

## ИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОЛЕКУЛАМИ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**В. Н. Филимонов**

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре рассматривается инфракрасное поглощение, связанное с так называемыми вынужденными или индуцированными колебательными переходами в молекулах, которое было впервые обнаружено и подробно исследовано на протяжении последних десяти лет.

Интенсивность полос поглощения инфракрасного колебательного спектра определяется, как известно, величиной изменения электрического дипольного момента при соответствующем типе колебания молекулы. Поэтому частоты колебаний неполярных двухатомных молекул и частоты тех колебаний симметричных многоатомных молекул, которые не сопровождаются изменением дипольных моментов, в обычных условиях запрещены в инфракрасном спектре и могут наблюдаться лишь в комбинационном рассеянии света. В последнее время было, однако, установлено, что, будучи сжаты до давления в несколько десятков атмосфер,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и другие неполярные газы начинают поглощать инфракрасное излучение в области своих запрещенных колебательных частот. Причиной появления этого поглощения, получившего название поглощения, индуцированного давлением, является взаимная деформация распределения электрических зарядов в молекулах во время соударений. Поскольку электрический дипольный момент, индуцируемый в молекулах в момент соударения, является функцией поляризуемостей молекул, он изменяется при тех колебаниях молекул, которые происходят с изменением поляризуемости, что и приводит к появлению в инфракрасном спектре частот, которые в обычных условиях активны в комбинационном рассеянии света.

Интенсивность инфракрасного поглощения, индуцированного давлением, увеличивается приблизительно пропорционально квадрату давления газа. Эта особенность индуцированного поглощения, отражающая зависимость концентрации соударяющихся молекул от плотности газа, позволяет легко отличить его от поглощения, связанного с магнитными дипольными и электрическими квадрупольными переходами. Другой интересной особенностью индуцированного поглощения является присутствие в спектре полос с частотами, равными сумме и разности частот колебаний двух различных молекул, которые возникают в результате одновременного возбуждения двух взаимодействующих молекул одним световым квантом. Появление этих полос поглощения обусловлено тем, что электрическое поле, создаваемое одной из взаимодействующих молекул и индуцирующее в другой молекуле дипольный момент, изменяющийся с частотой ее колебания, само периодически изменяется с частотой колебания первой молекулы.

Инфракрасное поглощение, связанное с одиночными и двойными индуцированными колебательными переходами, может наблюдаться не только в газах, но и в жидкостях и в твердых телах. Наличие тесной связи между свойствами индуцированного поглощения и природой взаимодействия молекул делает его важным методом исследования междумолекулярных сил. Отражая в некоторых случаях также изменение кинетической энергии взаимодействующих молекул, индуцированное поглощение является, кроме того, одним из наиболее прямых методов исследования поступательного движения молекул в сжатых газах, жидкостях и твердых телах.

Наряду с поглощением, индуцированным междумолекулярными силами, в последнее время было изучено также инфракрасное поглощение, возникающее в результате поляризации молекул внешним электростатическим полем. Этот тип индуцированного инфракрасного поглощения представляет особый интерес для определения некоторых констант молекул.

## § 2. ПОГЛОЩЕНИЕ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Коэффициент поглощения и правила отбора. На возможность поглощения молекулами инфракрасной радиации вследствие возникновения у них индуцированного дипольного момента было впервые указано Кондоном<sup>1</sup> в 1932 г. Кондон показал, что вещество, помещенное в постоянное электрическое поле, приобретает новый инфракрасный колебательно-вращательный спектр, интенсивность которого так же, как интенсивность линий в спектре комбинационного рассеяния света, определяется матричными элементами поляризуемости молекулы.

Вероятность перехода молекулы с уровня энергии, характеризующего совокупностью колебательных квантовых чисел  $v$  и вращательных квантовых чисел  $r$ , на уровень с квантовыми числами  $v'$  и  $r'$ , если пренебречь магнитными дипольными и электрическими квадрупольными переходами, дается выражением

$$B = \frac{8\pi^3}{3h^2} |[M]_{v,r}^{v',r'}|^2, \quad (2.1)$$

где  $[M]_{v,r}^{v',r'} = \int \psi_{v,r} M \psi_{v',r'}^* d\tau$  — матричный элемент электрического дипольного момента  $M$ ,  $\psi_{v,r}$  и  $\psi_{v',r'}^*$  — собственные функции нижнего и верхнего энергетических состояний молекулы соответственно. Интегральный коэффициент поглощения полосы, связанной с переходом  $v, r \rightarrow v', r'$ , равен

$$\int a(v) dv = \frac{N h \nu}{c} B = \frac{8\pi^3 N \nu}{3hc} |[M]_{v,r}^{v',r'}|^2. \quad (2.2)$$

Здесь интегрирование производится по всем частотам в пределах полосы поглощения,  $a(v)$  — коэффициент поглощения при частоте  $\nu$ , определяемый соотношением  $I = I_0 e^{-a l}$ ,  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего света с частотой  $\nu$ ,  $l$  — толщина поглощающего слоя и  $N$  — число молекул в  $1 \text{ см}^3$ .

Обозначим через  $a_{ij}$  компоненты тензора поляризуемости и через  $M_i$  составляющие вектора электрического дипольного момента молекулы.  $a_{ij}$  и  $M_i$  имеют определенную величину в системе координат, связанной с молекулой, и являются функциями координат  $q$ , фиксирующих конфигурацию ядер молекулы. Обычный инфракрасный колебательный спектр определяется матричными элементами составляющих дипольного момента  $M_i$ , отнесенных к осям координат, фиксированным в простран-

стве.  $M_0$  и  $M_i$  связаны соотношением

$$M_0 = \sum_i a_{0i} M_i, \quad (2.3)$$

где  $a_{0i}$  — функция углов Эйлера  $\omega$ , определяющих ориентацию системы координат, связанной с молекулой, относительно фиксированной системы координат. Собственную функцию, зависящую от движения ядер молекулы, можно приближенно записать в виде произведения колебательной и вращательной собственных функций

$$\psi_{v,r} = \psi_v(q) \psi_r(\omega). \quad (2.4)$$

Из (2.2), (2.3) и (2.4) следует, что интенсивность полосы поглощения, связанной с переходом  $v, r \rightarrow v', r'$ , в случае обычного инфракрасного спектра будет определяться квадратами величин

$$[M_0]_{v,r}^{v',r'} = \sum_i \int \psi_r a_{0i} \psi_r^* d\tau_r \int \psi_v M_i \psi_v^* d\tau_v. \quad (2.5)$$

