

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1978 г.

ТОМ XLVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.42; 547.184.24

**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИИ
СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

П. П. Шорыгин

Рассмотрены проблемы исследования и применения комбинационного рассеяния света; наибольшее внимание удалено спектроскопии резонансного КР. Дан краткий критический обзор работ в области теории, обсуждены пути применения метода для изучения строения молекул, механизма и кинетики химических реакций. Приведены примеры исследования различных органических, металлоорганических и других соединений, полимеров, гемопротеинов, нуклеотидов и т. д. Отмечены возможности применения спектров возбуждения линий резонансного КР.

Библиография — 428 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1697
II. Достижения в технике эксперимента	1700
III. Резонансное КР с возбуждением колебаний атомов	1701
IV. Другие типы РКР	1706
V. Основные направления развития теории КР и РКР	1707
VI. Спектры возбуждения линий РКР	1712
VII. Применения спектроскопии РКР в химии	1717

I. ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) широко используется в химии, физике и в других областях науки как один из важнейших методов исследования строения молекул. Определяемый из спектров набор частот колебаний атомов вместе с данными об интенсивности линий КР дает информацию о коэффициентах упругости химических связей, о симметрии молекул, о наличии в них определенных структурных групп, о взаимодействии этих групп между собой. Спектроскопия КР (Раман-спектроскопия) дает возможность определять состав довольно сложных продуктов, помогает установить строение новых соединений и выяснить механизм химических реакций¹⁻⁸.

Однако на первых этапах развития метода возможности его были ограничены довольно жесткими условиями. Практика показывала, что КР может возбуждаться монохроматическим светом любой длины вол-

ны, если она лежит в области полной прозрачности исследуемого вещества (т. е. вдали от полос поглощения). При этом вещество рассеивает лишь очень малую часть падающего света (в лабораторных условиях — менее тысячной доли); вдобавок к этому почти все рассеяние имеет характер несмещенного (рэлеевского), а на комбинационное рассеяние, несущее наиболее интересную информацию о свойствах молекул, приходится лишь несколько процентов. Учитывая то, что в измерительный прибор (спектрометр) удается направить менее десятитысячной доли рассеянного по всем направлениям света, легко представить себе, насколько малы измеряемые световые потоки отдельных линий КР. Практически их удавалось наблюдать только при больших концентрациях вещества ($>1\%$).

При попытках возбуждения КР окрашенных веществ в области полос поглощения происходила практически полная реабсорбция и линии КР терялись. Предполагалось, что в этих условиях комбинационное рассеяние должно переходить во флуоресценцию. Дальнейшие теоретические исследования показали, что переход во флуоресценцию возможен, но только в определенных частных случаях. При возбуждении узкими спектральными линиями, лежащими в зоне достаточно широкой полосы поглощения, должно иметь место типичное комбинационное рассеяние света, характеризуемое, однако, очень высокими молярными коэффициентами интенсивности⁹.

Для наблюдения этого эффекта потребовалось несколько видоизменить обычные условия эксперимента, в результате чего удалось получить четкие спектры интенсивно окрашенных соединений. Так, еще в 1948 г.¹⁰ были получены спектры КР растворов *n*-нитроанилина при возбуждении в фиолетовой части спектра (в пределах полуширины очень интенсивной полосы электронного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$). Затем были получены спектры *n*-нитрофенолята калия при возбуждении в максимуме полосы поглощения¹¹. Коэффициенты интенсивности линий КР были настолько велики, что спектры получались без затруднений при концентрациях $<0,001\%$. Описанное явление было названо резонансным комбинационным рассеянием света (РКР) (или резонансным Раман-эффектом¹²).

Дальнейшие исследования показали возможность наблюдения РКР химических соединений различных классов¹. Многие объекты, ранее недоступные для спектроскопии КР, стали исследовать с достаточным успехом. Описано получение спектров окрашенных жидких, газообразных^{13–16} и твердых веществ — аморфных^{17, 18} и кристаллических (полупроводников^{19–24}, непроводников, различных полимеров^{25, 26}, минералов²⁷), мономолекулярных слоев^{28, 29}, присутствующих в растворах нестойких промежуточных продуктов химических реакций, свободных радикалов^{30–34}, примесных центров в кристаллах^{35–43}, молекул в твердых матрицах^{44–48}, молекул в электронно-возбужденном состоянии⁴⁹, соединений в природных системах (в живых тканях растений и животных)^{50–52}. Можно отметить успешные попытки селективного изучения строения определенных фрагментов очень сложных молекул в целых эритроцитах⁵³, в сетчатке функционирующего глаза⁵⁴, в бактериях^{55, 56}, в вирусах⁵⁷ и др. Получены спектры ряда металлов и металлических соединений^{58, 59}, древесного угля, сажи и т. д.⁶⁰.

Изучение РКР способствовало решению важных проблем взаимодействия света с веществом и выяснению взаимосвязей между основными молекулярно-оптическими явлениями^{1, 9}.

Развитие спектроскопии резонансного КР привело к формированию обширной области науки, в рамках которой стали зарождаться новые

направления; внешне это ознаменовалось появлением на страницах журналов новых терминов: «резонансная рамановская фотохимия»⁶¹, «резонансная рамановская спектоэлектрохимия»^{62, 63, 64}, «резонансная Раман-спектроскопия отражения света»⁶⁵, «спектроскопия РКР рентгеновских лучей»⁶⁶ и т. д.

До сих пор мы говорили главным образом о рассеянии света молекулами, сопровождающимся возбуждением колебаний атомов. За последние годы в литературе описано получение на опыте резонансного вращательного^{67–69} и электронного⁷⁰ комбинационного рассеяния света молекулами; электронного РКР, возбуждаемого рентгеновскими лучами в атомах^{66, 71, 72}; резонансного рассеяния с обращением спина^{4, 73} и с возбуждением магнонов (спиновых волн)^{74, 75}, экситонов, фононов (коллективных колебаний атомов в кристаллической решетке)^{76–83}, а также резонансного стимулированного^{84–87}, инверсного^{88–90} и когерентного^{91–94} КР. Во всех случаях отмечено резкое увеличение вероятности комбинационного рассеяния и расширение возможностей применения методов для изучения молекул, кристаллов, природных и технических продуктов.

Значительный прогресс в технике эксперимента намного расширил круг задач, доступных для решения методом спектроскопии КР. Так, например, стало возможным: получение спектров атомов в моменты столкновений в газе, отдельных оптически-активных компонент рацематов, пламен, струи выхлопных газов реактивного двигателя; прецизионное определение моментов инерции молекул с уточнением междуатомных расстояний; изучение распределения молекул по колебательным уровням, создающегося при химических реакциях, распределения электронной плотности в разных участках монокристалла, ориентации молекул в полимерных блоках и т. д.

Дэле (см.⁵, стр. 747 и 762) сообщает об успешных опытах регистрации КР за время 10^{-10} сек, что создает интересные перспективы изучения нестабильных частиц и кинетики быстропротекающих реакций (можно напомнить, что в свое время экспозиции в несколько минут представлялись немалым достижением). Разработана методика получения изображений микроскопических объектов на длинах волн определенных линий КР («микро-раманография»), которая позволяет охарактеризовать распределение тех или иных включений в неоднородных объектах и проследить за протекающими в них процессами химических превращений.

Описана аппаратура для дистанционных измерений и для исследования удаленных объектов в лабораторных и полевых условиях (для определения температуры пламен, загрязнений атмосферы и воды в океане и т. д.). Намечаются пути использования метода в астрофизике; параметры спектров КР привлекались при изучении атмосферы, определении геометрического альбедо и диаметра планет на базе определения вращательно-колебательных спутников фраунгоферовых линий поглощения, возникающих при рассеянии солнечных лучей газовой оболочкой планеты^{95–97}.

Переход к резонансному возбуждению КР создает перспективы для значительного повышения чувствительности и селективности перечисленных методов.

Благодаря усовершенствованиям техники эксперимента многие трудности наблюдения РКР (например, помехи от флуоресценции) удается устранить или уменьшить. Аппаратура, в которой используется облучение в УФ-области, намного расширила круг химических соединений, доступных для резонансного возбуждения; таким образом были иссле-

дованы нуклеотиды^{98, 99}, простые амины, амиды, диены^{100–103}, бензол¹⁰⁴ и др. Источники монохроматического излучения с плавно перестраиваемой частотой создали широкие возможности для измерения спектров возбуждения линий КР, т. е. кривых, определяющих зависимость интенсивности линий КР от частоты возбуждающего света, $I(v)$. Изучение спектров возбуждения, которое можно рассматривать как новое важное направление спектроскопии РКР, создает большие перспективы в изучении молекул не только в основном, но и в возбужденных электронных состояниях^{9, 105, 106}.

Ниже мы кратко рассмотрим основные направления развития теории резонансного КР и пути применения метода в химии. Проблемы, близкие к затронутым в этой статье, рассматривались в предшествовавшие годы в некоторых специализированных обзорах (проблемы сопряжения¹, вопросы теории РКР молекул^{9, 107, 108} и кристаллов^{109, 110}, экспериментальные исследования и техника¹¹¹, применения РКР в биохимии^{112, 113}).

II. ДОСТИЖЕНИЯ В ТЕХНИКЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В начальном периоде исследования спектров возбуждения представлялась удачной возможность использования трех-четырех длин волн для приближенной характеристики $I(v)$ в области широких полос поглощения в видимой части спектра. Создание лазеров с плавно перестраиваемой длиной волны позволило охватить область 3000—7000 Å с любым необходимым числом точек и получить информацию о зависимости $I(v)$, включая зоны тонкой структуры спектра поглощения с регистрацией ряда экстремумов в интервалах частот возбуждающего света v менее 1 см⁻¹¹¹⁴. Косвенные методы характеристики спектров возбуждения (использующие изменение положения полос поглощения при вариациях состава двойных соединений^{76, 115}, растворителя^{115, 116}, температуры вещества^{17, 77}, давления и т. д. при фиксированной частоте v) отошли теперь на второй план.

Исключительный интерес представляет использование очень коротких импульсов возбуждающего света (10^{-14} — 10^{-8} сек) и регистрации резонансного вторичного излучения во временной развертке с раздельным наблюдением синхронного свечения и послесвечения. Импульсная техника применялась, с одной стороны, для изучения механизма резонансного преобразования света молекулами¹¹⁷, с другой — для изучения методом РКР короткоживущих интермедиатов¹¹⁸.

Переход к возбуждению в области полос поглощения может вызвать значительные трудности в экспериментах в связи с большими потерями света в образце и с фотохимическим разложением вещества. Потери света сводятся к минимуму при оптимизации концентрации растворов (которая использовалась уже при первых наблюдениях РКР¹¹ и детально регламентирована в^{119, 120}) или за счет уменьшения длины пути в поглощающей среде при отборе света, рассеянного поверхностным слоем образца в обратном по отношению к падающему свету направлении¹²¹. В другом варианте луч света направляют через прозрачную пластинку или слой жидкости под малым углом на поверхность раздела с окрашенным раствором^{27, 122}; отраженный свет обогащается спектральными компонентами РКР за счет взаимодействия падающего света с молекулами приповерхностного слоя окрашенного вещества. Подобным методом удалось охарактеризовать распределение по ориентациям молекул поверхностно-активных соединений в мономолекулярном слое на поверхности раздела²⁸.

Помехи от фотохимического разложения вещества ослабляются сканированием луча падающего света по поверхности образца¹²³, быстрым вращением кюветы¹¹¹ или путем использования проточной техники^{124–127}. При легко достижимой скорости потока порядка 1–10 м/сек можно получить четкие спектры РКР малоустойчивых продуктов¹²⁸. Таким способом была изучена кинетика быстро протекающей реакции пероксидазы хрена с перекисью водорода¹²⁹; спектры РКР регистрировались через доли секунды после смешения реагирующих веществ и начала реакции и через большие промежутки времени путем выбора той или иной зоны по длине потока; при этом удалось обнаружить образование нестойких промежуточных продуктов и охарактеризовать кинетику их распада.

Для устранения помех от флуоресценции может быть использован ряд приемов: 1. Добавление тушителей (например, нитробензола)^{130, 131}. 2. Модуляция поляризации падающего излучения¹³² с отделением поляризованных линий КР от деполяризованной флуоресценции. 3. Модуляция частоты измеряемого вторичного излучения с регистрацией производных $dI/d\omega$, позволяющая выделить более узкие, чем флуоресценция, линии РКР; более эффективна¹³³ модуляция частоты падающего света, при которой положение полос флуоресценции в отличие от линий КР не модулируется и приемное устройство их не регистрирует¹³⁴. 4. Освещение короткими импульсами с синхронной регистрацией вторичного излучения, не включающей послесвечение^{111, 135}. 5. Измерения в антистоксовой области (см. гл. IV). 6. Максимальная монохроматизация падающего света.

III. РЕЗОНАНСНОЕ КР С ВОЗБУЖДЕНИЕМ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ

Резонансное комбинационное рассеяние света молекулами, происходящее с возбуждением колебаний атомов, наиболее хорошо изучено и нашло широкое применение в химии и физике. Условия резонанса возникают, когда частота падающего света ν находится в области полосы поглощения вещества, соответствующей электронному переходу ($0 \rightarrow e$). Такие полосы обычно лежат в видимой или УФ-областях; у многих соединений в парах они имеют тонкую колебательно-вращательную структуру, а в растворах обладают значительной шириной (500–5000 см^{-1}). При облучении квазимохроматическим светом вторичное излучение включает РКР в форме узких линий и эвентуально (ср. ¹³⁶)—полосы флуоресценции, обычно столь же широкие, как и полосы поглощения^{137, 138}. В тех случаях, когда флуоресценция имеет вид узких линий, последние могут перемежаться с линиями КР^{135, 139–143}, затрудняя интерпретацию спектра; широкие полосы флуоресценции создают помехи регистрации комбинационного рассеяния.

Резонансное возбуждение не видоизменяет значений наблюдаемых колебательных частот ω и контуров линий КР, но повышает на несколько порядков интенсивность линий^{9–11, 144, 145}. В то же время квантовый выход КР¹⁴⁶ изменяется ненамного и остается очень малым^{126, 147–150}, у нитроароматических соединений в растворах он составляет около 10^{-8} и сравнительно мало зависит от свойств растворителя и от температуры (чего нельзя сказать про флуоресценцию)^{137, 138}.

В табл. 1 приведены в качестве примера параметры¹³⁷ обычной флуоресценции (включая время послесвечения τ_e) и линии нитрогруппы в спектре РКР 4-нитро-4'-диметиламиностильбена при возбуждении в области максимума широкой полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\sim 23\,000 \text{ см}^{-1}$); I^s — молярный коэффициент интенсивности линии КР¹.

ТАБЛИЦА I

Растворитель	Флуоресценция		РКР	
	квантовый вы- ход	τ_e , сек	ω , см $^{-1}$	I^s
Бензол	0,7	$3 \cdot 10^{-9}$	1340	5000000
Ацетон	<0,03	$<10^{-10}$	1338	6000000

При последовательных опытах возбуждения в разных полосах $0 \rightarrow e$ одного и того же вещества можно наблюдать резонансное усиление разных наборов линий КР ^{79-81, 151-154}, но преимущественно — из числа полносимметричных колебаний. При этом имеет значение сходство в локализации (и ориентации) электронного и КР-переходов ^{128, 155, 156, 185}. Так, например, у ионов $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ отмечалось усиление линии КР связи $\text{Co}-\text{N}$, когда частота ν попадала в полосу электронного возбуждения связей $\text{Co}-\text{N}$ и усиление линий $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{S}$ при возбуждении КР в коротковолновой полосе поглощения, соответствующей электронному возбуждению лигандов ¹⁵⁷. В конечном счете все зависит от того, на какие электронные переходы влияют те или иные формы колебаний атомов (см. гл. V). Электронные переходы, которые вносят существенный вклад в интенсивность линии КР, были названы «эффективными» для этой линии ^{144, 158}. Однако этот термин в дальнейшем нередко использовался в другом толковании — как некоторого «центра тяжести» вкладов разных переходов (такое толкование допустимо для рэлеевского рассеяния, но отнюдь не для КР, когда вклады разных уровней имеют неодинаковые знаки!).

Линии обертона КР, $\nu - k\omega$, вдали от резонанса настолько слабы, что редко поддаются наблюдению. Однако при приближении к резонансу они могут особенно резко усиливаться — тем более резко, чем выше порядок обертона k — и образовывать тогда целую прогрессию ^{9, 159, 160}; это возможно для тех полносимметричных колебаний атомов, которые модулируют частоту электронного перехода ν_e ^{9, 161-163}. Впервые подобные прогрессии наблюдались в спектрах РКР дифенилполиенов ¹³⁸, а в дальнейшем — у многих других соединений ¹⁶⁴⁻¹⁶⁶; так, у ионов I_3^- наблюдалось более 15 обертонов ⁴², у иода ^{142, 167} — 25. Если затухание электронного осциллятора велико, то в резонансном спектре сохраняется преобладание рэлеевского рассеяния при плавном спадании интенсивности в ряду обертонов $k\omega$ ^{9, 156, 168-172} (и при постепенном расширении их за счет расширения вращательной и изотопной структуры и конечных колебательных состояний $k^{42, 173-177}$; ср., однако, ¹⁷⁸). В других случаях плавность спадания может быть нарушена ^{9, 179-182}.

