \delta_{\xi\zeta} + R_{ki\zeta} \delta_{\xi\eta}) - 15R_{ki\xi} R_{ki\eta} R_{ki\zeta}}{R_{ki}^7}. \quad (14)$$

$0 \rightarrow f$ -переход разрешен как электрический квадрупольный и магнитный дипольный одновременно

В этом случае к электрическому квадрупольному члену (11) добавляется магнитный дипольный

$$R_{0f}^{(1)\alpha\beta} = R_{0f\text{э.кв.}}^{(1)\alpha\beta} + R_{0f\text{м.д.}}^{(1)\alpha\beta}, \quad (15)$$

$$R_{0f\text{м.д.}}^{(1)\alpha\beta} = \frac{1}{18} \text{Im} \sum_{k>i} \sum_{\xi\eta\zeta} G_{\xi\eta\zeta}^{(ki)} \langle f | D_{\xi\eta}^{(i)} | 0 \rangle \langle \langle f | m_{\beta}^{(i)} | 0 \rangle a_{\alpha\zeta}^{(k)}(\nu_{f0}) + \langle f | m_{\alpha}^{(i)} | 0 \rangle a_{\beta\zeta}^{(k)}(\nu_{f0}) \rangle. \quad (16)$$

Литература

- [1] W. L. Rosenfeld. Zs. Physik., 52, 161, 1928.
- [2] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [3] T. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 5, 479, 1937.
- [4] I. Tinoco. Advances in Chem. Phys., 4, ed. Prigogine.
- [5] К. Джерасси. Дисперсия оптического вращения. ИЛ, М., 1962.
- [6] A. D. Buckingham, M. B. Dunn. J. Chem. Soc. (a), 1988, 1971.
- [7] М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер. ДАН СССР, 76, 515, 1951.
- [8] М. П. Кручек. Опт. и спектр., сб. 2, 65. Изд. АН СССР, 1963.

Поступило в Редакцию 5 января 1972 г.

УДК 539.121.43 : [539.194 : 548.0

КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ХЛОРОФОРМЕ И ЕГО КОМПЛЕКСАХ

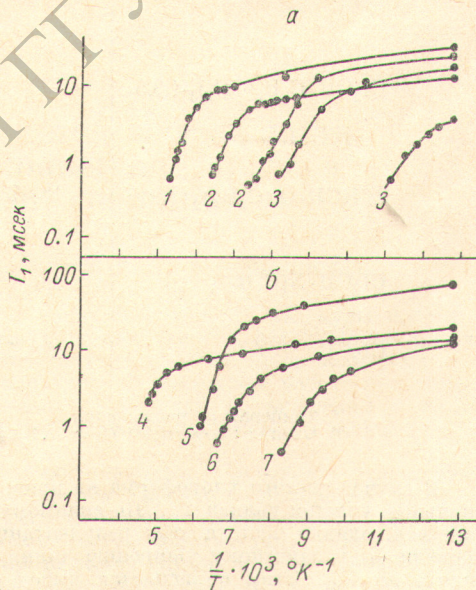
И. А. Кюнцель и Ю. И. Розенберг

Известно, что стационарный метод ЯКР спектроскопии является малочувствительным при изучении реориентационной подвижности молекул и атомных групп (например, CCl_3), поскольку регистрируемое при этом уширение спектральных линий становится заметным лишь при достаточно больших частотах реориентаций (порядка ширины линии ЯКР, т. е. несколько кгц). В то же время реориентационные движения обуславливают эффективный механизм спин-решеточной релаксации [1] квадрупольных ядер даже при частотах реориентаций порядка нескольких герц [2].

В данной работе изучена температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl в кристаллическом хлороформе и его комплексах [3, 4] для выяснения влияния комплексобразования на особенности движения группы CCl_3 . Наличие или отсутствие реориентаций последних в комплексах хлороформа может быть непосредственно связано с природой донорно-акцепторного взаимодействия между компонентами этих комплексов.

Сигналы ЯКР ^{35}Cl наблюдались на установке спинного эха, снабженной устройством для обдувки образца парами жидкого азота. Точность измерений температуры, градуированной термометром медь—константан $\pm 1^\circ \text{C}$, частоты ЯКР ± 5 кгц, времени $T_1 \pm 10\%$ (T_1 измерялось из зависимости амплитуды эхо от частоты повторения 90—180° последовательности импульсов при постоянном расстоянии τ между ними).

Некоторые результаты приведены на рисунке. Во всех изученных здесь комплексах обнаруживается значительная подвижность, которая может быть связана только с реориентациями CCl_3 -группы хлороформа (характер поведения спектров



Температурная зависимость времени T_1 квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl .

а: 1 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{NC}_2\text{H}_5$; 2 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3-1,3,5$; 3 — $2\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. б: 4 — Cl_3CH ; 5 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; 6 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$; 7 — $\text{Cl}_3\text{CH} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.