Рассмотрим теперь поглощение молекулы, помещенной в постоянное электрическое поле. Пусть  $E_z$  — составляющие вектора напряженности электрического поля в фиксированной в пространстве системе координат. Тогда составляющие вектора индуцированного дипольного момента в этой системе будут:

$$\mu_z = \sum_k a_{zk} E_k, \quad (2.6)$$

где  $a_{zk}$  — компоненты тензора поляризуемости молекулы в фиксированной системе координат. По закону тензорного переоборудования

$$a_{zk} = \sum_{ij} a_{0i} a_{kj} a_{ij}. \quad (2.7)$$

Из (2.6) и (2.7) для матричных элементов составляющих индуцированного дипольного момента получим выражение:

$$[\mu_0]_{v,r}^{v',r'} = \sum_{ijk} \int \psi_r a_{0i} a_{kj} \psi_r^* d\tau_r \int \psi_v a_{ij} \psi_v^* d\tau_v E_k. \quad (2.8)$$

Согласно (2.2) интегральный коэффициент поглощения индуцированной полосы, связанной с переходом  $v, r \rightarrow v', r'$ , будет определяться квадратами матричных элементов, даваемых формулой (2.8). Интенсивность индуцированного поглощения будет пропорциональна квадрату напряженности внешнего электрического поля.

Сравнение формул (2.5) и (2.8) показывает, что вероятности переходов и, следовательно, правила отбора для поглощения, связанного с и, будут иными, чем в случае поглощения, обусловленного постоянным дипольным моментом. В отличие от обычного инфракрасного спектра, индуцированный колебательный спектр будет определяться матричными элементами поляризуемости молекулы. Кроуфорд и Макдональд<sup>2</sup> произвели более детальное вычисление матричных элементов индуцированного дипольного момента для случая молекулы  $H_2$ . Однако уже общая формула (2.8) позволяет получить правила отбора для вращательных квантовых чисел индуцированных переходов в двухатомных молекулах. Выразим вращательные множители матричных элементов  $[\mu_0]_{v,r}^{v',r'}$  через матричные элементы, определяющие правила отбора в обычном инфракрасном спектре. По правилу умножения матриц

$$[a_{0i} a_{kj}]_{r'}^{r''} = \sum_{r'''} [a_{0i}]_{r'}^{r'''} [a_{kj}]_{r'''}^{r''}.$$

Следовательно, разрешенные в индуцированном спектре переходы  $r \rightarrow r'$  являются переходами между уровнями, каждый из которых в обычных условиях комбинируется с некоторым третьим уровнем  $r''$ . Для двухатомных молекул это дает правило отбора  $\Delta J = 0, \pm 2$  ( $Q$ -,  $S$ - и  $O$ -ветви), так как для обычного спектра  $\Delta J = \pm 1$  ( $R$ - и  $P$ -ветви). Таким образом, в этом случае правила отбора для индуцированного инфракрасного спектра совпадают с правилами отбора для спектров комбинационного рассеяния света.

Инфракрасное поглощение  $H_2$ . Кроуфорд и Дагг<sup>3</sup> и Кроуфорд и Макдональд<sup>2</sup> экспериментально исследовали инфракрасное поглощение  $H_2$ , индуцированное электростатическим полем. Авторы наблюдали основную колебательно-вращательную полосу  $H_2$ , используя

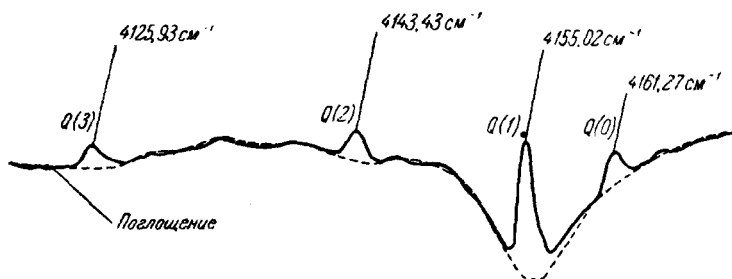


Рис. 1. Компоненты  $Q$ -ветви основной колебательной полосы поглощения  $H_2$ , индуцированной постоянным электрическим полем<sup>2</sup>.

камеру с длиной пути 85 см, к наружным стенкам которой, выполненным в виде двух изолированных друг от друга металлических пластин, прикладывалось высокое напряжение. Камера заполнялась водородом под давлением до 130 атм. В этих условиях поглощение, индуцированное полем, накладывалось на поглощение, индуцированное давлением, однако эти эффекты можно было легко отличить друг от друга из-за резкого различия в полуширинах полос.

На рис. 1 пунктирная кривая показывает контур части  $Q$ -ветви полосы поглощения водорода, индуцированной межмолекулярным взаимодействием, в отсутствие поля. Плотность газа 84 единицы амага\*). Максимум пропускания у  $4155\text{ см}^{-1}$  обусловлен расщеплением  $Q$ -ветви (см. § 3). Сплошная линия дает контур полосы при напряженности электрического поля  $130\,000\frac{\text{вольт}}{\text{см}}$ .

Как видно из рисунка, включение поля вызывает появление новых узких линий поглощения. Эти линии, как и следовало ожидать на основании полученных Кондоном правил отбора, являются компонентами  $Q$ -ветви колебательно-вращательной полосы. Сравнение частот этих линий с частотами компонентов  $Q$ -ветви водорода, полученными из спектра комбинационного рассеяния, дано в таблице I.

Интегральный коэффициент поглощения индуцированной полосы  $H_2$  увеличивается пропорционально квадрату напряженности электрического поля и для компонента  $Q(1)$  полосы составляет  $5,53 \cdot 10^{-29}\text{ см}^{-1}$  на 1 см пути, на молекулу на  $\text{см}^3$ , на (эл. стат. ед. потенциала на см)<sup>2,3</sup>. Экспериментальное определение интенсивности индуцированного поглощения позволяет с большой степенью точности вычислить величину матричного элемента главного значения поляризуемости молекулы и матричного элемента ее анизотропии для колебательного перехода  $0 \rightarrow 1$ <sup>2</sup>.

\*) Плотность в амага равна отношению плотности газа при условиях эксперимента к плотности газа при 1 атм и 0° С.