Измерение частот обертонов в РКР открыло новые возможности для определения коэффициентов механической ангармоничности колебаний ^{142, 156, 170, 176}, уточнения частот и силового поля в молекулах ¹⁸³; получены данные для связей металл — металл ^{156, 184}, металл — галоген ^{160, 185} и др.

Что касается линий неполносимметричных колебаний ω_{as} , то лишь в очень редких случаях они оказывались самыми интенсивными в спектре КР; это наблюдалось у пиразина при возбуждении вблизи полосы $n \rightarrow \pi^*$ ¹⁸⁶, у некоторых металлопорфиринов при возбуждении в длинноволновой полосе $\pi \rightarrow \pi^*$ ¹⁸⁷⁻¹⁹¹ и у немногих других соединений ¹⁹²⁻¹⁹⁶. По ¹⁹⁷ большая интенсивность ω_{as} у $\text{Mo}(\text{CO})_6$ объясняется тем, что при растяжении связи CO поляризуемость вдоль связи увеличивается, а в перпендикулярном направлении — уменьшается. Несомненно однако, что

первостепенное значение имеет тип симметрии резонансного уровня e . Прогрессии обертона $k\omega_{as}$ на опыте не наблюдались (хотя в принципе это не исключено при большой ангармоничности и при больших различиях в формах кривых потенциальной энергии $E(Q)$ для основного и возбужденного электронных состояний); в единичных случаях удавалось наблюдать в спектре РКР один обертон $2\omega_{as}$ ^{198–200}.

Другой особенностью резонансных спектров является возможность появления колебательных линий с *инверсной* (степень деполяризации $\rho \rightarrow \infty$) или аномальной ($3/4 < \rho < \infty$) поляризацией. К таковым относятся очень интенсивные линии некоторых неполносимметричных колебаний a_{2g} в спектрах молекул металлопорфиринов с симметрией D_{4h} (колебания с поворотными движениями атомов макроцикла)^{190, 201}; другие примеры см. в^{202–207}.

Инверсная поляризация означает, что вызываемые полем световой волны осцилляции диполя вдоль направления поля (x), не модулируются колебаниями ядерной нормальной координаты Q и не вносят вклада в КР, а перпендикулярная полю y -компонента модулируется и дает линию КР. Для того, чтобы сложилась такая своеобразная ситуация, «вибронное взаимодействие» (см. гл. VI) не является обязательным (ср.^{208–210}). Рассмотрим в грубом упрощении один пример. Два одинаковых электронных осциллятора при внутримолекулярных колебаниях атомов покачиваются с сохранением взаимно-перпендикулярной ориентации²¹¹ дипольных моментов переходов $0 \rightarrow e$ (см. рис. 1, векторы M). При этом результирующая x -компонента колебаний двух электронных осцилляторов велика, но практически не модулируется. y -Компонента, напротив, в среднем равна нулю, но в определенных условиях она может активно модулироваться колебанием атомов; глубина модуляции отображается суммой проекций двух векторов изменения ориентации (ΔM) и двух векторов изменения амплитуд (δM) осцилляций (вызванного изменением действующего поля). При большой константе затухания электронного осциллятора ($\gamma_e > \omega$), а также при возбуждении КР вдали от резонанса модуляция ориентации и амплитуд осцилляций электронных осцилляторов происходит синфазно и сумма четырех векторов ΔM и δM близка к нулю; при $\gamma_e < \omega$ фазы модуляции ориентации и амплитуд осцилляций не совпадают, в результате чего нарушается аннигиляция четырех составляющих модуляции ΔM и δM ; тогда спектр колебаний y -компоненты содержит частоты $v \pm \omega$, т. е. линии КР, хотя не содержит частоты v .

Аномальную поляризацию стали привлекать для отнесения линий РКР по типам симметрии^{202, 212, 213}, для уточнения симметрии системы сопряженных связей^{151, 190, 214} и электронных переходов²⁰⁴. Однако у некоторых линий порфириновых и других соединений^{205, 215} при изменениях частоты v величина ρ изменялась от значений, характерных для полносимметричных колебаний ($< 3/4$), до больших величин ($\gg 1$), что пока не нашло достаточного объяснения и усложнило отнесение линий. Дополнительные данные о зависимости $\rho(v)$ можно найти в работах^{216–221}.

Итак, резонансное КР характеризуется очень высокими коэффициентами интенсивности, а в некоторых условиях — также появлением

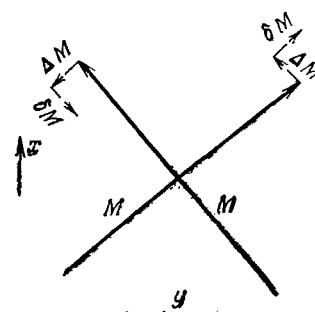


Рис. 1. Эволюция дипольных моментов перехода при колебании атомов (модель молекулы с симметрией D_{4h})

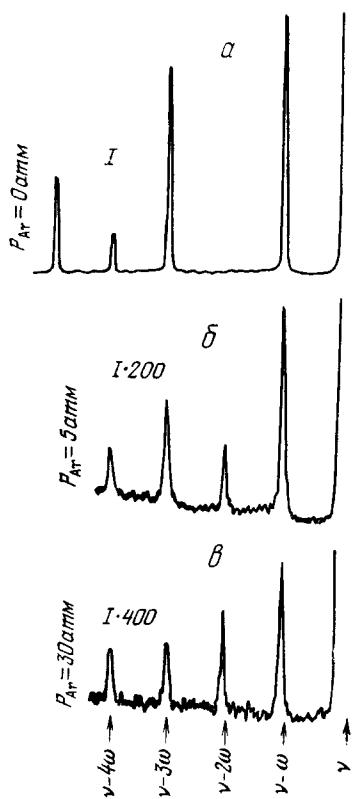


Рис. 2

Рис. 2. Спектры вторичного излучения паров иода в присутствии аргона; возбуждение линией 5017 Å в зоне дискретного спектра поглощения иода. При повышении давления аргона p_{Ar} от 0 до 30 атм интенсивность вторичного излучения резко падает и отмечается постепенный переход распределения интенсивностей в ряду обертонов от характерного для резонансной флуоресценции к плавному спаданию интенсивности, характерному для РКР¹⁸¹

Рис. 3. Видоизменение вращательной структуры линии иода $\sim 215 \text{ см}^{-1}$ при повышении давления аргона (переход от резонансной флуоресценции к РКР)¹⁴; детали опущены, масштаб произвольный: 1 — $p_{Ar}=0$ атм, спектр резонансной флуоресценции; 2 — $p_{Ar}=1$ атм, переходный спектр; 3 — $p_{Ar}=30$ атм, спектр РКР

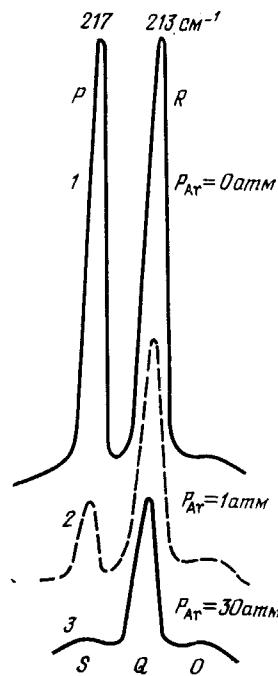


Рис. 3

прогрессий обертонов; в отдельных случаях возможно появление аномально поляризованных линий.

РКР может рассматриваться как поглощение фотона $h\nu$ и одновременное излучение фотона с измененной энергией $h(v \pm \omega)$. Представление о поглощении, промежуточном возбужденном состоянии молекулы и излучении как о последовательных этапах преобразования фотона соответствует процессу резонансной флуоресценции и привлекалось для описания КР^{222, 223} лишь как чисто условный прием.

Типичное рассеяние отличается от обычной (релаксированной) и резонансной флуоресценции следующими признаками: 1) смещение по спектру линии возбуждающего света вызывает такое же смещение всех

линий КР (ср. ⁶⁷); 2) ширина каждой линии КР определяется преимущественно шириной возбуждающей линии, но не контуром полосы поглощения ^{9, 224} (ср. ²²⁵); 3) отсутствуют послесвечение и вращательная деполяризация (ср. ¹¹⁷, где используется другая терминология).

Резонансная флуоресценция при точном резонансе ($\nu = \nu_e$) может быть возбуждена при очень малой ширине полосы поглощения (при $\gamma_e < \Gamma$, где Γ — полуширина полосы падающего света). Безызлучатель-

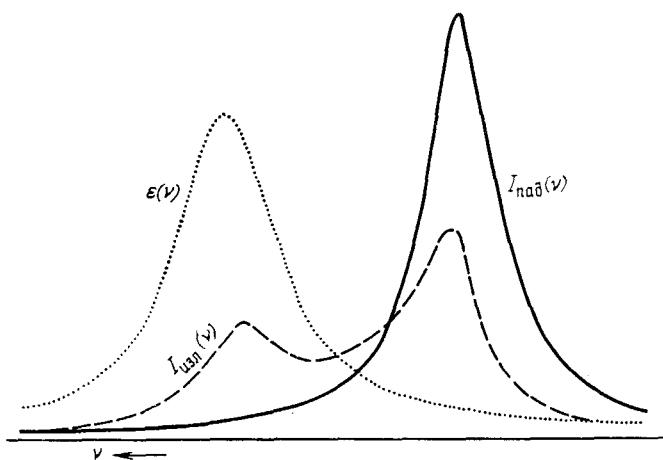


Рис. 4. Спектр вторичного излучения $I_{изл}(\nu)$ (штриховая линия) при возбуждении колебаний осциллятора вблизи резонанса (модель простейшего осциллятора); $\epsilon(\nu)$ — спектр поглощения

ная дезактивация промежуточного возбужденного состояния молекулы ²²⁶ приводит к расширению полосы поглощения, к уменьшению интенсивности резонансного вторичного излучения (⁹, стр. 286) и к видоизменениям его вплоть до перехода при $\gamma_e \gg \Gamma$ в типичное рассеяние. Таким образом, она создает условия для формирования *рассеяния*, хотя в то же время является конкурирующим процессом.

В обзоре ¹ уже отмечалась принципиальная возможность плавного перехода от типичного рассеяния света к резонансной флуоресценции при постепенном изменении разности $\nu_e - \nu$ и соотношений между полушириной полосы падающего света Γ и параметрами молекулы γ_e , ω и вращательной частотой Ω . Недавно были осуществлены блестящие эксперименты, показавшие реальность постепенной потери зависимости частоты линий вторичного излучения от частоты ν ²²⁷, изменения распределения энергии в ряду обертонов $0 \rightarrow k$ (рис. 2) ¹⁸¹ и эволюции вращательной структуры линий с превращением *Q*-ветви линии РКР в *R*-ветвь линии резонансной флуоресценции (рис. 3) ^{14, 181}.

Некоторые данные о переходе рассеяния во флуоресценцию при приближении к условиям резонанса ($\nu = \nu_e$) в случае NO_2 и кристаллов нафталина и пиразина сообщаются в работах ²²⁸⁻²³⁰. Резонансное излучение промежуточного характера, близкое к рассеянию, отмечено для растворов дифенилполиенов ¹³⁸, а стоящее ближе к флуоресценции — у ND_3 в газовой фазе; в последнем случае полуширина колебательно-вращательной компоненты полосы поглощения ($\sim 2 \text{ см}^{-1}$) была близка к полуширине Γ полосы падающего света ¹⁵⁰.

На рис. 4 изображен весьма упрощенный пример формирования спектра резонансного вторичного излучения $I_{изл}(\nu)$ в области одиночной полосы поглощения $\varepsilon(\nu)$; линия падающего света $I_{пад}(\nu)$ изображена сплошной линией. Интенсивность вторичного излучения имеет два максимума; левый символизирует резонансную флуоресценцию, правый — рассеяние.

Проблема разграничения рассеяния и флуоресценции оживленно обсуждалась в литературе с привлечением различных критериев^{7, 9, 108, 231–237}.

IV. ДРУГИЕ ТИПЫ РКР

Инверсные спектры. При прохождении через вещество света, спектр которого содержит интенсивную линию ν и вторую компоненту — широкую полосу в близлежащей части спектра, может наблюдаться преимущественное ослабление светового потока в области частоты $\nu + \omega$ (где ω — частота колебаний атомов в молекуле). Это связано с тем, что «бигармоническая» комбинация составляющих светового поля ν и $\nu + \omega$ (которую можно рассматривать как колебания с биениями, происходящими с частотой ω) может возбуждать колебания атомов (нормальной координаты Q), если производная поляризуемости молекулы $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$, с соответствующей потерей своей энергии. Компоненты широкой полосы, частоты которых не равны $\nu \pm \omega$, в подобных процессах не участвуют и не ослабляются. Получающееся таким образом селективное по спектру ослабление проходящего через вещество света называют «инверсным Раман-эффектом» или «инверсным комбинационным рассеянием» (хотя по существу оно не является рассеянием). Резонансные явления наблюдаются при $\nu = \nu_e + \omega$ (когда усиливается линия ω) или при $\nu = \nu_e$ (усиливаются все линии КР)^{89, 90}.

Когерентная активная спектроскопия КР. Бигармоническое световое поле, включающее частоты ν и $\nu + \omega$, способно при $\partial\alpha/\partial Q \neq 0$ возбуждать в молекулах вещества колебания атомов согласованные по фазе в довольно большом объеме образца. Тогда дополнительное монохроматическое возбуждение с частотой ν^* активно модулируется этими колебаниями и создает узконаправленные лучи смещенного «рассеяния» с частотой $\nu^* \pm \omega$ с очень большим квантовым выходом. Это явление можно рассматривать также как своеобразную форму преломления света. При $\nu^* = \nu_e$ создаются условия для резонансного преобразования света, продемонстрированного на примерах паров иода⁹¹, растворов β-каротина⁹² и других соединений⁹³, стр. 740 в⁶. Большая интенсивность антистоксовых ($\nu + \omega$) линий позволяет изучать спектр КР в области, где помехи от флуоресценции минимальны.

РКР рентгеновских лучей атомами металлов наблюдалось в условиях, когда энергия $h\nu$ (достигавшая 9000 эВ) была близка к энергии ионизации K -электронов^{66, 71, 72}. В этих условиях поглощенный фотон переводит электрон из K -оболочки в зону проводимости, а электрон из L -оболочки заполняет образовавшуюся вакансию в K -оболочке, что сопровождается излучением фотона РКР; конечное состояние атома определяется наличием дополнительного электрона в зоне проводимости и вакансии в L -оболочке.

Подробности о возможностях применения, а также о других формах РКР см. в литературе, цитированной в гл. I. Общей чертой всех типов РКР является большая вероятность преобразования фотонов и высокая чувствительность методов.

V. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ КР И РКР

Теория КР, возбуждаемого вблизи и вдали от резонанса, за последние годы интенсивно развивалась во многих направлениях. Во-первых, углублялись и расширялись представления о механизме рассеяния света молекулами, происходящего с возбуждением колебательных и вращательных состояний. При этом проявлялось стремление установить количественные связи интенсивности линий КР с другими физическими и химическими свойствами молекулы. Во-вторых, было дано описание новых методов (например, методов дифференциальной спектроскопии). Во всех этих направлениях достигнуты существенные успехи.

Как известно, интенсивность m -той линии КР в условиях возбуждения монохроматическим световым потоком постоянной и умеренной интенсивности может быть определена совокупностью всех декартовых компонент производной от поляризуемости по нормальной ядерной координате $\partial\alpha/\partial Q \equiv \alpha'$; отвлекаясь от деталей, можно считать, что интенсивность пропорциональна $(v-\omega)^4 |\alpha'|^2$. В простейшем варианте полу-классической теории^{1, 9, 144} величина α' складывается из вкладов от всех уровней (e) электронного возбуждения молекулы:

$$\alpha' = \text{const} \cdot \sum_e \left[\frac{f'_e}{z} - \frac{2f_e v_e v'_e}{z^2} \right] = \sum_e (a_e^* + b_e^*) \quad (1a)$$

или

$$\alpha' = \text{const} \cdot \sum_e \left[\frac{(M_e^2)' v_e}{z} - \frac{M_e^2 (v_e^2 + v^2) v'_e}{z^2} \right] = \sum_e (a_e + b_e), \quad (1b)$$

где $z = v_e^2 - v^2 + i v \gamma_e$, v — частота падающего света; M_e , f_e и v_e — матричный элемент дипольного момента, сила осциллятора и частота электронного перехода $0 \rightarrow e$; γ_e — константа затухания; каждый уровень e рассматривается как целое (без учета колебательно-вращательной структуры) и частота v_e соответствует максимуму полосы поглощения; штрихом здесь и в дальнейшем обозначены производные по Q . Термы b_e (или b_e^*) определяются модуляцией значений M_e (или f_e) колебаниями атомов, термы a_e (и a_e^*) — модуляцией v_e ; последняя возникает, если при электронном возбуждении происходит изменение (Δ_e) равновесных значений междуатомных расстояний и Q ¹. Неполносимметричные колебания (для которых $\Delta_e = 0$) вызывают модуляцию только значений M_e (или f_e) (если не говорить о случаях локальных электронных возбуждений), однако для обертонов здесь имеют значение оба механизма модуляции α . Интенсивность обертонов²³⁸ определяется высшими производными α по Q .