Таблица I

Частоты (в  $\text{см}^{-1}$ ) колебательно-вращательного спектра  $\text{H}_2$ . Переход  $v \rightarrow v' = 0 \rightarrow 1$ 

$J \rightarrow J'$	Индуктированный инфракрасный спектр		Спектр комбинационного рассеяния 1,5 $\mu$
	83,9 $\mu$ мага	44,6 $\mu$ мага	
$0 \rightarrow 0$	4161,20	4161,21	4161,13
$1 \rightarrow 1$	4155,02	4155,13	4155,20
$2 \rightarrow 2$	4143,43	4143,44	4143,39
$3 \rightarrow 3$	4125,93	4125,90	4125,83
$1 \rightarrow 3$	4712,80		4712,86

Поглощение, индуцированное адсорбцией молекул. Шеппард и Эйтес<sup>4</sup> наблюдали инфракрасное поглощение, индуцированное электрическим полем поверхности адсорбента. Ими были получены инфракрасные спектры ряда молекул, физически адсорбированных на поверхности кварцовидного пористого стекла при  $-183^\circ\text{C}$ . Эффективная длина пути света в адсорбированных соединениях составляла 0,04—0,08 мм. В этих условиях авторы, помимо разрешенных в инфракрасном

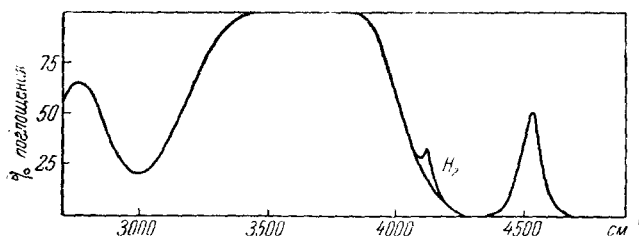


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения пористого стекла с адсорбированным водородом. Полоса поглощения  $\text{H}_2$  отмечена символом  $\text{H}_2$ . Нижняя линия воспроизводит спектр пористого стекла без адсорбированных молекул<sup>4</sup>.

спектре частот, наблюдали частоту полносимметричного колебания  $\text{CH}_4$   $\nu_1 = 2899 \text{ см}^{-1}$ , частоту симметричного колебания  $\text{C}_2\text{H}_4$   $\nu_1 = 3010 \text{ см}^{-1}$  и основную частоту колебания  $\text{H}_2$   $4131 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2). Интегральный коэффициент поглощения в случае водорода был равен  $4,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-1}$  на 1 см пути, на молекулу на  $1 \text{ см}^3$ . Используя это значение и полученную в работе<sup>3</sup> зависимость между коэффициентом поглощения  $\text{H}_2$  и напряженностью внешнего электрического поля, Шеппард и Эйтес вычислили напряженность поля на поверхности адсорбента. Полученное ими для пористого стекла значение,  $7 \cdot 10^8 \text{ вольт/см}$ , приблизительно на порядок меньше величины напряженности поля, которую дают теоретические расчеты для ионных кристаллов.

### § 3. ПОГЛОЩЕНИЕ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛ

В инфракрасном колебательном спектре, индуцированном междумолекулярным взаимодействием, в отличие от инфракрасного спектра, индуцированного электростатическим полем, могут наблюдаться два типа полос поглощения:

- 1) полосы поглощения, соответствующие основным частотам колебаний и обертонам каждой из взаимодействующих молекул;
- 2) полосы поглощения с частотами, равными сумме и разности колебательных частот двух различных молекул.

Появление в инфракрасном спектре этих двух типов полос, как впервые было показано Кранендонком и Бирдом<sup>5</sup>, непосредственно следует из рассмотрения матричных элементов электрического дипольного момента, индуцированного взаимодействием молекул.

Индукцированный дипольный момент взаимодействующей пары молекул является функцией координат ядер двух молекул

$$\mu = \mu(\xi_1, \xi_2, \dots, \eta_1, \eta_2, \dots), \quad (3.1)$$

где  $\xi_1, \xi_2, \dots$  и  $\eta_1, \eta_2, \dots$  — нормальные координаты молекулы 1 и молекулы 2 соответственно. Так как приближенно можно считать, что взаимодействие молекул не влияет на колебательные уровни энергии, колебательную собственную функцию системы двух взаимодействующих молекул можно записать в виде произведения колебательных собственных функций отдельных молекул<sup>5</sup>

$$\psi = \psi_1(\xi_1, \xi_2, \dots) \psi_2(\eta_1, \eta_2, \dots). \quad (3.2)$$

Разлагая индуцированный дипольный момент (3.1) в ряд по степеням нормальных координат, получим<sup>6,7</sup>:

$$\begin{aligned} \mu = \mu_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \mu}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \sum_j \left( \frac{\partial \mu}{\partial \eta_j} \right)_0 \eta_j + \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi_i^2} \right)_0 \xi_i^2 + \\ + \frac{1}{2} \sum_j \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \eta_j^2} \right)_0 \eta_j^2 + \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi_i \partial \eta_j} \right)_0 \xi_i \eta_j + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

где  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial \xi_i} \right)_0 = \left( \frac{\partial \mu}{\partial \xi_i} \right)_{\xi_1=0, \xi_2=0, \dots, \eta_1=0, \eta_2=0, \dots}$  являются функциями расстояния между молекулами и их взаимной ориентации. Из (3.2) и (3.3) следует, что матричные элементы  $\int \psi \mu \psi^* d\tau$ , определяющие индуцированный инфракрасный спектр, будут содержать члены типа:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mu}{\partial \xi_i} \right)_0 \int \psi_1 \psi_2 \xi_i \psi_1'^* \psi_2'^* d\tau = \left( \frac{\partial \mu}{\partial \xi_i} \right)_0 \int \psi_1 \xi_i \psi_1'^* d\tau \int \psi_2 \psi_2'^* d\tau = \\ = \left( \frac{\partial \mu}{\partial \xi_i} \right)_0 \int \psi_1 \xi_i \psi_1'^* d\tau \end{aligned}$$

и

$$\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi_i^2} \right)_0 \int \psi_1 \psi_2 \xi_i^2 \psi_1'^* \psi_2'^* d\tau = \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi_i^2} \right)_0 \int \psi_1 \xi_i^2 \psi_1'^* d\tau, \quad (3.4)$$

которые содержат нормальные координаты лишь одной из взаимодействующих молекул, и члены типа:

$$\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi_i \partial \eta_j} \right)_0 \int \psi_1 \psi_2 \xi_i \eta_j \psi_1'^* \psi_2'^* d\tau = \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi_i \partial \eta_j} \right)_0 \int \psi_1 \xi_i \psi_1'^* d\tau \int \psi_2 \eta_j \psi_2'^* d\tau, \quad (3.5)$$

содержащие нормальные координаты двух различных молекул. Члены типа (3.4) описывают индуцированные колебательные переходы, соответствующие основным частотам и обертонам каждой из взаимодействующих молекул. Члены типа (3.5) описывают колебательные переходы в системе двух взаимодействующих молекул, в которых принимают участие обе молекулы. В результате такого перехода один световой квант вызывает одновременное изменение колебательной энергии двух молекул. Переходы этого типа, получившие название одновременных колебательных пе-

переходов, приводят к появлению в спектре частот, равных сумме и разности частот двух различных молекул:

$$\nu = \nu_{1i} \pm \nu_{2j}.$$

В настоящем параграфе рассматривается поглощение, связанное с индуцированными колебательными переходами первого типа. Одновременные колебательные переходы рассмотрены в § 4.