Метод установления механизма модуляции, использующий более резкую зависимость от частоты v интенсивности линии КР при модуляции частоты электронного перехода v_e , был предложен уже давно^{239, 240}. Тогда, несмотря на несовершенство эксперимента, удалось показать, что оба типа модуляции (т. е. оба терма, a_e и b_e) могут играть важную роль и что по мере приближения к резонансу относительное значение терма a_e возрастает^{240, 145}. До настоящего времени по этим вопросам получено еще немного достоверной информации. Некоторые авторы^{6, 241} не включают в рассмотрение термы a_e (с аргументацией или без аргументации¹⁵⁴, со ссылкой на эксперимент или на интуицию²⁴²).

Междуд прочим, терм a_e был не совсем правильно преобразован в выражение $[1 + (v/v_e)^2][1 - (v/v_e)^2]^{-2}$ и в таком виде использован²⁴³⁻²⁴⁸ для экстраполяции величины α' к $v \rightarrow 0$ (которая, по мнению авторов^{248, 249}, приводит к «болеециальному» значению α').

Формулы (1) могут рассматриваться как результат некоторых упрощений в формуле Крамерса — Хейзенберга — Вейскопфа. Последняя явила основой также для ряда других вариантов теории. Большие различия в формах записи основных выражений, а также противоречивые оценки роли различных факторов и отдельные неточности и ошибки могут усложнить ознакомление с обширной литературой; поэтому целесообразно сделать некоторые пояснения.

Известная формула Альбрехта в первоначальной форме²⁵⁰ учитывала — так же как и теория поляризуемости Плачека (вопреки утверждениям авторов работ^{241, 251}) — только модуляцию M_e , т. е. фактор M'_e (терм b_e). Позднее²⁵² была учтена также модуляция v_e (фактор v'_e , терм a_e) и достигнуто более полное соответствие с формулой (1). При этом дана детализация происхождения зависимости M_e от Q , т. е. производной $\partial M_e / \partial Q = M'_e$, на основе представления о смешении волновых функций φ разных уровней электронного возбуждения e и s при переходе от равновесной конфигурации молекулы ($Q=0$) к неравновесной ($Q \neq 0$) в процессе колебания атомов («вibронное взаимодействие»^{250, 252–255, 31, 222}). Коэффициенты смешения волновых функций h_{es} специфичны для каждой формы колебания атомов; в работах^{256–258} предполагается, что h_{es} должно быть тем больше, чем больше изменяется частота ω при электронном возбуждении.

Поясним сказанное выше о «вibронном взаимодействии» простым примером. Допустим, что при равновесном положении атомов электронный переход $0 \rightarrow e$ запрещен; при деформации молекулы n -ным нормальным колебанием (т. е. при $Q_n \neq 0$) волновая функция φ_e модифицируется за счет «примешивания» волновой функции другого электронного уровня s , переход на который ($0 \rightarrow s$) разрешен; тогда у деформированной молекулы сила осциллятора f_e окажется не равной нулю, а при колебании атомов «примесь» φ_s и величина f_e (и соответственно M_e) будут активно модулироваться, внося вклад в интенсивность линии КР^{250, 264}. В простейшем случае участия только двух уровней электронного возбуждения e и s в отсутствие модуляции v_e и v_s следует считать $f'_e = -f'_s$; тогда из формулы (1) получается множитель

$$F_B = \frac{v_e v_s + v^2}{(v_e^2 - v^2)(v_s^2 - v^2)},$$

квадрат которого должен описывать, по^{104, 250}, зависимость $I(v)$.

В общем случае нужно учитывать смешение φ всех уровней e и s . Таким образом, вместо одной величины M'_e для одного уровня e в формуле (1) должна вводиться целая матрица коэффициентов h_{es} , которая особенно сложна в случае обертонов, так как включает коэффициенты высших порядков (ср.^{222, 223, 259}). Упрощение задачи в работе²⁶⁹ было достигнуто по существу ценой частичного пренебрежения указанным смешением волновых функций. Реально оценка некоторых коэффициентов h_{es} была сделана лишь в единичных случаях^{254, 257, 261}. Что касается величин M'_e или f'_e , то они в принципе могут быть определены из анализа ограниченных участков спектра поглощения и известны для многих простых молекул (см.²⁶²). Оба пути — с введением M'_e и коэффициентов смешения h_{es} — могут быть полезны при изучении механизма КР. Однако рассмотрение совокупности всех декартовых компонент M'_e дает возможность учсть не только «вibронное взаимодействие» и h_{es} , но и вклад поворотных движений отдельных фрагментов молекулы.

Формулы для частных случаев возбуждения до и после резонанса и между двух полос поглощения получены в работах^{241, 242, 263}. Они соот-

ветствуют пренебрежению термом a_e и необоснованному введению в исходное выражение резонансных знаменателей типа $|v_e - v|$ вместо $(v_e - v)$ и не могут рассматриваться как корректные.

Формулы (1), так же как и все другие, в которых уровень e рассматривается как целое, в области резонанса пригодны только при очень больших значениях γ_e , при возбуждении в области широких бесструктурных полос поглощения; при наличии колебательной структуры необходимо учитывать вклады отдельных подуровней v , что, вообще говоря, может быть осуществлено на основе и классической и квантовой теории^{9, 239, 264}.

Воспользуемся последней и приведем в весьма упрощенном виде выражение для матричного элемента поляризуемости, которое облегчает установление почлененных корреляций с формулой (16):

$$a_{0k} = \frac{2}{hc} \sum_e \left[M_e^2 \cdot \sum_v \frac{v_{ev} A_{0v} A_{vk}}{v_{ev}^2 - v^2 + iv\gamma_{ev}} + \sum_v \frac{v_{ev} B_{ev}}{v_{ev}^2 - v^2 + iv\gamma_{ev}} \right] = \sum_e (A_e + B_e), \quad (2)$$

где v_{ev} — частота электронно-колебательного перехода $00 \rightarrow ev$ в см^{-1} , A_{0v} и A_{vk} — интегралы наложения ядерных волновых функций подуровней 00 и ev , ev и $0k$; $B_{ev} = M_e^{0v} M_e^{vh} - M_e^2 A_{0v} A_{vk}$, где M (в отличие от M) построены из полных волновых функций ψ , а не из чисто электронных волновых функций φ , причем верхние индексы означают квантовые числа колебательных подуровней комбинирующихся состояний. Величины B_{ev} и B_e связаны с коэффициентами разложения M_e в ряд по степеням Q или, в более грубом упрощении, с h_{es} ; см.²⁶⁴, а также формулу (8) в¹¹⁷. Терм A_e , грубо говоря, пропорционален Δ_e .

Интенсивность линии КР основного тона ($k=1$) пропорциональна $|\alpha_{01}|^2$, интенсивность первого обертона ($k=2$) пропорциональна $|\alpha_{02}|^2$ и т. д. Для основного тона термы A_e и B_e для каждого уровня e приблизительно соответствуют термам a_e и b_e формулы (1).

Согласно формуле (2), интенсивность линии достигает максимума, когда частота v совпадает с какой-либо компонентой v_{ev} структурной полосы поглощения; спектр возбуждения имеет тогда ряд максимумов, интервалы между которыми равны частоте колебаний атомов в электронно-возбужденном состоянии (в то время как в самом спектре КР интервалы в прогрессии обертонов $k\omega$ определяются частотой ω колебаний атомов в *основном* электронном состоянии); при очень малых^{265, 266} сдвигах Δ_e (и малой ангармоничности колебаний атомов в электронно-возбужденном состоянии) остается лишь два максимума вблизи частот v_{e0} и v_{e1} (для первого обертона — вблизи v_{e0} и v_{e2} , ср.²⁶⁷). В сложных молекулах не исключается возможность сепарации максимумов $I(v)$ с частотами ω «чужих» мод^{254, 268}.

За счет различия в знаках A_{vk} вклады подуровней v в A_e имеют неодинаковые знаки²³⁹; это приводит к более резкой зависимости $I(v)$ для линий КР по сравнению с рэлеевским рассеянием, особенно в случае обертонов, где в ряду подуровней v возможно многократное чередование знаков⁹ (подобный результат в полуklassической теории определяется более высокими степенями резонансных знаменателей). Пренебрежение^{269, 270} интегралами A_{vk} или различиями в их знаках не имеет оснований.

Различие в знаках вкладов разных электронных уровней e связано с различием в знаках Δ_e , (а также M_e')^{239, 264}. В отдельных случаях оно может привести при некотором частном значении частоты падающего света к «аннигилиации» вкладов разных уровней e с ослаблением⁹ или

полным исчезновением линии КР, т. е. к появлению в спектре возбуждения полосы «антирезонанса»; см. данные для нафталина²⁰⁰, CdS²⁷¹,²⁷² и других соединений^{115, 273, 274}; ср. ²⁷⁵⁻²⁷⁷. Возникновение антирезонанса за счет различия в знаках термов A_e и B_e одного уровня e рассмотрено в²⁶⁴.

Вычисление значений $A_{ov}A_{vk}$ для всех подуровней v довольно сложно^{168, 180, 278-280}. Для упрощения задачи было предложено разложить всю сумму по v (см. уравнение (2)) в ряд^{107, 275, 281} по степеням $v_e - v$; тогда¹⁰⁷ $A_e \sim [(v_e - v)^{-2} - \omega(v_e - v)^{-3} + \dots]$. Однако вдали от резонанса этот прием приводит к тем же результатам, как и более компактная формула (1), а в области резонанса дает расходящийся или медленно-сходящийся ряд и тогда теряет смысл. Разложение²⁸² по степеням $v_{e0} - v$ дает еще худшую сходимость. Приведенный выше ряд¹⁰⁷ дает более резкую зависимость $I(v)$ для линий КР с малыми частотами, что в действительности может быть только в некоторых частных случаях (приблизительно то же самое можно сказать о соотношении $I \sim \omega^2$, полученному в²⁶⁰).

Петикола с сотр.²⁸³ получили формулу для интенсивности КР без суммирования по v , но с резонансным знаменателем типа $(v_e - v)(v_e + \omega - v)$; она дает в области одного уровня электронного возбуждения e две точки резонанса — v_e и $v_e + \omega$ и, следовательно, вблизи резонанса пригодна только при очень малой деформации Δ_e молекулы при электронном возбуждении; тогда две упомянутые точки резонанса соответствуют частотам v_{e0} и v_{e1} . То же самое можно сказать о предназначенных для области резонанса формулах Кобината²⁵⁹ и Нафие и сотр.²²³, которые необоснованно применялись для молекул иода, имеющих весьма большое значение Δ_e .

Использование подобных формул более уместно в случае кристаллов, где Δ_e , как правило, очень малы и колебательной структуры у дискретных электронных уровней обычно не наблюдается. Однако последнее привело к некоторым другим недоразумениям. Появление двух максимумов в зоне одного уровня e (при $v = v_e$ и при $v = v_e + \omega$) было интерпретировано как проявление резонанса с падающим фотоном (hv) и с рассеянным^{284-285, 76, 77, 118} фотоном $h(v + \omega)$. На самом деле имеет место обычный резонанс, в первом случае — с чисто электронным переходом $00 \rightarrow e0$, отчетливо видимым в спектре поглощения, а во втором — с колебательным спутником, соответствующим переходу $00 \rightarrow e1$, который очень слаб, но зато дает большой квантовый выход для линии КР. Двойной резонанс²⁸⁵⁻²⁸⁷ следует интерпретировать в таком же духе — как резонанс с двумя частично перекрывающимися подуровнями $e1$ и $s0$.

При возбуждении РКР в области континуума поглощения, образующегося за счет электронных переходов в состояние отталкивания или в состояние с сильным затуханием, интенсивность линий может быть определена формулами (1) и (2) с соответствующими константами γ_e или с использованием других^{226, 288-290} подходящих вариантов, например, с интегрированием вкладов всех элементов контура континуума без введения константы затухания (подобно тому, как это делается для определения поляризуемости по Крамерсу — Кронигу)^{159, 291-294}. В любом случае знания формы континуума, $\epsilon(v)$, недостаточно для расчета интенсивности РКР.

Упомянутые формулы описывают плавное возрастание интенсивности КР при приближении v к области максимума поглощения в континууме и понижение интенсивности при дальнейшем увеличении v . Однако, по²⁹⁵, здесь должен быть целый ряд максимумов со спаданием

интенсивности между ними вплоть до нуля. Это заключение некорректно и связано с использованием представлений о «кривой потенциальной энергии» $E_e(Q)$ состояния отталкивания без учета того, что привносит принцип неопределенности при ограниченности эффективного времени жизни промежуточного состояния $\tau_{\text{эфф}}$, в течение которого еще возможно излучение рассеяния с переходом молекулы в состояние $0k$; это время тем больше, чем ~~меньше~~ наклон кривой $E_e(Q)$ при $Q=0$.

Выше мы касались обычных случаев, к которым применимо адиабатическое приближение. Влияние неадиабатичности на интенсивность РКР и на спектры возбуждения рассматривалось в^{107, 296, 297}.

Для расчета интенсивности линий КР и РКР конкретных молекул с помощью формулы (1) и (2) нужно располагать набором параметров, которые в принципе могут быть определены из электронных спектров поглощения или вычислены теоретически^{9, 298, 299, 260}. В более примитивных вариантах теории вместо формул типа (1) и (2) вводятся полуэмпирические соотношения и упрощенные модели молекулы. Ниже мы кратко рассмотрим использовавшиеся методы расчета, расположив их в порядке возрастания познавательной ценности и строгости.

В работе³⁰⁰ для расчета $d\alpha/dQ$ молекул галогенидов метана привлечена давно известная теория Зильберштейна, в которой предполагается, что каждый атом X в молекуле поляризуется непосредственно электрическим полем световой волны, а также полем диполей, индуцированных светом в соседних атомах Y — «партнерах» по химическим связям; эта дополнительная поляризация естественно зависит от межатомных расстояний q_{X-Y} , что описывается инкрементами $d\alpha_X/dq_{X-Y}$. Авторы³⁰⁰ считают, что такая модель в большей мере раскрывает механизм КР, чем модель с инкрементами d_{X-Y}/dq_{X-Y} химических связей (см. ниже), в которой «пренебрегают взаимодействием индуцированных в атомах диполей». В действительности ни одна из этих моделей (так же как и представление о резонансных структурах³⁰¹ и осцилляции между ними³⁰² по Полингу) не может претендовать на выяснение механизма КР, но модель с инкрементами связей ближе к реальности (она отражает, хотя и неявно, участие двухцентровых МО, а не отдельных АО).

Нулевое приближение валентно-оптической схемы допускает аддитивность свойств поляризуемости отдельных химических связей — «независимых» фрагментов молекулы. Каждой связи (например, C=C, C—Cl, O—H) приписываются три инкремента α и три инкремента $d\alpha/dq$, соответствующие трем декартовым компонентам, из которых одна совпадает с направлением связи. Строго говоря, эти инкременты не имеют физического смысла даже в тех случаях, когда эмпирический подбор их приводит к удовлетворительным результатам для молекул, в наибольшей степени отвечающих аддитивной схеме (насыщенные углеводороды при большом удалении от резонанса); обоснование см. на стр. 707 в¹, в связи с которым теперь можно сослаться еще на новые интересные данные о расщеплении электронных уровней у алканов³⁰³. В то же время возможности адаптации валентно-оптической схемы значительно шире, чем у модели Зильберштейна. Однако ее использование для таких соединений, как TiI₄, SnBr₄, и для других окрашенных соединений^{178, 197, 304} с нелокальными уровнями e лишено всяких оснований.