**И н ф р а к р а с н о е п о г л о щ е н и е в с ж а т ы х г а з а х .** Вследствие малого радиуса действия междумолекулярных сил взаимодействие молекул в газообразной фазе осуществляется практически лишь во время соударений. При не слишком больших давлениях газа (до нескольких сотен атмосфер), когда существенную роль играют только двойные соударения молекул, число их в  $1 \text{ см}^3$  в секунду пропорционально квадрату плотности газа. Так как при нормальном давлении концентрация соударяющихся молекул относительно мала, поглощение, индуцированное междумолекулярным взаимодействием, может наблюдаться лишь в сжатых газах.

В 1939—1941 гг. А. Н. Теренин<sup>8</sup> впервые исследовал в близкой инфракрасной области колебательные спектры ряда органических соединений в смесях с  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ , сжатых до давления 3000 атм. Было установлено, что повышение давления постороннего газа вызывает незначительное понижение валентных частот группы  $\text{CN}$  органических молекул, но резко увеличивает ширину полос поглощения.

В 1948 г. Кроуфорд, Уэлш и Локке<sup>9</sup>, пытаясь установить с помощью инфракрасных спектров существование комплекса  $(\text{O}_2)_2$ , обнаружили, что газообразный кислород при давлении 60 атм и длине поглощающего слоя 85 см имеет заметное поглощение с максимумом при частоте основного колебания молекулы  $\text{O}_2$   $1556 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 4). Азот в аналогичных условиях обнаруживал полосу поглощения у  $2331 \text{ см}^{-1}$ , т. е. при колебательной частоте молекулы  $\text{N}_2$ . Авторы установили, что для чистого кислорода коэффициент поглощения растет приблизительно пропорционально квадрату давления кислорода. В том случае, когда парциальное давление кислорода поддерживалось постоянным, а в камеру добавлялся азот, поглощение кислорода увеличивалось линейно с парциальным давлением азота. Такая зависимость поглощения от плотности газа указывала на то, что оно не связано с магнитными дипольными и электрическими квадрупольными переходами в изолированных молекулах или с образованием стабильных молекулярных соединений, а является результатом индуцированных переходов, происходящих во время бимолекулярных соударений.

В последующих работах Уэлш и соавторы<sup>10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17</sup> детально исследовали поглощение  $\text{H}_2$  в чистом водороде и смесях его с другими газами при давлениях до 5000 атм. Эти исследования показали, что инфракрасное поглощение в сжатых неполярных газах является общим молекулярным явлением, которое связано с поляризацией молекул в момент их тесного соударения, причем было установлено, что индуцировать поглощение могут не только молекулы, имеющие дипольный или квадрупольный моменты, но и атомы инертных газов, не создающие ни дипольных, ни квадрупольных полей.

В дальнейшем были подробно изучены индуцированные колебательные спектры поглощения целого ряда молекул. Водар и Кулон с соавторами исследовали поглощение, индуцированное в  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ <sup>18, 19, 20, 21, 22</sup>,  $\text{HBr}$ <sup>23</sup> и  $\text{HF}$ <sup>24</sup> неполярными газами. Уэлш, Кроуфорд и Локке<sup>10</sup> и Фаренфорт с соавторами<sup>25, 26, 6</sup> изучили индуцированное поглощение  $\text{CO}_2$ . Были исследованы, кроме того, индуцированные колебательные спектры  $\text{CH}_4$ <sup>27, 28, 29</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_2$ <sup>30, 31, 32, 33, 34</sup> и  $\text{NH}_3$ <sup>35</sup>. Для  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ , помимо основных

колебательных полос, наблюдались также индуцированные полосы поглощения, принадлежащие обертонам колебаний этих молекул<sup>12,17</sup>. Следует отметить, что еще до работы Кроуфорда, Уэлша и Локке<sup>9</sup> Герцберг<sup>36</sup>,

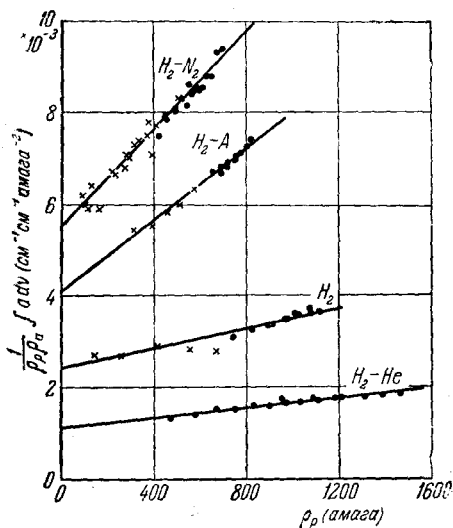


Рис. 3. Изменение величины  $\frac{\int a dv}{\rho_a \rho_p}$  для  $H_2$  в зависимости от плотности возмущающего газа  $\rho_p$ <sup>17</sup>.

для переходов, индуцированных давлением, подчиняется экспериментальному соотношению<sup>17,32</sup>:

$$A = a_1 \rho_a \rho_p + a_2 \rho_a \rho_p^2, \quad (3.6)$$

где  $\rho_a$  и  $\rho_p$  — плотности поглощающего и возмущающего газов соответственно и  $\rho_a \ll \rho_p$  в случае смеси газов. На рис. 3 показана зависимость  $\frac{A}{\rho_a \rho_p}$  от  $\rho_p$  для чистого  $H_2$  и  $H_2$  в смеси с другими возмущающими газами. Как видно из рисунка, экспериментальные точки в соответствии с уравнением (3.6) ложатся на прямую линию в широком интервале плотностей. Численные значения коэффициентов  $a_1$  и  $a_2$  для  $H_2$  даны в таблице II. Так как  $a_1 \gg a_2$ ,

Таблица II

Коэффициенты поглощения для основной колебательной полосы поглощения  $H_2$  при 298° K<sup>17</sup>

Возмущающий газ	Коэффициенты поглощения	
	$(\text{см}^{-1} \text{ см}^{-1} a_1 \text{ amaga}^{-2})$	$(\text{см}^{-1} \text{ см}^{-1} a_2 \text{ amaga}^{-3})$
$H_2$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
He	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,55 \cdot 10^{-6}$
Ar	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
$N_2$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

вторым членом в выражении (3.6) при не слишком больших плотностях газа можно пренебречь. В этом случае усиление поглощения посторонними

исследуя поглощение водорода в близкой инфракрасной области при давлении 10 атм и длине поглощающего слоя 5500 м (многократное отражение), наблюдал полосы поглощения, соответствующие первому и второму обертонам колебаний молекулы  $H_2$ . Это поглощение было связано, однако, не с индуцированными, а с квадрупольными переходами, на что указывает, в частности, малая полуширина наблюдавшихся Герцбергом полос.