В схеме Липпинкота вместо чисто эмпирического подбора инкрементов $d\alpha/dq$ осуществляется полуэмпирический расчет³⁰⁵, но с ограничением одной декартовой компонентой на каждую связь, что, конечно, значительно уменьшает возможности адаптации. В основу схемы положена весьма примитивная одномерная модель — электрон в поле с двумя одинаковыми бесконечно узкими потенциальными ямами в местах

нахождения двух атомов, образующих химическую связь; мыслимое здесь электронное возбуждение — переход между состояниями с симметричной и антисимметричной волновыми функциями; частота перехода, естественно, уменьшается при растяжении связи, а поляризуемость увеличивается. В полученной формуле (см., например³⁰⁵ и стр. 713 в¹) в соответствии с принятыми допущениями производная поляризуемости для $\nu=0$ пропорциональна *порядку химической связи* n . Формула довольно широко использовалась для ориентировочных оценок порядка связей по данным об интенсивности КР и для обратных суждений; таким образом, например, отмечена^{243, 247, 249} существенная π -связанность в молекулах $TiCl_4$, VCl_4 и в ионах CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} . Оценка порядка связи позволила уточнить силовые постоянные³⁰⁶ в молекулах PF_5 и др.

Недавно Фонтал и Спиро³⁰⁷ предложили для одинарных связей упрощенное выражение: $d\alpha/dq = 0,1\chi q_0^3 n$, где χ — электроотрицательность атомов, q_0 — равновесная длина связи. На этой основе авторы³⁰⁷ сделали заключения о связях в мостиковых комплексах и о ковалентности некоторых координационных связей.

В первом приближении валентно-оптической (аддитивной) схемы вводятся уточнения в форме дополнительных эмпирически подобранных инкрементов, приписываемых влиянию смежных химических связей и валентных углов. С помощью стандартного набора условных инкрементов (основных и дополнительных) удается описать интенсивность линий КР различных молекул со «слабовзаимодействующими» связями при очень большом удалении от резонанса. Так, используя 12 параметров связей С—Н и С—С, определенных из спектра КР циклогексана, получено удовлетворительное описание спектра полиэтилена³⁰⁸. В³⁰⁹ рассмотрен спектр $Ni(CO)_4$, причем аддитивная схема дополнена отдельным вкладом неподеленной пары электронов атома кислорода $d\alpha/dq$.

Применение квантовохимических методов МО ЛКАО для расчета молекулярных волновых функций и частот ν_e с последующим вычислением α_{el} или $d\alpha/dQ$ имеет значительно большие перспективы и гносеологическую ценность, чем рассмотренные выше пути расчетов. Квантовохимические методы использовались для этилена, ацетилена и некоторых других молекул^{260, 298, 299, 310}, но в большинстве случаев лишь в рамках условной задачи воздействия статического поля^{311—313}.

VI. СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛИНИЙ РКР

При возбуждении спектров бесцветных соединений при очень большом удалении частоты падающего света ν от полос поглощения интенсивность всех линий КР плавно возрастает с увеличением ν пропорционально множителю $(\nu - \omega)^4$; см. данные для циклогексана³¹⁴ и др.^{315—317}. Из полуклассической теории следовало, что при несколько меньшем удалении от резонанса ($\nu_e - \nu < 40\,000\text{ см}^{-1}$) интенсивность может возрастать заметно быстрее за счет одновременного возрастания α' . Это было подтверждено опытами с олефинами, кетонами и другими соединениями с одиночными и сопряженными π -связями. Эти опыты послужили началом систематических исследований спектров возбуждения, предпринятых в свое время в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова^{10, 240}. Одним из первых результатов было установление значительного вклада модуляции ν_e симметричным колебанием нитрогруппы p -нитроанилина при возбуждении в длинноволновой части

полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$. Данные для нескольких соединений приведены на рис. 5.

Дальнейшие исследования *n*-нитроанилина^{145, 320, 321} дали представление об изменениях коэффициента интенсивности I^s линии нитрогруппы в широком интервале частот v : см. рис. 6, где приведена зависимость $\lg I^s(v)$, причем сплошная линия отвечает прямому эксперименту, а продолжения ее штриховой линией построены на основании аналогий. При уменьшении $v_e - v$ от 20 000 до 0 cm^{-1} интенсивность I^s возрастает в несколько тысяч раз в приближительном соответствии с вкладом

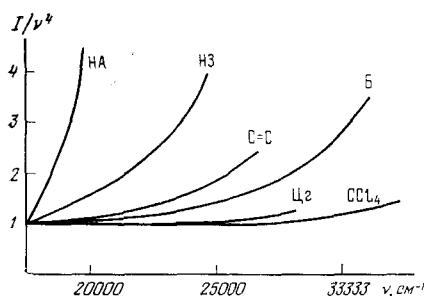


Рис. 5

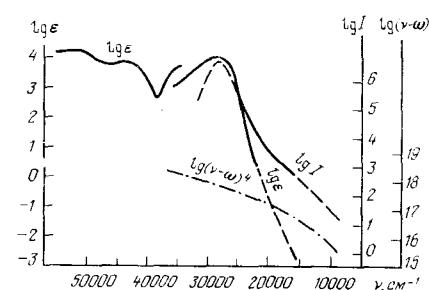


Рис. 6

Рис. 5. Отклонения от пропорциональности между I_s и v^4 при увеличении частоты возбуждающего света v и приближении к резонансу; значения сравниваемых величин при $v = 18000 \text{ cm}^{-1}$ приняты за единицу; НА — *n*-нитроанилин, линия КР нитрогруппы; НЗ — *n*-нитроанизол, линия нитрогруппы¹⁴⁵; С=С — линия, соответствующая колебанию связи С=С моноолефинов²⁴⁰; Б — линия бензола 992 cm^{-1} ^{104, 314}; Цг — линия циклогексана 802 cm^{-1} ³¹⁴; ССl₄ — линия четыреххлористого углерода 313 cm^{-1} ^{318, 319}

Рис. 6. Спектр возбуждения линии нитрогруппы, $\lg I(v)$, и спектр поглощения *n*-нитроанилина (растворы в бензоле)^{145, 320, 321}

a_e^* ; ход зависимости $I(v)$ приводит к оценке константы затухания $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ ³²². Заметим, что в той же самой полосе поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ можно ожидать лишь слабых изменений интенсивности линий КР С—Н, которые связаны больше с полосами $\sigma \rightarrow \sigma^*$ в далекой УФ-области.

Приблизительное совпадение максимумов $I(v)$ и $\varepsilon(v)$ наблюдалось не только у *n*-нитроанилина, но и у большинства других соединений с широкими полосами поглощения; расхождение в ту или другую сторону на 300—800 cm^{-1} отмечено в случае брома^{322, 323}, растворов иода^{324, 325}, диметиламиноазобензола³²⁶ и в ряде других случаев, в частности для обертонов^{21, 142, 327}.

Авторы работ^{328—329} считают, что максимум $I(v)$ должен лежать в области перехода 00 → e0, т. е. в начале полосы поглощения (данные эксперимента см.⁵, стр. 284, 340), что в принципе возможно лишь в некоторых частных случаях — при частичном наложении полос разных электронных переходов^{324, 325, 331}, при резкой зависимости γ_{ev} от v , при определенных малых значениях Δ_{em} и т. д. Объяснение причин расхождения максимумов $I(v)$ и $\varepsilon(v)$ в³²⁶ некорректно и получено на базе простого исключения вкладов коротковолновой части полосы поглощения; интерпретация в³²² отличается не намного.

Примером соединения с небольшой константой затухания ($\gamma_e < \omega$) и с явно выраженной колебательной структурой полосы поглощения является дизэфир EtOOC—(CH=CH)₆—COOEt. На рис. 7 для линии КР колебания С=С 1562 cm^{-1} приведена зависимость $\lg I^s/(v - \omega)^4$ от

ν (данные прямого эксперимента, сплошная линия); кривая продолжена штриховыми линиями на основе аналогий с другими подобными соединениями^{138, 338}. Наряду с экспериментом здесь отражены данные расчета для тех случаев, когда интенсивность определяется: 1) термом b_e в формулах (1) полуклассической теории (модуляция f_e); 2) формулой квантовой теории, учитывающей вклады отдельных подуровней ev , при допущениях, которые соответствуют $f_e' = 0$ (пунктир). Значения

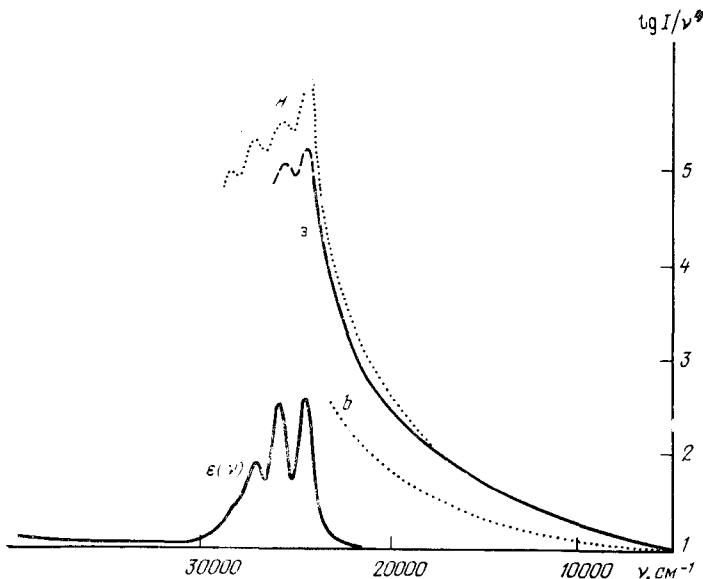


Рис. 7. Относительные изменения I/v^4 линии С=С диэфира (см. текст) при приближении к области резонанса; э — данные эксперимента; А — данные расчета с учетом только терма A_e , б — тоже с учетом только терма b_e^* (модуляции f_e)

$\lg I^*/(v-\omega)^4$ при $v=5000 \text{ cm}^{-1}$ приняты за 1; $v_e=25\,520 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_e=250 \text{ см}^{-1}$.

Терм a_e^* классической теории и кривая A вне резонанса практически совпадают и дают согласие с опытом намного лучшее, чем терм b_e , и несколько лучшее, чем терм a_e , что указывает на малость вклада модуляции f_e . При возбуждении в области компонент тонкой структуры ev полуклассическая теория заведомо непригодна, а кривая A , полученная в рамках квантовой теории, согласуется с опытом лишь качественно — она не отражает наличия в тонкой структуре ev нескольких мод. Вдали от резонанса либо вклад A_e , либо вклад первой полосы поглощения оказывается второстепенным. Заметим, что вблизи резонанса интенсивность линии диэфира возрастает намного быстрее, чем у нитроанилина, что обусловлено значительно меньшим затуханием.

За последние годы были проведены экспериментальные исследования зависимости $I(v)$ линий КР многих органических и неорганических соединений вблизи резонанса^{50, 243, 247, 317, 329—336} и в области резонанса в бесструктурной полосе поглощения^{58, 145, 148, 329}; см. также⁵, стр. 328—337 и др; в полосе с явной колебательной структурой изучались: полиеновые соединения^{147, 335—338}, металлокорфирины^{202, 254, 261}, производные гемоглобина¹⁸⁷, MnO_4^{2-} ¹⁶⁸ и др.^{339—341}.

В результате исследования некоторых полносимметричных колебаний дифенилполиенов³³⁶, нитроанилина^{277, 321}, $TiBr_4$ ³⁴², ионов MnO_4^- ¹⁵⁹ и других соединений^{160, 245, 276} сделаны заключения о преобладании модуляции M_e (терма B_e). Для линий каротина^{335, 338}, аминоазобензола^{326, 343}, диэтилцианина³⁴⁴, гемопротеинов при возбуждении в полосе поглощения Соре^{187, 345}, нуклеотидов⁹⁹, SnI_4 ^{275, 342}, ионов CrO_4^{2-} ³⁶, MnO_4^{2-} ¹⁶⁸, иода^{324, 325} и др.^{219, 246, 268, 346} вблизи и в области резонанса, а также для бензола¹⁰⁴, бутадиена³¹⁷ и др.^{186, 347} вне резонанса установлено преобладание модуляции v_e . В случае аниона тетрацианохинодиметана КР-линия $C=C$ при возбуждении в одной полосе поглощения соответствует модуляции v_e , а при возбуждении в другой полосе — модуляции M_e ³⁴⁸. Данные для феназина, пиразина и ионов PtI_6^{2-} указывают на модуляцию v_e полносимметричными колебаниями и на модуляцию M_e несимметричными модами^{177, 186, 349}. Согласно³⁵⁰, линия несимметричного (b_{3g}) колебания антрацена соответствует частотному множителю терма A_c !

К сожалению, число экспериментальных точек^{351, 352} на кривых $I(v)$ и использованная информация об электронных спектрах поглощения и о константах γ_e ^{277, 352, 353} были во многих случаях совершенно недостаточными, а выбор принимаемых во внимание электронных переходов — довольно произведен^{160, 241, 245, 263, 276, 333, 342}, и к тому же почти всегда ограничивался длинноволновой частью спектра. Между тем, более детальный анализ указывает на большое значение области 1000—2000 Å^{104, 316}; так, по¹⁰⁴ для линии КР бензола 992 см^{-1} наиболее эффективна не ближняя интенсивная полоса поглощения (1830 Å), а гораздо более далекая (~1200 Å).

Тем не менее совокупность всех имеющихся данных, в том числе более резкая зависимость $I(v)$ у обертонов^{14, 139, 142} (и также у большинства линий $0 \rightarrow 1$ симметричных колебаний по сравнению с линиями несимметричных мод²⁹¹), сходство в наборах частот ω , наблюдавшихся в РКР и в тонкой структуре полос поглощения, и данные некоторых квантовохимических расчетов^{298, 299} указывают на преобладание терма A_e вблизи резонанса для большинства линий полносимметричных колебаний.

Отметим в качестве примера данные расчетов интенсивности и активности в рассеянии (которая не включает множителя v^4)^{1, 7, 15}, полученные в работе²⁹⁸ методом ППДП/С для линий КР этилена в трех вариантах, которые демонстрируют относительные вклады M'_e и v'_e при большом и при малом удалении от резонанса (см. табл. 2); табл. 3 дает представление о вкладах фактора v'_e шести важнейших уровней e , из которых первый соответствует возбуждению π -электронов, а остальные — преимущественно σ -электронов²⁹⁸.

ТАБЛИЦА 2

Расчет активности в рассеянии для линий этилена
 $C-H (3019 \text{ см}^{-1})$ и $C=C (1623 \text{ см}^{-1})$

$v, \text{ см}^{-1}$	C—H			C=C		
	расчет с учетом факторов			расчет с учетом факторов		
	M'_e	v'_e	M'_e и v'_e	M'_e	v'_e	M'_e и v'_e
8 000	67	3	93	8	6	14
16 000	77	4	107	8	19	27
24 000	132	5	152	9	520	510

ТАБЛИЦА 3

Расчет $v_e' M_e^2$ для линий С—Н и С=С этилена

$v_e, \text{ эв}$	$v_e' M_e^2$		$v_e, \text{ эв}$	$v_e' M_e^2$	
	С—Н	С=С		С—Н	С=С
6,41	0,4	-5,6	13,40	-1,6	-1,2
8,93	-2,4	-1,6	15,75	-13,6	1,6
12,50	-1,6	0,4	16,13	-1,2	-0,4

Расчет интенсивности линии С=О бензальдегида³¹⁰ вдали от резонанса указывает на преобладание фактора M_e' для большинства уровней e .

Спектры возбуждения линий КР имеют сходство с электронными спектрами поглощения; см. примеры в^{24, 254, 329, 340}. Однако у многих сложных молекул полосы $I(v)$ намного

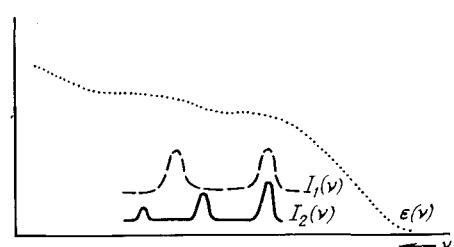
уже, и спектр возбуждения раскрывает неявную структуру широкой области поглощения, образованной в результате наложения многих компонент (см. рис. 8).

Подводя итоги, можно сказать следующее. Положение линий КР и РКР в спектре характеризует основное электронное состояние молекулы; спектры возбуждения линий РКР дают информацию об электронно-возбужденных состояниях, которую часто не удается получить измерением спектра поглощения.

Рис. 8. Спектры возбуждения двух линий КР ω_1 и ω_2 гипотетической сложной молекулы

Спектры возбуждения использовались для решения весьма разнообразных задач, лежащих так или иначе в основе дальнейших этапов, связанных с исследованием строения молекул и химических превращений. 1. Выяснение механизма КР (типа модуляции, вклада фрелиховского взаимодействия у полупроводников^{22, 82} и т. д.) и проверка правильности тех или иных вариантов теории. 2. Разграничение линий РКР и флуоресценции. 3. Установление роли разных полос поглощения и их вкладов в интенсивность конкретных линий КР^{317, 334, 354, 99}. 4. Выявление скрытой структуры полос поглощения; см. гл. VII. 5. Выяснение типа, локализации, симметрии и энергии электронного возбуждения^{156, 184, 187, 340, 346, 355, 356}. 6. Определение ширины запрещенной зоны у компонент двойных соединений — полупроводников. 7. Суждение о геометрии молекулы и частотах ω в электронно-возбужденных состояниях^{100, 103, 257, 258, 334}. 8. Оценка времени жизни возбужденного состояния τ_e в случаях неоднородного уширения полосы поглощения²⁹⁰ (которая не может быть сделана по спектру поглощения). 9. Построение кривой потенциальной энергии $E_e(Q)$ при наложении полос разных электронных переходов²⁸⁹. Другие пути применения спектров возбуждения, а также отдельные примеры будут приведены в следующей главе.