Помимо колебательных индуцированных спектров поглощения, в последнее время широко изучались также индуцированные давлением электронные и вращательные спектры<sup>37,38,39,40</sup>. Рассмотрение этих спектров выходит, однако, за рамки настоящего обзора.

Интенсивность полос поглощения. Интегральный коэффициент поглощения  $A = \int a(\nu) d\nu$



газами пропорционально  $Q_p$ , а для одного газа ( $\sigma_a \equiv Q_p$ )  $A$  изменяется как квадрат плотности. Таким образом, при не очень высоких давлениях интенсивность поглощения пропорциональна числу бимолекулярных соударений. При высоких плотностях второй член в выражении (3.6) начинает играть заметную роль, приводя к более быстрому увеличению поглощения. Этот член обусловлен, по-видимому, наложением двух эффектов: влиянием конечного объема молекул и тройными соударениями<sup>17</sup>. Первый из них приводит к более быстрому увеличению поглощения, так как при высоких давлениях объем молекул становится заметной частью пространства, которое они могут занимать, и число соударений увеличивается. Тройные и более высокого порядка соударения, наоборот, приводят к замедлению роста поглощения, так как они уменьшают число двойных соударений, а дипольный момент, возникающий при соударении нескольких молекул, вследствие частичной взаимной компенсации индуцированных дипольных моментов отдельных молекул меньше по величине<sup>41</sup>. Расчет, проведенный без учета тройных соударений, приводит к завышенному в четыре-пять раз значению  $a_2$  по сравнению с экспериментальной величиной.

В случае кислорода  $A$  увеличивается медленнее, чем квадрат плотности, что, возможно, обусловлено образованием молекул  $O_4$ <sup>42</sup>.

По мере понижения температуры интегральный коэффициент поглощения уменьшается<sup>14,34</sup>. Качественно это можно объяснить тем, что при более низких температурах наименьшее расстояние, достигаемое при соударении молекул, в среднем, увеличивается и, следовательно, взаимодействие, индуцирующее дипольный момент, становится слабее. Общая теория зависимости интегрального коэффициента поглощения от плотности и температуры и приложение ее к основным колебательно-вращательным полосам симметричных двухатомных молекул, в частности для чистого  $H_2$  и смесей  $H_2$  с другими газами, даны в работах Кранендонка<sup>41,43</sup>.

Величина интегрального коэффициента поглощения для переходов, индуцированных давлением, зависит от природы поглощающего и возмущающего газов. Как правило, она возрастает с увеличением дипольного момента и поляризуемости возмущающих молекул<sup>20,44,33</sup>. Для неполярных молекул при не слишком больших плотностях газа, когда вторым членом в выражении (3.6) можно пренебречь, интегральный коэффициент поглощения составляет обычно  $10^{-3}$ — $10^{-2}$   $см^{-1}$  на 1  $см$  пути, на  $a_{маг}^2$ . Эту величину нельзя, однако, непосредственно сравнивать с коэффициентом поглощения для переходов, разрешенных в инфракрасном спектре, так как число молекул, которые могут совершать индуцированный колебательный переход, значительно меньше общего числа молекул.

Если предположить, что число соударяющихся молекул равно общему числу молекул газа при 1  $атм$ , то для индуцированных полос  $CO_2$  с частотами 1286 и 1389  $см^{-1}$  ( $\nu_1$  и  $2\nu_2$ ), получим значения интегральных коэффициентов поглощения  $6,60 \cdot 10^{-2}$  и  $1,14 \cdot 10^{-1}$   $см^{-1} см$  соответственно (при  $2,69 \cdot 10^{19}$  поглощающих единиц на 1  $см^3$ )<sup>6</sup>. Интегральные коэффициенты поглощения для активных полос  $CO_2$  667 ( $\nu_2$ ) и 2349 ( $\nu_3$ )  $см^{-1}$  составляют при тех же условиях  $1,87 \cdot 10^2$  и  $2,87 \cdot 10^3$   $см^{-1} см$  соответственно. Таким образом, при равном числе поглощающих единиц на 1  $см^3$  интегральный коэффициент поглощения для переходов, индуцированных давлением, на 3—4 порядка ниже, чем коэффициент поглощения разрешенных в инфракрасном спектре полос.

**Структура полос поглощения.** Так как дипольный момент, возникающий в результате междомолекулярного взаимодействия, является функцией поляризуемости молекул, инфракрасное поглощение, индуцированное давлением, так же как поглощение, индуцированное

внешним электрическим полем, подчиняется колебательно-вращательным правилам отбора спектров комбинационного рассеяния света. В том случае, когда колебание двухатомной молекулы нормально разрешено в инфракрасном спектре, индуцированное поглощение вызывает искажение колебательно-вращательной полосы, состоящей из  $P$ - и  $R$ -ветвей, вследствие появления  $Q$ -ветви<sup>18, 19, 20, 24, 45, 33</sup>. Полосы поглощения симметричных двухатомных молекул состоят из  $Q$ -,  $S$ - и  $Q$ -ветвей. Соответствующие правила отбора ( $\Delta J = 0 \pm 2$ ) для молекулы  $H_2$  были теоретически выведены Кранендонком и Бирдом<sup>5, 46</sup>.