Несомненно, что совместное изучение спектров поглощения и спектров возбуждения РКР весьма целесообразно и повышает эффективность спектрохимических исследований.



VII. ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ РКР В ХИМИИ

Применения РКР основываются на определениях частот ω , молярной интенсивности I , степени деполяризации ρ и спектров возбуждения линий $I(v)$. Данные эксперимента используются на базе теоретических обобщений и эмпирических закономерностей, определяющих связи параметров спектров со строением молекул.

Пути использования сведений о частотах линий КР и РКР в принципе совпадают; важнейшим направлением здесь является определение наличия и расположения в молекуле определенных структурных групп и характеристика состояния и жесткости химических связей. Однако спектры РКР дают следующие дополнительные возможности: 1. Расширение набора частот ω , доступных для измерения, за счет выявления линий, запрещенных обычными правилами отбора (например, инверсно-поляризованных линий). 2. Обнаружение, идентификация и изучение структуры и химических превращений следов примесей³⁵⁷, присутствующих в очень малых количествах биологически-активных соединений, примесных центров кристаллов и др. 3. Изучение строения коротко-живущих интермедиатов. 4. Характеристика мономерных продуктов в отсутствие ассоциации при очень малых концентрациях (10^{-4} — 10^{-8} моль/л^{326, 337}). 5. Определение частот обертонов (и компонент изотопной структуры их) и коэффициентов ангармоничности междуатомных потенциалов с соответствующим уточнением силового поля молекулы, энергии диссоциации и т. д. 6. Выделение частот ω и характеристика определенных хромофорных групп в сложных молекулах. Согласно⁶⁸, определение моментов инерции и констант центробежной деформации из спектров вращательного РКР может быть осуществлено с не менее высокой точностью, чем из электронных спектров поглощения.

Сведения об интенсивности линий, в принципе, позволяют: 1) охарактеризовать изменение поляризуемости молекул при растяжении определенных химических связей и на основе этого — порядок связи; 2) изучить кинетику превращений нестабильных частиц и интермедиатов; 3) количественно определить содержание микропримесей, распределение молекул по ориентациям^{28, 61}, распределение неоднородностей по поверхности твердого тела в статике и в ходе химических превращений, константы равновесия при малых концентрациях; 4) установить участие определенных атомных групп в сопряжении и в данном типе электронного возбуждения; 5) выяснить расположение активного центра, определяющего образование промежуточного комплекса или переходного состояния; 6) при известном отнесении линий РКР определить тип и локализацию электронного возбуждения (и наоборот)^{143, 340, 352, 358}.

Рассмотрим подробнее отдельные аспекты и конкретные примеры. В очень сложных молекулах, содержащих тысячи атомов, число нормальных колебаний атомов чрезвычайно велико. При этом выявление и отнесение отдельных линий и извлечение полезной информации из спектра, возбуждаемого далеко от резонанса, затруднительно или невозможно. Если, однако, возбуждать КР в области полосы поглощения определенного хромофорного центра, выделяется весьма ограниченный и доступный для интерпретации набор частот ω этого центра. Так, при возбуждении РКР в длинноволновых полосах поглощения гемопротеинов можно наблюдать интенсивные линии металлопорфириновой системы без всяких помех от протеиновых фрагментов, включающих более 99% общего числа атомов металлопротеина. Такая же ситуация складывается при возбуждении линий тиоурацильного остатка модифици-

рованной РКР³⁸. Если молекула содержит несколько разных несвязанных хромофорных центров, то можно независимо возбуждать РКР каждого из них. Путем вариаций частоты возбуждающего света удалось последовательно выделять резонансные спектры систем с разным числом сопряженных двойных и тройных связей в полимерах; так, в³⁵⁹ была охарактеризована статистика распределения сопряженных систем по числу π -связей в них и получены данные об их строении и превращениях при изменении температуры.

У многих соединений отмечена высокая интенсивность низкочастотных линий, обусловленных колебаниями связей с тяжелым атомом, которые еще усиливаются при возбуждении в полосах поглощения, связанных с переносом заряда по связи^{184, 360, 355, 361}; примером может служить линия Ni—C в спектре Ni(CO)₄³⁰⁹. Усиление нередко распространяется на линии атомных групп лиганда, примыкающих к тяжелому атому. Эти обстоятельства использовались для отнесения линий КР (или полос поглощения, в которых осуществлялось возбуждение РКР), а также для структурных исследований^{143, 156, 362, 363}. Так, повышенная интенсивность линий фенольной группы тирозина в спектре РКР Фе-трансферрина³⁶⁴ и обычная интенсивность их у стеллацианина³⁶⁵ явились основой для суждений о строении зоны активных центров этих металлопротеинов; при этом спектр стеллацианина указывает на квазитетраэдрическую координацию Си с участием атомов азота, о чем можно судить по усилению линии амидной группы.

Исследование РКР кристаллов NaClO₃, облученных пучком выходящих из ускорителя электронов, показало образование двух типов нестабильных радикалов ClO₃[•], различающихся по расположению их в кристаллической решетке и кинетике распада; из спектров возбуждения следовало, что этим типам соответствуют определенные (разные) зоны широкой полосы поглощения $\sim 5500 \text{ \AA}$; авторы^{38, 39} отмечают, что без большого резонансного усиления наблюдение линий КР было бы невозможно из-за быстрого распада и малости концентрации радикалов.

Линии РКР примесных центров — ионов O₃⁻, образующихся в хлоратах при γ -облучении, имеют мультиплетную структуру, причем спектры возбуждения у отдельных компонент мультиплетов различны. Полученные данные свидетельствовали об образовании четырех типов ионов, различающихся по ориентациям; они позволили оценить распределение по ориентациям, составить суждение о механизме радиолиза и установить образование на первом этапе ионов ClO₃²⁻, распад которых осуществляется несколькими путями⁴⁰. Таким же методом установлено образование при радиолизе метастабильных молекул O₂ с немного пониженней жесткостью связи^{38, 39}.

Изучение спектров возбуждения показало, что интенсивность линий C=C алканов и диенов определяется в основном длинноволновой полосой поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\sim 1800 \text{ \AA}$ и соответственно $\sim 2200 \text{ \AA}$ ^{240, 317}), причем изменения межатомных расстояний при переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ весьма существенны и в случае тетрахлорбутадиена соответствуют $\Delta_{\text{C-C}} = 0,08 \text{ \AA}$, $\Delta_{\text{C-C}} = -0,055 \text{ \AA}$ ¹⁰³.

Разделение контуров широких областей поглощения на зоны разных электронно-колебательных переходов по спектрам возбуждения РКР нередко оказывалось очень эффективным^{142, 366, 367}. Таким образом удавалось: обнаружить слабые компоненты, практически не различимые по кривым $\epsilon(v)$, например длинноволновый электронный переход у полиеновых соединений³⁶⁸⁻³⁷⁰; выявить в широком контуре полосы поглощения несколько электронных переходов там, где предполагался один²¹⁵.

³⁵⁵; определить частоту чисто электронного перехода $00 \rightarrow e0$ и других компонент ev ^{215, 340, 371, 372} (так, в полосе поглощения анион-радикалов тетрацианохинодиметана одна линия $C \equiv N$ дала семь максимумов $I(v)$, которые были отнесены к элементам колебательной структуры³⁶⁶); выделить области поглощения, относящиеся к очень сходным соединениям, одновременно присутствующим в сложном продукте (например, к разным гемопротеинам, к сопряженным системам неодинаковой длины в полимерах, к не вполне эквивалентным примесным центрам кристаллов) и далее охарактеризовать их строение; выявить трудно доступную для исследования структуру полосы проводимости у кристаллов^{24, 35, 85}; локализовать на спектре поглощения линии дипольно-запрещенных экситонных переходов²⁸⁵.

Таким образом, измерения спектров возбуждения способствуют более полной интерпретации спектров поглощения и тем самым расширению возможностей структурного анализа.

В ряде работ отмечается исключительно высокая чувствительность интенсивности вне и в области резонанса к условиям сопряжения. Некоторые молекулы (и ионы) почти не различаются по частотам ω и УФ-спектрам поглощения, но резко различаются по интенсивности линий РКР; примерами являются анионы и катионы тетрацена³⁷³ и также трифенилметана (см.⁵, стр. 300). При образовании комплексов со слабой связью частоты ω компонент почти не изменяются, в то время как I^* может возрастать на несколько порядков (комpleксы тетрацианоэтилена с ароматическими углеводородами³⁷⁴ и др.). Описано резкое усиление линий КР некоторых бесцветных соединений в условиях контакта с молекулами красителей⁹⁴ и с металлом^{375, 376}, которое, по-видимому, связано с нарушением локальности электронного возбуждения.

Мошальски и Шмид (см.⁵, стр. 46), используя возбуждение в видимой части спектра, показали, что линия валентного колебания двух несопряженных связей $C=C$ в норборнадиене имеет пониженную интенсивность в связи с взаимодействием π -связей через пространство; в других углеводородах по мере увеличения расстояния между двумя связями $C=C$ интенсивность линий приближается к норме. Признаки сопряжения отмечены в спектрах цианэтиленоксида³⁷⁷, у π -электронных систем, связанных мостиками $-NH-$ и $-S-$ ($Ph-C=C-S-C=C-Ph$ и т. п.³⁷⁸), и подробно исследованы для большого ряда молекул PhX . Полученные данные об интенсивности поляризованной линии бензольного кольца $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ использованы для определения угла поворота плоскости бензольного кольца при наличии стерических затруднений^{336, 379} и для изучения взаимосвязей с константами Хамметта и Тафта⁴²⁰. Вклады n , π -сопряжения в подобных системах по³⁸⁰ выражены довольно слабо и маскируются влиянием некоторых различий в формах колебания.

Определение частот линий РКР использовалось для решения очень широкого круга задач. Так, например, оно позволило: оценить степень переноса заряда и распределение его в некоторых донорно-акцепторных комплексах³⁸¹ и в ионах³⁸², разрешив спорные вопросы об их строении; определить жесткость связи F -центров с атомами решетки кристалла⁴³; установить значительную двоесвязность $C-N$ у катион-радикалов n -фенилендиамина³⁰; констатировать существенное перераспределение электронной плотности от фенильных групп к главной цепи у полифенилацетилена²⁵; получить новые данные о строении комплексов иода с амилозой, указывающие на наличие цепей из ~ 28 атомов иода, в которых можно выделить звенья из трех атомов³⁸³; установить, что примесные центры в природных слабо-желтых кристаллах флюо-

рита являются ионами O_3^- ³⁷; установить различия в валентных состояниях двух атомов Ru в комплексном соединении пиразина³⁵⁶ и т. д.

Недавно был исследован механизм превращений дифенилэтилена при адсорбции его на силикагеле; появление новых линий РКР на первой стадии приписано образованию карбониевого иона, который быстро превращается с дальнейшим видоизменением спектра в π -комплекс (см.⁵, стр. 298).

По данным^{384, 385}, удается разграничить и охарактеризовать азо-хиноидные и промежуточные формы кислотно-основных индикаторов — ароматических азосоединений и уточнить представления о механизме их превращений при изменениях рН при малых концентрациях, соответствующих условиям их практического применения. Согласно³⁸⁴, при подкислении щелочных растворов метилоранжа происходит протонирование азогруппы и индикатор переходит в кислотные формы, близкие к хиноидному типу; в то же время у аналогичных оксифенилазосоединений сохраняется азоформа. Образование комплексов метилоранжа с сывороточным альбумином видоизменяет показания индикатора; однако исследование спектра отвергает заключения о переходе азоформы $trans \rightarrow cis$ и о переносе протона от белка³⁸⁶.

Спектры РКР тропеолина О отражают три этапа изменения цветности и последовательного протонирования при понижении рН. В работе³⁸⁵ было определено положение равновесия в условиях одновременного присутствия нескольких форм (при общем числе 8) на всех стадиях изменения окраски и охарактеризовано состояние π -электронной системы в каждой из форм. По полученным данным, трехзарядные анионы (судя по спектру — близкие к азоструктуре, но со значительной делокализацией избыточной электронной плотности) переходят в дианионы, которые могут присутствовать в трех формах, в том числе в хиноидной, затем — вmonoанионы (хиноидная и азоформы) и, наконец, в нейтральные молекулы, по³⁸⁵ — цвиттер-ионной «гибридной» формы, близкой к хиноидной.

Появление интенсивной линии 160 cm^{-1} в спектре димерных катионов n -фенилендиамина при возбуждении в полосе поглощения с переносом заряда послужило основанием для отнесения этой линии к межмолекулярному колебанию в димере и для соответствующей оценки коэффициента упругости связи между компонентами димера ($0,82 \cdot 10^5\text{ дин}/\text{см}$)³⁸⁷.

Точное определение частот обертонаов использовано для определения энергии диссоциации ионов I_2^- в матрице ($20\text{ ккал}/\text{моль}$)¹⁷⁸, теплоты атомизации ионов O_3^- ($153\text{ ккал}/\text{моль}$), средства к электрону молекул озона ($42\text{ ккал}/\text{моль}$)⁴⁴ и т. д.¹³⁴.

Спектры РКР широко используются для изучения металлопорфиринов и, по словам Ямamoto и соавторов³⁸⁸, являются «высокоэффективным средством исследования гемопротеинов». Эксперименты показали, что при возбуждении РКР в полосе поглощения $\pi \rightarrow \pi_1^*$ ($\sim 5000\text{ \AA}$) особенно усиливаются линии ряда неполносимметричных колебаний с участием связей C—C и C—N макроцикла; при возбуждении в полосе Соре ($\sim 4000\text{ \AA}$) усиливаются преимущественно линии полносимметричных мод, в том числе — низкочастотных с участием связей с атомом металла²⁵⁵. Определенные характерные линии РКР с успехом использовались в качестве индикаторов спина и состояния окисления атома металла^{129, 360, 389}, нарушения копланарности металлопорфириновой системы¹³⁸ и изменения четвертичной структуры белка²⁰⁷. Положение этих линий в спектре связано с условиями сопряжения и жесткостью π -связей в макроцикле^{218, 390, 339}.

Приведем несколько примеров. Изучение частот линий-индикаторов привело авторов³⁹¹ к заключению, что имеются два типа низкоспиновых ферро-гемопротеинов, различающихся типом связи с шестым (аксиальным) лигандром: с координацией неподеленной пары электронов атома лиганда с незаполненной орбиталью d_{z^2} атома Fe (цитохромы) и с взаимодействием $d_{\pi}(\text{Fe})-\pi^*(\text{Lig})$ (оксигемоглобин, миоглобин, нитрозогемоглобин). Линия-индикатор взаимодействия с лигандами указывает на поэтапную замену шестого лиганда в гемовых группах ферроцитохрома c_3 при повышении pH³⁹². У некоторых высокоспиновых ферри-гемопротеинов (хлорпероксидазы) частоты линий-индикаторов понижены, что свидетельствует о смещении электронной плотности от аксиальных лигандов к порфириновой системе с заселением антисвязывающей π^* -орбитали и соответствующим понижением жесткости π -связей³⁹³. Индикаторы нарушения копланарности (отражающие условия сопряжения в системе металл — порфирин²¹⁸), по²⁰⁶, указывают на выход атома Fe из плоскости четырех атомов азота у окисленных гидропероксидаз на $\sim 0,5 \text{ \AA}$; индикаторы спинового состояния отвергают заключения о равновесии между состояниями со спином $5/2$ и $3/2$.

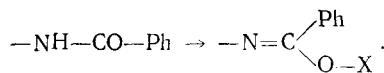
Наличие характерной интенсивной линии 1373 см^{-1} подтверждает, что протогемин включает ионы Fe^{3+} ; линия $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ характерна для высокоспинового состояния Fe и неплоского строения хромофора, но у комплекса с имидазолом она лежит выше и указывает на низкоспиновое состояние и плоское строение при том же состоянии окисления Fe³⁹⁴.

Исследование аномальных форм гемоглобина³⁹⁴ показало, что положение атома Fe относительно плоскости гемовой группы в α -цепях не изменяется при восстановлении Fe в β -цепях и, таким образом, сохраняется четвертичная T -структура.

В⁵³ отмечается возможность регистрировать изменения, происходящие в РКР гемоглобина при изменении парциального давления кислорода. Предполагается, что РКР может быть положено в основу аппаратуры для клинических исследований крови (см.⁵, стр. 212).

Исследование спектров РКР оксигемеритрина — переносчика кислорода негемового типа — позволило исключить из пяти предлагавшихся вариантов структуры с эквивалентными атомами кислорода; у азидометгемеритрина все три атома азота находятся в неэквивалентных положениях³⁹⁵. В литературе рассматривалось восемь моделей оксигемоцианина — переносчика кислорода из гемолимфы моллюсков. Частоты линий РКР соответствуют неплоской структуре, в которой связанный кислород находится в форме пероксидного иона, а атомы меди — в двухвалентных состояниях^{396—398}.

Карей и Шнейдер³⁹⁹ отмечают, что спектроскопия РКР является весьма полезным инструментом для изучения механизма ферментативных каталитических реакций и может дать богатую информацию о видоизменениях отдельных атомных групп при образовании промежуточных продуктов взаимодействия ферментов с окрашенными субстратами; между тем деформация субстрата — один из факторов, ответственных за увеличение скорости реакции. По данным авторов, промежуточный продукт, образующийся при реакции папаина со сложным эфиром, содержащим α -бензамидную группу, резко отличается по РКР от исходного и конечного продуктов^{400, 401}; спектр свидетельствует об изменениях в ацетильной группе и о перестройке бензамидной группы субстрата



В ряде работ получены новые данные о строении комплексов ферментов с ингибиторами^{402–404}. Так, например, было показано, что сульфонамидная группа у некоторых производных сульфонамидаобензола в комплексах с карбоангидразой В находится в ионизированной форме, а у азобензольной группы существенно нарушена копланарность.

Спектроскопия РКР применялась для определения типов и локализации модификации ферментов. Установлено, что при реакции карбоксипептидазы с арсаниловой кислотой модифицируется группа тирозина-248; при реакции карбоангидразы с диазобензольсульфонамидом происходит диазотирование у гистидинового остатка (см.⁵, стр. 206).

Карей и сотр.⁴⁰⁶ изучали пути применения спектроскопии РКР в иммунохимии, в частности, для определения активных центров антител и строения комплексов с гаптенами. Спектр РКР таких комплексов отражает возмущения, вызванные взаимодействием с белком, в том числе изменения состояния ионизации и конформации отдельных фрагментов. Авторы исследовали линии связанных окрашенных гаптенов — динитрофенилазонафталиндисульфоновых кислот, охарактеризовали изменения конформации и установили понижение двоесвязности связи N—O в обеих нитрогруппах за счет влияния специфичного распределения зарядов в определенном фрагменте антитела. Исследования позволили установить изменения конформации, благоприятствующие контакту с активными центрами антител, выделенных из опухолей мышей.

Резонансное рассеяние использовалось для обнаружения следов ($\geq 0,0001\%$) полиеновых соединений в термически деструктированных образцах поливинилхлорида. При возбуждении спектра разными частотами возбуждались системы с разным числом звеньев. Таким образом было установлено возрастание средней длины цепи сопряженных связей C=C при увеличении температуры и длительности термической обработки полимера³⁵⁷.

Спектры панцирей живых раков показали присутствие астаксантина, связанного с протеином⁴⁰⁵. Четкие линии каротиноидов обнаружены в спектре РКР седалищного нерва лягушки⁴⁰⁷. В⁴⁰⁸ установлено наличие β-каротина, связанного в мембранных эритроцитах (преимущественно в зонах, бедных холестерином), и определено его содержание — $7 \cdot 10^{-4}\%$ от веса липидов; повышение интенсивности характерных линий при воздействии на мембранные трипсина и лизолецитина расценивается как признак модификации молекул каротина за счет понижения внутреннего напряжения в окружающих зонах; резкие изменения интенсивности при повышении температуры выше 17° С указывают на изменения конформации (см.⁵, стр. 178).

По словам Льюиса, резонансная спектроскопия исключительно эффективна при изучении зрительных процессов. С помощью РКР Льюис исследовал превращения родопсина при разных степенях темновой адаптации функционирующего глаза^{54, 414}. В^{418, 409} получены новые данные о строении промежуточных продуктов очень быстрых многоступенчатых превращений бактериородопсина — фотосинтетической системы, которая обеспечивает перенос протонов через клеточные мембранные галофильных бактерий. Другие примеры из области биохимии см.^{401, 410–420}.

Спектроскопия РКР с успехом применялась для изучения механизма и кинетики электрохимических процессов. Авторы работы⁶² отмечают преимущества метода по сравнению с ИК-спектроскопией (большую чувствительность, возможность использования водных растворов и металлических электродов), с УФ-спектроскопией (большую информативность) и с ЭПР (возможность исследования ионов, нейтральных моле-

кул и ион-радикалов); метод пригоден для исследования органического, неорганического и металлоорганического электросинтеза⁶³.

Изучаются пути применения РКР для зондирования атмосферы и определения загрязнений воздушной среды на высотах до 1—10 км (КР-радары), для определения с летящего самолета присутствия некоторых окрашенных компонент в воздухе над поверхностью моря для оценки его биопродуктивности^{421—423} и др. Не исключается возможность привлечения РКР при изучении атмосферы других планет.

За последние годы был внесен большой вклад в развитие спектроскопии резонансного рассеяния света молекулами и кристаллами. Усовершенствование техники эксперимента и теории, исследование корреляций между спектрами и строением молекул и их физико-химическими свойствами значительно расширили основу для многообразных применений РКР. По мнению авторов ряда работ, «спектроскопия РКР стала мощным методом изучения» строения молекул³⁵², элементарных возбуждений кристаллической решетки^{35, 424}, биохимических процессов³⁴⁶, электронно-возбужденных состояний молекул⁴²⁵, электронно-колебательного взаимодействия⁴²⁶, полимеров и олигомеров с сопряженными связями²⁵, гемопротеинов³⁸⁸, «эффективным инструментом анализа»^{337, 331}. Метод сочетает высокую чувствительность, характерную для УФ-спектроскопии, с большим разрешением, свойственным радио- и ИК-спектроскопии^{28, 63}; по информативности он может, в принципе, превзойти ИК- и УФ-спектры вместе взятые. Несмотря на ряд ограничений метода, с его помощью было получено много новых полезных данных в области химии, физики и спектрохимии. Привлечение более совершенной техники (в том числе — для измерения спектров возбуждения линий РКР и изучения явления во временной развертке^{9, 117, 427, 428}) создает перспективы для развития новых продуктивных направлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Успехи химии, 40, 694 (1971).
2. W. E. Grossman, Analyt. Chem., 48, 261R (1976).
3. Д. Л. Кёниг, Успехи химии, 44, 1475 (1975).
4. Advances in Raman Spectroscopy, ed. J. Mathieu, Heyden, London, 1973.
5. Proc. V Internat. Conf. on Raman Spectroscopy, 1976, Freiburg, ed. E. Schmid, H. Schulz Verlag, Freiburg, 1976.
6. М. М. Сущинский, Спектры РКР молекул и кристаллов, «Наука», М., 1969.
7. Raman Spectroscopy, v. 1, ed. H. Szymanski, Plenum Press, N. Y., 1967.
8. Спектроскопия РКР света, материалы II Всесоюзной конференции, Изд. АН СССР, М., 1978.
9. П. П. Шорыгин, Успехи физ. наук, 103, 293 (1973).
10. П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 576 (1948).
11. П. П. Шорыгин, ДАН СССР, 87, 201 (1952).
12. P. Schorygin, L. Kuzina, Microchim. Acta, 1955, 630.
13. M. Berjot, M. Jacon, L. Bernard, Compt. rend., B 274, 1274 (1972).
14. M. Berjot, Thèse, Université de Reims, 1973.
15. D. G. Fouche, R. K. Chang, Phys. Rev. Letters, 29, 536 (1972).
16. W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 52, 399 (1970).
17. R. J. Kabliska, S. A. Sotin, Solid State Commun., 10, 231 (1972).
18. C. Razzetti, M. P. Fontana, Phys. Status Solidi, b, 70, 173 (1975).
19. B. A. Weinstein, M. Cardona, Phys. Rev., B/7, 2545; 8, 2795 (1973).
20. P. Y. Yu et al. Solid State Commun., 19, 1087 (1976); 25, 209 (1978).
21. T. C. Chiang, J. Camassel et al., Nuovo Cimento, 38 B, 301 (1977).
22. S. Onari, M. Cardona, Phys. Rev., B 14, 3520 (1976).
23. S. Buchner, L. Y. Ching, Там же, 14, 4459 (1976).
24. R. Trommer, M. Cardona, Solid State Commun., 21, 153 (1977).
25. D. Bloor, Chem. Phys. Letters, 43, 270 (1976); 56, 244 (1978).
26. D. Bloor, W. Hersel, D. Batchelder, Там же, 45, 411 (1977).
27. P. Dawson, Spectrochim. Acta, 28A, 2305 (1972).
28. T. Takenaka, Chem. Phys. Letters, 55, 515 (1978).

29. T. Nagasao, H. Yamada, J. Raman Spectr., 3, 153 (1975).
30. E. Mayer, R. B. Girling, R. E. Hester, Chem. Commun., 1973, 192.
31. И. В. Александров, Я. С. Бобович и др., Оптика и спектр., 35, 264 (1973).
32. И. В. Александров, Я. С. Бобович и др., Там же, 38, 685 (1975).
33. P. Pagsberg, R. Wilbrandt et al., Chem. Phys. Letters, 39, 538 (1976).
34. Я. С. Бобович, М. Я. Центр, Ж. прикл. спектр., 26, 1073 (1977).
35. Н. Н. Мельник, Е. А. Виноградов, Физ. тв. тела, 18, 3259 (1976).
36. J. M. Grzybowski, P. J. Miller et al. J. Opt. Soc. Amer., 62, 1420 (1972).
37. H. Bill, W. von der Osten, Phys. Status Solidi, b, 75, 613 (1976).
38. J. B. Bates, H. D. Stidham, Chem. Phys. Letters, 26, 75 (1974); 37, 20, 25 (1976).
39. H. Engstrom, J. Chem. Phys., 68, 2806 (1978).
40. J. B. Bates, J. C. Pigg, J. Chem. Phys., 62, 4227 (1975).
41. P. Trotter, P. White, Appl. Spectr., 32, 323 (1978).
42. T. P. Martin, Phys. Rev., B 11, 875 (1975).
43. J. P. Buisson, M. Ghomi, L. Taurel, Solid State Communs., 18, 513 (1976).
44. L. Andrews, R. C. Spiker, J. Chem. Phys., 59, 1863 (1973).
45. L. Andrews, Appl. Spectroscopy Reviews, 11, 125 (1976).
46. D. E. Tevault, L. Andrews, Spectrochim. Acta, 30A, 969 (1974).
47. W. F. Howard, L. Andrews, Inorg. Chem., 14, 767, 1726 (1975).
48. B. S. Ault, L. Andrews, J. Molec. Spectr., 65, 437 (1977).
49. W. Holzer, S. Racine, J. Cipriani, см.⁴, стр. 393.
50. M. Lutz, J. Breton, Biochem. Biophys. Res. Communs., 53, 413 (1973).
51. D. Gill, R. G. Kilponen, L. Rimai, Nature (London), 227, 743 (1970).
52. L. Rimai, M. E. Heyde, D. Gill, J. Am. Chem. Soc., 95, 4493 (1973).
53. H. Brunner, H. Sussner, Biochem. Biophys. Acta, 310, 20 (1973).
54. A. Lewis, Spex Speaker, 21, № 2, 1 (1976).
55. H. J. Bernstein, см.⁴, стр. 305.
56. R. Mendelsohn, Nature (London), 243, 22 (1973).
57. G. J. Thomas, Appl. Spectr., 30, 483 (1976).
58. J. B. Renucci, W. Richter et al. Phys. Status Solidi, b 60, 299 (1973).
59. P.-A. Chen, C. Ting, Phys. Letters, A41, 339 (1972).
60. H. J. Sloane, R. B. Cook, Appl. Spectr., 26, 589 (1972).
61. L. Margulies, Chem. Phys., 19, 253 (1977).
62. D. L. Jeanmaire, M. R. Suchanski, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc., 97, 1699 (1975).
63. D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem., 66, 235 (1975).
64. D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc., 98, 4029 (1976).
65. M. Fujihira, T. Osa, Там же, 98, 7850 (1976).
66. S. J. Sparks, Phys. Rev. Letters, 33, 262 (1974).
67. L. S. Ditman, R. W. Gammon, Opt. Communs., 13, 154 (1975).
68. P. Baierl, J. Hochenbleicher, W. Kiefer, Appl. Spectr., 29, 356 (1975).
69. G. R. Bird, M. J. Marsden, J. Molec. Spectr., 50, 403 (1974).
70. Y. Funato, T. Kamisuki et al., J. Raman Spectr., 4, 415 (1976).
71. P. Eisenberger, P. M. Platzman et al., Phys. Rev., B 13, 2377 (1976).
72. P. Eisenberger, P. M. Platzman et al., Phys. Rev. Letters, 36, 623 (1976).
73. R. L. Hollis, J. F. Ryan, J. F. Scott, Там же, 34, 209 (1975).
74. N. M. Amer, T. Chiang, Y. R. Shen, Там же, 34, 1454 (1975).
75. T. P. Martin, R. Merlin et al., Solid State Communs., 22, 565 (1977).
76. А. А. Ключихин, А. Г. Плюхин, Письма в ЖЭТФ, 21, 267 (1975).
77. J. F. Scott, T. C. Damen, V. Silfvest, Opt. Communs., 1, 397 (1970).
78. A. Compaan, H. Z. Cummins, Phys. Rev. Letters, 31, 41 (1973).
79. P. Y. Yu, Y. R. Shen, Y. Petroff, Solid State Communs., 12, 973 (1973).
80. P. Y. Yu, Y. R. Shen, Phys. Rev. B 17, 4017 (1978).
81. Y. Petroff, P. Y. Yu, Y. R. Shen, Phys. Status Solidi, b 61, 419 (1974).
82. S. A. Safran, G. Dresselhaus et al., Physica, 89B, 229 (1977).
83. S. Sugai, J. Phys. Soc. Japan, 43, 592 (1977).
84. Я. С. Бобович, А. В. Боргкевич, Квант. электроника, 4, 485 (1977).
85. J. Herrmann, Fortschr. der Physik, 25, 167 (1977).
86. H. Weigmann, M. Pfeiffer et al., Opt. Communs., 12, 231 (1974).
87. J. Herrmann, B. Wilhelm, Там же, 19, 420 (1976).
88. J. Nestor, T. G. Spiro, G. Klauminzer, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 73, 3329 (1976).
89. А. Ляу, В. Вернике и др., Квант. электроника, 3, 739 (1976); 4, 2561 (1977).
90. W. Werncke, A. Lau et al., Opt. Communs., 16, 128 (1976).
91. B. Attal, O. O. Schnepp, J. Taran, Там же, 24, 77 (1978).
92. L. A. Carreira, T. C. Maguire, T. B. Malloy, J. Chem. Phys., 66, 2621 (1977).
93. B. Hudson, W. Hetherington et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 73, 3798 (1976).
94. Н. И. Коротеев, Квант. электроника, 3, 755 (1976).
95. H. Fast, R. Poeckert, J. R. Auman, Astrophys. Journal, 187, 403 (1974).
96. M. J. Price, Rev. Geophys. and Space Phys., 15, 227 (1977).