Отдельные вращательные линии индуцированных полос сильно расширены из-за малой продолжительности междомолекулярного взаимодей-

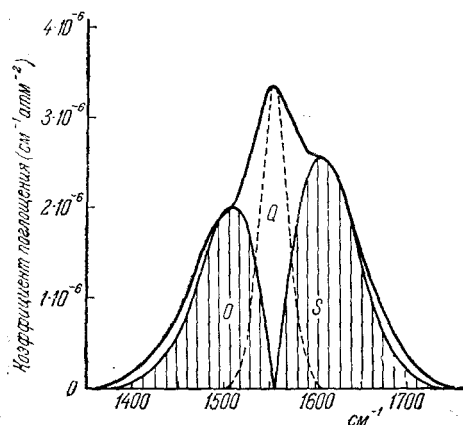


Рис. 4., Индуцированная колебательно-вращательная полоса поглощения  $O_2$ . Жирная линия воспроизводит контур полосы поглощения, полученной из эксперимента; тонкие линии дают  $O$ - и  $S$ -ветви, вычисленные теоретически;  $Q$ -ветвь, полученная путем вычитания интенсивностей, показана пунктирной линией<sup>9</sup>.

ствия, индуцирующего дипольный момент. Время взаимодействия, оцененное из полуширины чисто вращательной индуцированной полосы  $H_2$ , составляет приблизительно  $10^{-13}$  сек<sup>39</sup>. Так как продолжительность взаимодействия обратно пропорциональна скорости молекул, полуширина индуцированных линий пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры<sup>11, 34, 41</sup>.

На рис. 4 показана основная колебательно-вращательная полоса поглощения газообразного  $O_2$ , состоящая из  $Q$ -,  $S$ - и  $Q$ -ветвей. В случае легкой молекулы  $H_2$  вращательная структура разрешена лучше, что позволяет установить дополнительные детали в строении индуцированной полосы. На рис. 5, 6 и 7, взятых из работы Чисхольма и Уэлша<sup>14</sup>, показано поглощение в чистом водороде и усиление поглощения водорода гелием и аргоном при разных плотностях газа. Наибольшие плотности

соответствуют давлению приблизительно 1500 атм. По оси ординат отложен логарифм отношения интенсивности света, прошедшего через камеру с исследуемым газом, к интенсивности света, прошедшего через пустую камеру (рис. 5) или камеру с одним  $H_2$  (рис. 6 и 7). Пунктирными линиями для сравнения даны контуры полос поглощения для наибольших из приведенных плотностей, полученные путем пересчета по формуле (3.6) контуров поглощения для низких давлений. На оси частот отмечено положение частот чистоколебательного перехода  $\nu_0$  и линий  $S(0)$  ( $J=0 \rightarrow J=2$ ) и  $S(1)$  ( $J=1 \rightarrow J=3$ ), вычисленных из констант свободной молекулы. При низких плотностях газов эти частоты хорошо совпадают с максимумами поглощения индуцированных полос. При больших плотностях при частоте  $\nu_0$  образуется минимум вследствие расщепления  $Q$ -ветви на две составляющие, обозначаемые  $Q_P$  и  $Q_R$ . Расстояние  $\Delta\nu_{PR}$  между максимумами  $Q_P$  и  $Q_R$  при не слишком больших плотностях увеличивается линейно с плотностью возмущающего газа от некоторой начальной величины, которая может быть получена экстраполяцией к  $Q_P=0$ . При высоких плотностях  $\Delta\nu_{PR}$  увеличивается быстрее, достигая приблизительно 400  $см^{-1}$  при 5000 атм<sup>17</sup>, причем в ряде случаев при частоте  $\nu_0$  появляется новый максимум поглощения  $-Q_C$ .

Уэлш и соавторы<sup>14,16,17</sup> объяснили появление  $Q_P$ - и  $Q_R$ -составляющих изменением относительной кинетической энергии соударяющихся молекул в момент поглощения света. Так как во время соударения молекулы движутся друг относительно друга, индуцированный дипольный момент,

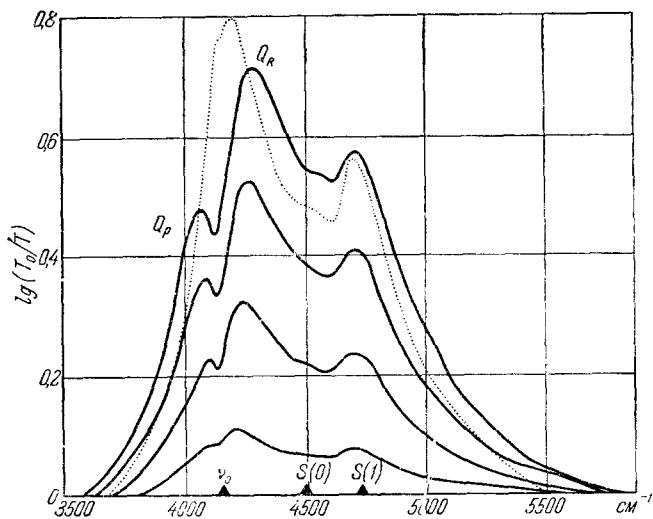


Рис. 5. Основная полоса поглощения  $H_2$  при плотностях газа 340, 406, 556 и 663 а.м.а.г.

Толщина поглощающего слоя 1,3 см,  $T=298^\circ$  К<sup>14</sup>.

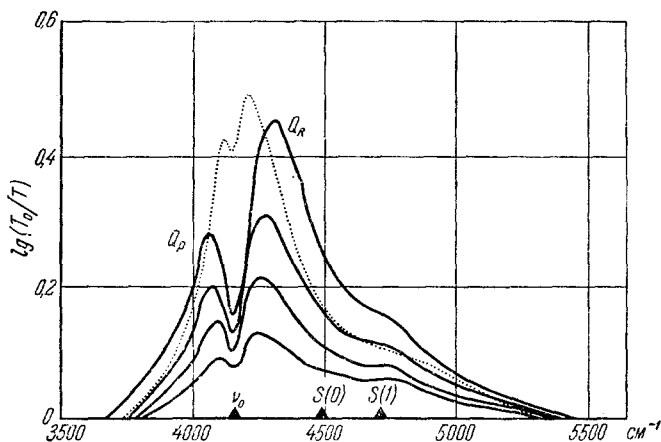


Рис. 6. Усиление основной полосы поглощения водорода гелием.

Плотность  $H_2$ —168 а.м.а.г.; плотность He—188, 348, 517 и 796 а.м.а.г.  
Толщина поглощающего слоя 2,1 см,  $T=298^\circ$  К<sup>14</sup>.

направленный вдоль линии, соединяющей две молекулы, вращается, и соударяющаяся пара имеет некоторый угловой момент, который зависит от параметров удара. Расщепление  $Q$ -ветви является результатом изменения этого углового момента во время процесса поглощения света. Появление низкочастотного максимума  $Q_P$  связано с тем, что для перевода молекулы в первое возбужденное колебательное состояние может использоваться некоторое количество вращательной энергии соударяющейся пары.

Высокочастотный максимум  $Q_R$  появляется в результате того, что некоторая доля энергии поглощенного фотона расходуется на увеличение вращательной энергии пары молекул. Таким образом,  $Q_P$ - и  $Q_R$ -составляющие аналогичны в некоторой степени  $P$ - и  $R$ -ветвям полос поглощения двухатомных молекул в обычном инфракрасном спектре. Их можно рассматривать как разностную и суммарную компоненты с частотами  $\nu_0 \mp \nu_k$ , где  $\nu_0$  — частота колебательного перехода и  $\nu_k$  — кинетическая энергия (в  $\text{см}^{-1}$ ),

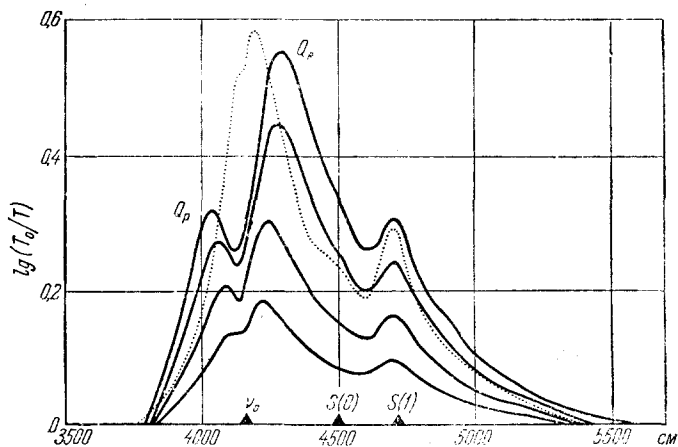


Рис. 7. Усиление основной полосы поглощения водорода аргоном.

Плотность  $\text{H}_2$ —144 амага; плотность  $\text{Ar}$ —228, 341, 503 и 571 амага.  
Толщина поглощающего слоя 2,1 см,  $T=298^\circ \text{K}$  <sup>14</sup>.

которая забирается или передается окружающим молекулам. Эта интерпретация подтверждается распределением интенсивности в  $Q_P$ - и  $Q_R$ -максимумах, которое подчиняется соотношению, характерному для разностных и суммарных компонентов <sup>13,14</sup>:

$$\ln \frac{I_R(\nu_k)}{I_P(\nu_k)} \sim \frac{\nu_k}{kT},$$

где  $I_R(\nu_k)$  и  $I_P(\nu_k)$  — интенсивности в  $Q_R$ - и  $Q_P$ - максимумах на расстоянии  $\nu_k$  от центра полосы,  $\nu_0$  и  $T$  — абсолютная температура. Увеличение  $\Delta\nu_{PR}$  с ростом плотности возмущающего газа обусловлено увеличением числа тройных соударений, при которых количество кинетической энергии, доступной для участия в процессе поглощения света, больше, чем при двойных соударениях.

Недавно Кисс и Уэлш <sup>47</sup> сообщили о новом типе инфракрасного поглощения, непосредственно связанного с поступательным движением молекул. В бинарных смесях инертных газов авторы наблюдали поглощение, быстро падающее от  $350 \text{ см}^{-1}$  (предел измерения) в сторону больших частот и увеличивающееся пропорционально произведению плотностей компонентов смеси. Это поглощение было объяснено возникновением индуцированного дипольного момента в системе двух соударяющихся атомов, быстро изменяющегося во времени вследствие поступательного движения атомов друг относительно друга и вращения соударяющейся пары.

Помимо расщепления  $Q$ -ветви на три основные составляющие —  $Q_P$ ,  $Q_Q$  и  $Q_R$  —, сама  $Q_P$ - составляющая при повышенной температуре и сравнительно низких плотностях обнаруживает дополнительную структуру, которая исчезает при увеличении плотности возмущающего газа. Кулон.

Галатри, Робин и Водар<sup>44,45</sup> считают, что эта структура вызвана наложением на максимум  $Q_P$  линий  $Q_3(J=3 \rightarrow J=3)$  и  $Q_4(J=4 \rightarrow J=4)$  полосы поглощения молекул, которые не участвуют непосредственно в соударениях, но находятся в электрическом поле индуцированных дипольных моментов соударяющихся пар. Однако, по мнению Уэлша с соавторами<sup>16</sup>, дополнительная структура обусловлена увеличением интенсивности  $Q_3$ -линии полосы поглощения самих соударяющихся молекул, которая, как и линии  $Q_1(J=1 \rightarrow J=1)$ , играющая обычно доминирующую роль в образовании максимумов  $Q_P$  и  $Q_R$ , расщеплена на две составляющие.

В отличие  $Q_P$ - и  $Q_R$ -компонентов, линии  $S$ -ветви не обнаруживают заметного смещения при увеличении плотности газа; их частоты при всех исследованных давлениях совпадают с соответствующими частотами свободной молекулы  $N_2$ . Небольшое расщепление максимума  $S(1)$ , наблюдающееся при повышенной температуре и относительно низких плотностях<sup>44</sup>, исчезает при высоких давлениях. Интенсивность  $S$ -ветви сильно зависит от природы возмущающего газа.

$Q_C$ -максимум, как и линии  $S$ -ветви, не смещается и не расщепляется при увеличении плотности газа. Интенсивность его тесно связана с интенсивностью  $S$ -ветви. Как было показано в работе<sup>17</sup>,  $S(1)$ - и  $Q_C$ -составляющие обе являются сильными и сравнительно резкими в смеси  $N_2 + Ar$ , слабыми и широкими в смеси  $N_2 + N_2$  и обе практически отсутствуют в смеси  $N_2 + He$ .

Различие в поведении  $Q_P$ - и  $Q_R$ -составляющих, с одной стороны, и  $Q_C$ - и  $S$ -составляющих, с другой, объясняется тем, что появление этих компонентов полосы связано с изменениями дипольных моментов, индуцированных различными межмолекулярными силами.

**И н д у ц и р о в а н н ы й д и п о л ь н ы й м о м е н т.** Индуцированное поглощение молекул в газообразной фазе возникает в результате поляризации молекул при их электростатическом и обменном взаимодействии во время соударений. В зависимости от природы молекул доминирующую роль в образовании индуцированного дипольного момента соударяющейся пары могут играть различные межмолекулярные силы.