97. W. D. Cochran, L. M. Trafton, *Astrophys.*, **J.**, *219*, part I, 756 (1978).
98. I. Nishimura, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *Nature (London)*, *260*, 173 (1976); *Chem. Letters*, *1977*, 907.
99. M. Pezolet, T. Yu, W. L. Peticolas, *J. Raman Spectr.*, *3*, 55 (1975).
100. A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *Science*, *188*, 359 (1975).
101. J. Harada, Y. Sugawara et al., *J. Raman Spectr.*, *4*, 91 (1975).
102. Y. Sugawara, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Letters*, *52*, 323 (1977).
103. E. Suzuki, H. Hamaguchi et al., *J. Raman Spectr.*, *5*, 119 (1976).
104. L. Ziegler, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, *67*, 2753 (1977).
105. П. П. Шорыгин, *Вестник АН СССР*, *1975*, № 11, 30.
106. Р. Р. Shorygin, V. A. Morozov, см.⁵, стр. 247.
107. B. B. Johnson, W. L. Peticolas, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, *27*, 465 (1976).
108. J. Behringer, *Molec. Spectroscopy*, *2*, 100 (1974); *3*, 163 (1975).
109. E. Burstein, A. Pinczuk, in *The Physics of Optoelectronic Materials*, ed. W. Albers, Plenum Publ. Co., N. Y. 1971, p. 33.
110. П. П. Шорыгин, Л. Н. Овандер, в сб. *Современные проблемы спектроскопии КР*, «Наука», М., 1978.
111. W. Kiefer, *Appl. Spectr.*, *28*, 115 (1974).
112. N. T. Yu, *Crit. Rev. Biochemistry*, *4*, 229 (1977).
113. A. Warshel, *Annual Rev. Biophys. Bioeng.*, *6*, 273 (1977).
114. P. Robrish, H. Rosen, O. Chamberlain, *Phys. Letters*, *51A*, 434 (1975).
115. I. Savatinova, M. Stefanova, *Spectr. Letters*, *8*, 993 (1975).
116. А. А. Клохин, А. Г. Плюхин и др., *Физ. тв. тела*, *18*, 1909 (1975).
117. D. L. Rousseau, P. F. Williams, *J. Chem. Phys.*, *64*, 3519 (1976).
118. A. Champion, J. Terner, *Nature (London)*, *265*, 659 (1977).
119. J. S. Ard, H. Susi, *Applied Spectr.*, *32*, 321 (1978).
120. Ю. К. Делимарский, В. Д. Присяжный и др., *Укр. хим. ж.*, *39*, 134 (1973).
121. D. F. Shriner, J. B. Dunn, *Appl. Spectr.*, *28*, 319 (1974).
122. К. Х. Рэдэль, Д. Шленкх, Г. Р. Весслер, *Опт. и спектр.*, *38*, 1125 (1975).
123. J. A. Koningsstein, B. F. Gächter, *J. Opt. Soc. Amer.*, *63*, 892 (1973).
124. W. H. Woodruff, T. G. Spiro, *Appl. Spectr.*, *28*, 576 (1974).
125. W. H. Woodruff, T. G. Spiro, Там же, *28*, 74 (1974).
126. R. H. Callender, A. Doukas et al., *Biochemistry*, *15*, 1621 (1976).
127. R. Mathies, A. R. Oseroff, L. Stryer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, *73*, 1 (1976).
128. S. Salama, T. G. Spiro, *J. Raman Spectr.*, *6*, 57 (1977).
129. G. Rakshit, T. G. Spiro, *Biochemistry*, *13*, 5317 (1974).
130. J. M. Freedman, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Letters*, *33*, 225 (1975).
131. D. L. Gerrard, W. F. Maddams, *Appl. Spectr.*, *30*, 554 (1976).
132. C. A. Arguello, G. F. Mendes, R. C. Leite, *Appl. Optics*, *13*, 1731 (1974).
133. J. Funfschillin, D. F. Williams, *Appl. Spectr.*, *30*, 443 (1976).
134. F. L. Galeener, *Chem. Phys. Letters*, *48*, 7 (1977).
135. S. Burgess, I. W. Shepherd, *J. of Physics, E* *10*, 617 (1977).
136. T. Hirschfeld, *Appl. Spectr.*, *31*, 328 (1977).
137. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *ДАН СССР*, *121*, 70 (1958).
138. П. П. Шорыгин, Т. М. Иванова, *Опт. и спектр.*, *15*, 176 (1963); *25*, 200 (1968).
139. C. A. Sawicki, D. B. Fitchen, *J. Chem. Phys.*, *65*, 4497 (1976).
140. F. K. Chi, L. Andrews, *J. Molec. Spectr.*, *52*, 82 (1974).
141. M. J. Marsden, G. R. Bird, *J. Chem. Phys.*, *59*, 2766 (1973).
142. J. M. Grzybowski, L. Andrews, *J. Raman Spectr.*, *4*, 99 (1975).
143. C. A. Wight, B. S. Ault, L. Andrews, *Inorg. Chem.*, *15*, 2147 (1976).
144. П. П. Шорыгин, Ж. физ. химии, *21*, 1125 (1947).
145. P. Schorygin, L. Kruschinski, *Z. Physik*, *150*, 332 (1958).
146. П. П. Шорыгин, *Изв. АН СССР*, сер. физ., *17*, 581 (1953).
147. C. Grundherr, M. Stockburger, *Chem. Phys. Letters*, *22*, 253 (1973).
148. A. Ranade, M. Stockburger, Там же, *22*, 257 (1973).
149. J. M. Friedman, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys.*, *6*, 145 (1974).
150. P. A. Hackett, R. A. Back, S. Koda, *J. Chem. Phys.*, *65*, 5103 (1976).
151. R. Mendelsohn, S. Sunder, H. Bernstein, *J. Raman Spectr.*, *3*, 303 (1975).
152. D. Gill, R. G. Kilponen, L. Rimai, *Chem. Phys. Letters*, *8*, 634 (1971).
153. И. В. Александров, Н. М. Беляевская и др., *Ж. эксп. теор. физики*, *68*, 1274 (1975).
154. E. Mayer, D. J. Gardiner, R. E. Hester, *Molec. Phys.*, *26*, 783 (1973).
155. F. P. Chen, D. M. Hanson, *J. Raman Spectr.*, *5*, 295 (1976).
156. R. J. Clark, M. L. Franks, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, *1976*, 1825; *1977*, 198.
157. Y. M. Bosworth, R. J. Clark, P. C. Turtle, Там же, *1975*, 2027.
158. П. П. Шорыгин, *Успехи химии*, *19*, 419 (1950).
159. W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Molec. Phys.*, *23*, 835 (1972).
160. Y. M. Bosworth, R. J. Clark, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, *1974*, 1749; *1975*, 381.
161. D. Van Labeke, M. Jacon et al., *J. Raman Spectr.*, *2*, 219 (1974).

162. *M. Jacon*, ⁴, стр. 325.
163. *M. Mingardi, W. Siebrand*, Chem. Phys. Letters, *23*, 1 (1973); *24*, 492 (1974); *31*, 208 (1975).
164. *J. F. Scott*, Phys. Rev., *B 2*, 1209 (1970).
165. *R. H. Callender, S. S. Sussman et al.*, Там же, *B 7*, 3788 (1973).
166. *R. J. Clark, M. C. Franks*, Chem. Commun., *1974*, 316.
167. *W. Kiefer, H. J. Bernstein*, J. Raman Spectr., *1*, 417 (1973).
168. *T. P. Martin, S. Onari*, Phys. Rev., *B 15*, 1093 (1977).
169. *R. J. Clark, P. D. Mitchell*, J. Raman Spectr., *2*, 399 (1974).
170. *R. A. Teichman, M. Epting, E. R. Nixon*, J. Chem. Phys., *68*, 336 (1978).
171. *R. J. Clark, M. L. Franks, W. R. Trumble*, Chem. Phys. Letters, *34*, 69 (1975); *41*, 287 (1976).
172. *H. Hamaguchi, I. Harada, T. Shimanouchi*, Chem. Letters, *1973*, 1049.
173. *P. Bauerl, W. Kiefer*, J. Raman Spectr., *3*, 353 (1975).
174. *H. Chang, D. Hwang*, J. Chem. Phys., *67*, 3624, 4777 (1977).
175. *H. H. Eysel, H. J. Bernstein*, J. Raman Spectr., *6*, 140 (1977).
176. *R. J. Clark, P. D. Mitchell*, J. Amer. Chem. Soc., *95*, 8300 (1973).
177. *H. Hamaguchi, I. Harada, T. Shimanouchi*, J. Raman Spectr., *2*, 517 (1974).
178. *W. F. Howard, L. Andrews*, J. Amer. Chem. Soc., *95*, 2056 (1973); *97*, 2956 (1975).
179. *П. П. Шорыгин, Л. Л. Крушинский*, Опт. и спектр., *17*, 551 (1964).
180. *M. A. Tenan, L. C. Miranda*, J. Physics, *C 10*, L389 (1977).
181. *M. Berjot, M. Jacon, L. Bernard*, Canad. J. Spectr., *17*, 60 (1972).
182. *Л. А. Ребане, Т. Ю. Халдре*, Письма в ЖЭТФ, *26*, 674 (1977).
183. *E. König-Ahlborn, A. Müller*, Spectrochim. Acta, *33A*, 273 (1977).
184. *R. J. Clark, M. L. Franks et al.*, J. Amer. Chem. Soc., *97*, 2691 (1975); *98*, 2763 (1976); *100*, 3088 (1978).
185. *R. J. Clark, P. C. Turtle*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, *72*, 1885 (1976).
186. *M. Ito, I. Suzuka*, Chem. Phys. Letters, *31*, 467 (1975).
187. *T. Strekas, A. Packer, T. Spiro*, J. Raman Spectr., *1*, 197, 387 (1973).
188. *L. D. Spaulding, C. C. Chang et al.*, J. Amer. Chem. Soc., *97*, 2517 (1975).
189. *T. G. Spiro, T. C. Strekas*, Там же, *96*, 338 (1974).
190. *A. L. Verma, M. Asselin et al.*, J. Raman Spectr., *4*, 295 (1976).
191. *T. C. Strekas, T. G. Spiro*, Biochim. Biophys. Acta, *263*, 830; *278*, 188 (1972).
192. *I. Suzuka, N. Mikami et al.*, J. Chem. Phys., *57*, 4500 (1972).
193. *C. Chottard, J. Bolard*, Chem. Phys. Letters, *33*, 309 (1975).
194. *M. Iijima, Y. Udagawa, K. Kaya*, Chem. Phys., *9*, 229 (1975).
195. *R. H. Mann, I. J. Hyams, E. R. Lippincott*, J. Chem. Phys., *48*, 4929 (1968).
196. *S. F. Kettle, I. Paul, P. J. Stamper*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., *1972*, 2413.
197. *S. F. Kettle, I. Paul, P. J. Stamper*, Inorg. Chim. Acta, *7*, 11 (1973).
198. *Л. А. Гладков, А. Т. Градюшко и др.*, Ж. прикл. спектр., *28*, 766 (1978).
199. *M. Tasumi*, Chem. Letters, *1*, 75 (1972).
200. *N. Ohta, M. Ito*, Chem. Phys., *20*, 71; *24*, 175 (1977).
201. *A. L. Verma, H. J. Bernstein*, J. Chem. Phys., *61*, 2560 (1974).
202. *A. L. Verma, R. Mendelsohn et al.*, Там же, *61*, 383 (1974).
203. *S. Sunder, H. J. Bernstein*, Canad. J. Chem., *52*, 2851 (1974).
204. *H. Hamaguchi, T. Shimanouchi*, Chem. Phys. Letters, *38*, 370 (1976).
205. *H. Hamaguchi, I. Harada et al.*, Там же, *32*, 103 (1975).
206. *R. H. Felton, A. Y. Romans et al.*, Biochim. Biophys. Acta, *434*, 82 (1976).
207. *A. Szabo, L. Barron*, J. Amer. Chem. Soc., *97*, 660 (1975).
208. *Л. А. Конингстейн*, Опт. и спектр., *35*, 260 (1973).
209. *O. S. Mortensen*, Chem. Phys. Letters, *43*, 576 (1976).
210. *M. Z. Zgierski*, J. Raman Spectr., *5*, 181 (1976).
211. *A. Warschel*, Chem. Phys. Letters, *43*, 273 (1976).
212. *S. Sunder, R. Mendelsohn, H. J. Bernstein*, J. Chem. Phys., *63*, 573 (1975).
213. *R. Mendelsohn, S. Sunder et al.*, Там же, *62*, 37 (1975).
214. *H. M. Ксенофонтова, А. Т. Градюшко и др.*, Ж. прикл. спектр., *25*, 841 (1976).
215. *R. Plus, M. Lutz*, Spectr. Letters, *7*, 73, 133 (1974); *8*, 119 (1975).
216. *D. W. Collins, P. M. Champion, D. B. Fitchen*, Chem. Phys. Letters, *40*, 416 (1976).
217. *T. Kitagawa, M. Abe, Y. Kyogoku et al.*, Там же, *48*, 55 (1977).
218. *T. Kitagawa, H. Ogoshi, E. Watanabe*, J. Phys. Chem., *79*, 2629 (1975).
219. *M. T. Bourgeois, M. Jacon et al.*, J. Raman Spectr., *6*, 146 (1977).
220. *M. Pawlikowski, M. Zgierski*, Chem. Phys. Letters, *48*, 201 (1977).
221. *S. Matsuzaki, S. Maeda*, Chem. Letters, *1975*, 445.
222. *H. K. Hong*, J. Chem. Phys., *67*, 801, 813 (1977); *68*, 1253 (1978).
223. *L. Nafte, P. Stein, W. Petricolas*, Chem. Phys. Letters, *12*, 131 (1971).
224. *J. Behringer*, J. Raman Spectr., *4*, 141 (1971).
225. *F. Adar*, J. Phys. Chem., *82*, 230 (1978).
226. *H. Hong*, Chem. Phys., *9*, 1 (1975).
227. *P. Y. Yu, J. E. Smith*, Phys. Rev. Letters, *37*, 622 (1976).

228. H. D. Bist, J. C. Brand, R. V. Vasudev, *J. Molec. Spectr.*, **66**, 399 (1977).
 229. H. Hong, C. W. Jacobsen, *Chem. Phys. Letters*, **47**, 457 (1977).
 230. H. Hong, C. W. Jacobsen, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1170 (1978).
 231. E. Courtens, A. Szoke, *Phys. Rev.*, **A 15**, 1588 (1977).
 232. M. Jacon, D. Van Labeke, *Molec. Phys.*, **29**, 1241 (1975).
 233. S. E. Schwartz, *Phys. Rev.*, **A 11**, 1121 (1975).
 234. R. M. Hochstrasser, F. A. Novak, *Chem. Phys. Letters*, **48**, 1 (1977); **53**, 3 (1978).
 235. Y. R. Shen, *Phys. Rev.*, **B9**, 622 (1974).
 236. Э. Н. Мясников, Г. В. Фомин, Изв. ВУЗов, физика, 1973, № 1, 100.
 237. J. Friedman, D. Rousseau, *Chem. Phys. Letters*, **55**, 488 (1978).
 238. P. P. Shorygin, *Pure Appl. Chem.*, **4**, 87 (1962).
 239. П. П. Шорыгин, Ж. физ. химии, **25**, 341 (1951).
 240. П. П. Шорыгин, Л. З. Оситянская, ДАН СССР, **98**, 51 (1954).
 241. R. S. Chao, E. R. Lippincott, *Appl. Spectr.*, **30**, 270 (1976).
 242. R. S. Chao, R. K. Khanna, E. R. Lippincott, *J. Raman Spectr.*, **3**, 121 (1975).
 243. R. J. Clark, C. J. Willis, *Inorg. Chem.*, **10**, 1118 (1971).
 244. R. J. Clark, P. D. Mitchell, Там же, **11**, 1439 (1972).
 245. Y. M. Bosworth, R. J. Clark, *Inorg. Chem.*, **14**, 170 (1975).
 246. V. Peruzzo, R. E. Hester, *J. Raman Spectr.*, **5**, 115 (1976).
 247. R. J. Clark, B. Hunter, P. Mitchell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans II*, **68**, 476 (1972).
 248. P. A. Bulliner, C. Quicksall, T. Spiro, *Inorg. Chem.*, **10**, 13 (1971).
 249. H. Schulze, A. Müller, см. ⁴, стр. 546.
 250. A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1476 (1961).
 251. J. M. Schulman, R. Detrano, *Phys. Rev.*, **A 10**, 1192 (1974).
 252. J. Tang, A. C. Albrecht, in *Raman Spectroscopy*, v. 2 ed. H. Szymanski, Plenum Press, N. Y., 1970.
 253. M. Z. Zgierski, *Chem. Phys.*, **24**, 143 (1977).
 254. J. A. Shelnutt, L. Cheung, R. Chang, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3387 (1977).
 255. Y. Nishimura, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *J. Molec. Spectr.*, **68**, 335 (1977).
 256. N. Ohta, M. Ito, *J. Molec. Spectr.*, **59**, 396 (1976).
 257. Y. Mochizuki, K. Kaya, M. Ito, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4163 (1976).
 258. K. Kamogawa, M. Ito, *J. Molec. Spectr.*, **60**, 277 (1976).
 259. S. Koinata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3636 (1973).
 260. A. Warshel, P. Dauber, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5477 (1977).
 261. T. Kamisuki, S. Maeda, H. Kobayashi, *J. Raman Spectr.*, **5**, 135 (1976).
 262. H. Klemsdal, J. Quant. Spectr. and Radiative Transf., **13**, 517 (1973).
 263. R. S. Chao, R. K. Khanna, *Spectrochim. Acta*, **33A**, 53 (1977).
 264. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.*, **19**, 562 (1965).
 265. В. А. Морозов, Там же, **42**, 483 (1977).
 266. J. A. Koningstein, B. G. Jacubinek, *J. Raman Spectr.*, **2**, 317 (1974).
 267. J. Friedman, R. Hochstrasser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 4043 (1976).
 268. R. Liang, O. Schnepp, A. Warshel, *Chem. Phys. Letters*, **44**, 394 (1976).
 269. E. D. Trifonov, A. S. Troshin, *Физика примесных центров в кристаллах*, Таллин, 1972, стр. 565.
 270. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и Раман-эффект, Харьков, 1935.
 271. J. M. Ralston, R. L. Wadsack, R. K. Chang, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 814 (1970).
 272. T. C. Damen, J. F. Scott, *Solid State Communs*, **9**, 383 (1971).
 273. P. Stein, V. Miskowski et al., *J. Chem. Phys.*, **64**, 2159 (1976).
 274. G. M. Korenowski, L. D. Ziegler et al., *J. Chem. Phys.*, **68**, 1248 (1978).
 275. R. J. Clark, P. D. Mitchell, *J. Molec. Spectr.*, **51**, 458 (1974).
 276. K. Michaelian, K. Rieckhoff, E. Voight, *Chem. Phys. Letters*, **30**, 480 (1975); **45**, 250 (1977).
 277. K. Kumar, P. R. Carey, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3697 (1975).
 278. Л. Л. Крушинский, П. П. Шорыгин, *Опт. и спектр.*, **11**, 24, 151 (1961).
 279. M. Mingardi, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1074 (1975).
 280. D. Van Labeke, M. Jacon, *Chem. Phys. Letters*, **34**, 160 (1975).
 281. A. J. Sadley, *Spectrochim. Acta*, **26A**, 421 (1970).
 282. C. Ting, Там же, **24A**, 1177 (1968).
 283. W. L. Petricolas, L. Nafie et al., *J. Chem. Phys.*, **52**, 1576 (1970).
 284. R. M. Champion, D. W. Collins et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 7114 (1976).
 285. M. A. Washington, A. Z. Genack et al., *Phys. Rev.*, **B15**, 2145 (1977).
 286. P. Y. Yu, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Letters*, **29**, 468 (1972).
 287. P. Y. Yu, Y. R. Shen, *Solid State Communs*, **15**, 161 (1974).
 288. V. V. Hizhnyakov, I. Tehver, *Opt. Communs*, **22**, 49 (1977).
 289. P. F. Williams, A. Fernandez, D. L. Rousseau, *Chem. Phys. Letters*, **47**, 150 (1977).
 290. A. P. Penner, W. Siebrand, Там же, **39**, 11 (1976).
 291. D. Van Labeke, M. Jacon, L. Bernard, Там же, **27**, 123 (1974).
 292. M. Jacon, L. Bernard, *Compt. rend.*, **B274**, 344 (1972).
 293. M. Jacon, *Thèse*, Université de Reims, 1973.

294. *J. P. Laplante, A. D. Bandrauk*, Chem. Phys. Letters, **42**, 184 (1976).
 295. *J. P. Laplante, A. D. Bandrauk*, J. Raman Spectr., **5**, 373 (1976).
 296. *M. Garozzo, F. Galuzzi*, J. Chem. Phys., **64**, 1720 (1976).
 297. *B. B. Johnson, L. A. Nafie, W. L. Petricolas*, Chem. Phys., **19**, 303 (1977).
 298. *К. Я. Бурштейн, П. П. Шорыгин*, Теоретическая спектроскопия, Изд. АН СССР, М., 1977, стр. 47.
 299. *H. Shinoda*, Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, 1777 (1975); **49**, 1267 (1976).
 300. *J. Applequist, C. O. Quicksall*, J. Chem. Phys., **66**, 3455 (1977).
 301. *R. E. Cunningham, A. Lewis*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 2759 (1976).
 302. *T. Uno, B. Kim, Y. Saito*, Spectrochim. Acta, **32A**, 1179 (1976).
 303. *J. J. Pireaux, R. Caudano et al.* J. de Physique, **38**, 1213 (1977).
 304. *A. Müller, N. Mohan et al.*, J. Molec. Struct., **18**, 357 (1973).
 305. *G. Nagarajan*, Monatsh. Chem., **103**, 1232 (1972).
 306. *R. S. Gay, B. Fontal, T. G. Spiro*, Inorg. Chem., **12**, 1881 (1973).
 307. *B. Fontal, T. G. Spiro*, Spectrochim. Acta, **33A**, 507 (1977).
 308. *S. Abbate, M. Gussoni, G. Masetti*, J. Chem. Phys., **67**, 1519 (1977).
 309. *M. Koenig, M. Bigorne*, Spectrochim. Acta, **28A**, 1693 (1972).
 310. *Г. В. Ратовский, О. А. Распопина, Ю. Л. Фролов*, сб. Спектроскопия и ее применения в геофизике и химии, Новосибирск, 1975, стр. 240.
 311. *H. Yamada*, Kwansei Gakuin Univ. Annual. Studies, **21**, 95 (1972).
 312. *P. Bleckmann*, Z. Naturforsch., **29a**, 1485 (1974).
 313. *C. E. Bloom, C. Altona*, Molec. Phys., **34**, 177 (1977).
 314. *N. Abe, M. Wakayama, M. Ito*, J. Raman Spectr., **6**, 38 (1977).
 315. *C. M. Penney, M. Lapp*, J. Opt. Soc. Amer., **66**, 422 (1976).
 316. *J. M. Cherlow, H. A. Hyatt, S. P. Porto*, J. Chem. Phys., **63**, 3996 (1975).
 317. *Y. Udagawa, N. Mikami et al.*, J. Raman Spectr., **1**, 341 (1973).
 318. *W. Hoffman, H. Moser*, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **68**, 129 (1964).
 319. *K. Kaya, N. Mikami et al.*, Chem. Phys. Letters, **13**, 221 (1972).
 320. *И. И. Кондиленко, П. А. Коротков*, Укр. физ. ж., **3**, 765 (1958).
 321. *A. C. Albrecht, M. C. Hutley*, J. Chem. Phys., **55**, 4438 (1971).
 322. *J. M. Friedman, D. Rousseau et al.*, Phys. Rev. Letters, **37**, 1610 (1976).
 323. *P. Baierl, W. Kiefer et al.*, Chem. Phys. Letters, **50**, 57 (1977).
 324. *S. Matsuzaki, S. Maeda*, Там же, **28**, 27 (1974).
 325. *P. R. Fenstermacher, R. H. Callender*, Optics Commun., **10**, 181 (1974).
 326. *H. Derner, E. D. Schmid*, см.⁵, р. 312.
 327. *O. Sala, L. A. Temperini*, Chem. Phys. Letters, **36**, 652 (1975).
 328. *М. Я. Центер, Я. С. Бобович и др.*, Опт. и спектр., **38**, 71 (1975); **42**, 282 (1977).
 329. *И. В. Александров, Я. С. Бобович и др.*, Там же, **37**, 467 (1974); **42**, 64 (1977); **44**, 496 (1978).
 330. *A. Aminzadeh, V. Fawcett, D. A. Long*, Chem. Phys. Letters, **39**, 166 (1976).
 37, 467 (1974).
 331. *J. Friedman, R. M. Hochstrasser*, Chem. Phys. Letters, **32**, 414 (1975).
 332. *L. M. Fraas, J. E. Moore, R. E. Bruns*, Там же, **21**, 357 (1973).
 333. *A. H. Kalantar, E. S. Franzosa, K. K. Innes*, Там же, **17**, 335 (1972).
 334. *S. Takamizawa, M. Ito*, Chem. Letters, **1973**, 1091.
 335. *S. Sufra, G. Dellepiane et al.*, J. Raman Spectr., **6**, 267 (1977).
 336. *E. D. Schmid, B. Brosa*, J. Chem. Phys., **56**, 6267 (1972); **58**, 637, 3871 (1973).
 337. *L. Rimai, R. G. Kilponen et al.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3824 (1970).
 338. *F. Inagaki, M. Tasumi et al.*, J. Molec. Spectr., **50**, 286 (1974).
 339. *R. V. Huong*, см.⁵, р. 204; Compt. Rend. C **285**, 519; **286**, 25 (1978).
 340. *R. J. Clark, P. C. Turtle*, Inorg. Chem., **16**, 84 (1977).
 341. *S. Salama, T. G. Spiro*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 1105 (1978).
 342. *T. Kamisuki, S. Maeda*, Chem. Phys. Letters, **19**, 379; **21**, 330 (1973).
 343. *S. Koide, Y. Udagawa et al.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3542 (1972).
 344. *T. Mejean, M. T. Forel*, J. Raman Spectr., **6**, 117 (1977).
 345. *A. L. Verma, H. J. Bernstein*, Там же, **2**, 163 (1974).
 346. *A. G. Doukas, B. Aton et al.*, Chem. Phys. Letters, **56**, 248 (1978).
 347. *C. Sourisseau*, J. Raman Spectr., **6**, 303 (1977).
 348. *W. T. Woźniak, G. Depasquali et al.*, Chem. Phys. Letters, **40**, 93 (1976).
 349. *A. Aminzadeh, V. Fawcett, D. A. Long*, см.⁵, р. 304.
 350. *E. D. Schmid, H. Derner et al.*, J. Raman Spectr., **4**, 329 (1976); **6**, 314 (1977).
 351. *L. A. Nafie, R. W. Pastor et al.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 8007 (1976).
 352. *L. Tosi, A. Garnier, G. Chottard, J. Bolard*, см.⁵, р. 302, 306.
 353. *K. Kumar, P. R. Carey*, Canad. J. Chem., **55**, 1444 (1977); **56**, 232 (1978).
 354. *T. Urabe, M. Ito*, J. Raman Spectr., **2**, 301 (1974).
 355. *S. Asher, K. Sauer*, J. Chem. Phys., **64**, 4115 (1976).
 356. *T. C. Strekas, T. G. Spiro*, Inorg. Chem., **14**, 1421 (1975); **15**, 974 (1976).
 357. *D. L. Gerrard, W. F. Maddams*, Macromolecules, **8**, 54 (1975); **10**, 1221 (1977).
 358. *G. P. Agrawal, C. Cojan, C. Flitzanis*, Phys. Rev. Letters, **38**, 711 (1977).
 359. *G. J. Exarhos, W. Risen et al.*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 481 (1976).
 360. *P. M. Champion, I. C. Gunsalus*, Там же, **99**, 2000 (1977).

361. W. H. Woodruff, R. W. Pastor et al., Там же, 98, 7999 (1976).
 362. R. Gaughan, D. Shriver et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 72, 433 (1975).
 363. B. I. Swanson, J. J. Rafalko et al., Inorg. Chem., 14, 1737 (1975).
 364. Y. Tomimatsu, S. Kint, J. R. Scherer, Biochemistry, 15, 4918 (1976).
 365. O. Siiman, N. Young, P. R. Carey, J. Am. Chem. Soc., 96, 5583 (1974); 98, 744 (1976).
 366. D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, Там же, 98, 4034 (1976).
 367. B. Gaber, V. Miskowski, T. G. Spiro, Там же, 96, 6868 (1974).
 368. R. J. Thrash, H. L. Fang, G. E. Leroi, J. Chem. Phys., 67, 5930 (1977).
 369. V. R. Salares, R. Mendelsohn et al., J. Phys. Chem., 80, 1137 (1976).
 370. J. A. Shelnutt, D. C. O'Shea et al., J. Chem. Phys., 64, 1156 (1976).
 371. B. Streusand, A. I. Kowal, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1767 (1977).
 372. J. San Filippo, P. J. Fagan, F. J. Di Salvo, Inorg. Chem., 16, 1016 (1977).
 373. А. Н. Сидоров, И. В. Александров и др., Теор. экспер. химия, 10, 533 (1974).
 374. P. W. Jensen, Chem. Phys. Letters, 39, 138 (1976); 45, 415 (1977).
 375. M. R. Philpott, J. Chem. Phys., 62, 1812 (1975).
 376. J. A. Creighton, M. G. Albrecht, R. E. Hester, Chem. Phys. Letters, 55, 55 (1978).
 377. З. М. Мулдашметов, Н. С. Куприянов и др., Изв. АН КазССР, химия, 1972, № 6, 38.
 378. Ю. Л. Фролов, Л. М. Снеговская и др., Ж. прикл. спектр., 27, 860 (1977).
 379. E. D. Schmid, B. Brosa, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 75, 1334 (1971).
 380. Л. М. Энштейн, А. Н. Жданова, Л. А. Казицина, Изв. АН СССР, ОХН, 1977, 1981.
 381. H. Kuzmany, H. J. Stoltz, J. of Physics, C10, 2241 (1977).
 382. E. A. Nothnagel, R. N. Zitter, J. Phys. Chem., 80, 722 (1976).
 383. M. E. Heyde, L. Rimai et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 5222 (1972).
 384. K. Machida, B. Kim et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 78 (1974).
 385. Y. Saito, B. Kim, K. Machida, T. Uno, Там же, 47, 2111 (1974).
 386. B. Kim, A. Kagayama, Y. Saito et al., Там же, 48, 1394 (1975).
 387. K. Yokoyama, S. Maeda, Chem. Phys. Letters, 48, 59 (1977).
 388. T. Yamamoto, G. Palmer et al., J. Biol. Chem., 248, 5211 (1973).
 389. T. G. Spiro, J. M. Burke, J. Am. Chem. Soc., 98, 5482 (1976).
 390. P. Stein, J. M. Burke, T. G. Spiro, Там же, 97, 2304 (1975).
 391. T. Kitagawa, Y. Kyogoku, T. Iizuka et al., Там же, 98, 5169 (1976).
 392. T. Kitagawa, Y. Ozaki et al., Biochim. Biophys. Acta, 494, 100 (1977).
 393. P. M. Champion, R. D. Bemba et al., Там же, 446, 486 (1976).
 394. H. Brunner, A. Mayer et al., Febs Letters, 48, 171 (1974).
 395. D. M. Kurtz, D. F. Shriver, I. Klotz, J. Am. Chem. Soc., 98, 5033 (1976).
 396. T. B. Freedman, J. S. Loehr, T. M. Loehr, Там же, 98, 2809 (1976).
 397. J. A. Larrabee, T. G. Spiro et al., Там же, 99, 1979 (1977).
 398. T. J. Thamann, J. S. Loehr, T. M. Loehr, Там же, 99, 4187 (1977).
 399. P. R. Carey, H. Schneider, Biochim. Biophys. Res. Commun., 57, 831 (1974).
 400. P. R. Carey, R. G. Carriere et al., Biochemistry, 15, 2387 (1976); 17, 1081 (1978).
 401. P. R. Carey, H. Schneider, Acc. Chem. Res., 11, 122 (1978).
 402. K. Kumar, R. King, P. R. Carey, Febs Letters, 48, 283 (1974); Biochemistry, 15, 2195 (1976).
 403. A. Dupax, J. Bechet et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 72, 4223 (1975).
 404. R. L. Peterson, T. Y. Li et al., Biochemistry, 16, 726 (1977).
 405. V. R. Salares, N. N. Young et al., Там же, 16, 4751 (1977).
 406. P. R. Carey, A. Froese, H. Schneider, Там же, 12, 2198 (1973).
 407. K. Larsson, R. P. Rand, Biochim. Biophys. Acta, 326, 245 (1973).
 408. D. F. Wallach, S. P. Verma, Там же, 382, 542; 401, 168 (1975).
 409. J. Terner, A. Champion, M. El-Sayed, Proc. Nat. Ac. Sci. U. S. A., 74, 5212 (1977).
 410. L. Chinski, P. Y. Turpin et al., Biochim. Biophys. Res. Commun., 65, 1440 (1975).
 411. H. Kihara, K. Hon-nami, T. Kitagawa, Biochim. Biophys. Acta, 532, 337 (1978).
 412. I. Salmeen, L. Rimai, G. Babcock, Biochemistry, 17, 800 (1978).
 413. S. A. Asher, L. E. Vickery et al., Там же, 16, 5849 (1977).
 414. R. H. Callender, B. Honig, Ann. Rev. Biophys. Bioengin., 6, 33 (1977).
 415. M. Pezolet, M. Pigeon-Gosselin, J. Caille, Biochim. Biophys. Acta, 533, 263 (1978).
 416. D. J. Phelps, R. G. Carriere et al., Canad. J. Chem., 56, 240 (1978).
 417. V. Fawcett, D. A. Long in Molec. Spectroscopy, ed. R. Barrow, London, 4, 125 (1976).
 418. J. R. Kinkaid, J. A. Larrabee et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 334 (1978).
 419. J. S. Loehr, T. Freedman et al., Biochim. Biophys. Res. Commun., 56, 510 (1974).
 420. E. D. Schmid, P. Schlenker et al., J. Raman Spectr., 6, 314 (1977).
 421. J. G. Hochenbleicher, W. Kiefer, J. Brandmüller, Appl. Spectr., 30, 528 (1976).
 422. H. Rosen, P. Robrish, O. Chamberlain, Appl. Optics, 14, 2703 (1975).
 423. R. K. Chang, D. G. Fouche, Laser Focus, 8, N 12, 43 (1972).
 424. В. Г. Плеханов, А. О'Коннель-Бронин, Письма ЖЭТФ, 27, 413 (1978).
 425. A. R. Gregory, W. H. Henneker et al., J. Chem. Phys., 63, 5475 (1975).
 426. W. H. Henneker, A. P. Penner, Chem. Phys. Letters, 48, 197 (1977).
 427. В. А. Морозов, П. П. Шорыгин, см.⁸, стр. 186.
 428. И. К. Ребане, В. В. Хижняков, Изв. АН СССР, сер. физ., 42, 274 (1978).

Институт органической химии АН СССР,
Москва