Если неполярная двухатомная молекула 1 взаимодействует с полярной молекулой 2, обменным взаимодействием молекул можно пренебречь. В этом случае индуцированный дипольный момент соударяющейся пары будет<sup>6,7</sup>):

$$\mu = \alpha_1 E_2 + \alpha_2 E_1, \quad (3.7)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  —поляризуемости молекул 1 и 2.  $E_1$  и  $E_2$  —напряженности электрических полей молекул 1 и 2 в точках центров тяжести молекул 2 и 1 соответственно.  $E_2$  будет создаваться дипольным моментом  $M_2$  полярной молекулы, а  $E_1$  —квадрупольным моментом  $Q_1$  неполярной молекулы и дипольным моментом, индуцированным в ней полярной молекулой (обратная индукция). В соответствии с (3.3) и (3.7) та часть индуцированного дипольного момента, которая вызывает поглощение при частоте колебания не полярной молекулы 1, может быть записана в виде<sup>6</sup>

$$\frac{M_2}{r^3} \left( \frac{\partial \alpha_1}{\partial \xi} \right)_0 \xi + \frac{M_2}{r^3} \left( \frac{\partial \alpha_1}{\partial \xi} \right)_0 \frac{\alpha_2}{r^3} \xi + \frac{\alpha_2}{r^4} \left( \frac{\partial Q_1}{\partial \xi} \right)_0 \xi, \quad (3.8)$$

где  $r$  —межмолекулярное расстояние и  $\xi$  —нормальная координата неполярной молекулы. Необходимо подчеркнуть, что хотя второй и третий члены описывают дипольные моменты, индуцированные в молекуле 2, они, как и первый член, обуславливают поглощение при частоте колебания молекулы 1, поскольку они зависят от  $Q_1$  и  $\alpha_1$ , которые в свою очередь зависят от  $\xi$ . Относительная величина отдельных слагаемых в выражении

(3.8) может быть различной в зависимости от природы молекул и расстояния между ними. Для пары  $\text{HCl}-\text{H}_2$ , принимая  $r=4 \text{ \AA}$ , что приблизительно соответствует максимуму радиального распределения молекул, Фаренфорт<sup>6</sup> получил следующие значения коэффициентов при  $\xi$ :

$$\begin{aligned}\frac{M_2}{r^3} \left( \frac{\partial \alpha_1}{\partial \xi} \right)_0 &= 2,9 \cdot 10^{-12} \text{ э. с. е.}, \\ \frac{M_2}{r^3} \left( \frac{\partial \alpha_1}{\partial \xi} \right)_0 \frac{\alpha_2}{r^3} &= 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ э. с. е.}, \\ \frac{\alpha_2}{r^4} \left( \frac{\partial Q_1}{\partial \xi} \right)_0 &= 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ э. с. е.}\end{aligned}$$

Таким образом, в случае пары  $\text{HCl}-\text{H}_2$  обратной индукцией можно пренебречь тем более, что соответствующий дипольный момент быстро убывает с увеличением междумолекулярного расстояния. Два других эффекта играют приблизительно одинаковую роль в образовании полосы поглощения.

Усредняя полученное значение индуцированного дипольного момента по всем возможным ориентациям молекул и всем междумолекулярным расстояниям в радиусе действия поляризующих сил, можно теоретически получить интегральный коэффициент поглощения для индуцированных переходов из выражения

$$\int a(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3 N_{12} \nu}{3hc} \left| \int \psi_1 \psi_2 \mu \psi_1'^* \psi_2'^* d\tau \right|^2, \quad (3.9)$$

где  $N_{12}$  — число пар соударяющихся молекул на  $\text{см}^3$ , на  $a\text{мага}^2$ . Для определения  $N_{12}$  можно использовать формулу<sup>6</sup>

$$N_{12} = N_1 N_2 \int_{r_0}^{r_a} e^{-\frac{V_{12}(r)}{kT}} \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (3.10)$$

выведенную из статистического рассмотрения неидеального газа. Здесь  $N_1$  и  $N_2$  — число молекул типа 1 и 2 соответственно в  $1 \text{ см}^3$  при плотности  $1 \text{ амага}$ ,  $V_{12}(r)$  — потенциальная энергия междумолекулярного взаимодействия,  $r_0$  и  $r_a$  — минимальный и максимальный радиусы взаимодействия. В том случае, когда рассматривается индуцированное поглощение в чистом газе, число  $N_{12}$ , полученное из (3.10), надо умножить на  $\frac{1}{2}$ , так как иначе каждая соударяющаяся пара будет учитываться дважды.

Для полосы поглощения  $\text{H}_2$ , индуцированной  $\text{HCl}$ , вычисленное значение интегрального коэффициента поглощения равно  $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  на  $1 \text{ см}$  пути, на  $a\text{мага}^2$ , что близко к экспериментальной величине  $(2,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-2} \text{ амага}^{-2})$ <sup>48</sup>.

Индуцированное поглощение в неполярном газе было впервые теоретически рассмотрено Мицусимой<sup>49,50</sup>. Этот автор исходил, однако, из неверного предположения, считая, что поглощение света неполярной двухатомной молекулой происходит лишь вследствие ее поляризации квадрупольным полем второй неполярной молекулы. Теория Мицусимы не могла объяснить всех особенностей индуцированного поглощения и, в частности, поглощения, индуцированного атомами инертных газов, которые не создают ни дипольных, ни квадрупольных полей.

Кранендонк и Бирд<sup>51,5</sup>, выполнившие детальный расчет индуцированного поглощения в  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ , показали, что поглощение при частоте колебания неполярной молекулы 1 при соударении ее с неполярной молекулой 2

обусловлено дипольным моментом, который возникает в результате наложения трех следующих эффектов:

1) возмущения электронных волновых функций молекул при перекрывании их электронных оболочек, которое убывает экспоненциально с увеличением междумолекулярного расстояния;

2) поляризации поглощающей молекулы 1 квадрупольным полем молекулы 2, которое пропорционально  $r^{-4}$ ;

3) поляризации молекулы 2 квадрупольным полем молекулы 1, также пропорциональным  $r^{-4}$ .

Второй из этих эффектов вызывает поглощение, пропорциональное квадрату производной поляризуемости молекулы 1 по междядерному расстоянию, третий эффект—поглощение, пропорциональное квадрату производной квадрупольного момента этой молекулы. Все три эффекта, по крайней мере в случае  $H_2$  и  $D_2$ , дают в выражении для коэффициента индуцированного поглощения члены одинакового порядка величины. Вследствие того, что силы, возникающие при наложении электронных оболочек, мало зависят от относительной ориентации молекул, они неэффективны в индуцировании вращательных переходов и вызывают поглощение главным образом в  $Q$ -ветви, в то время как квадрупольные силы, имеющие большую угловую зависимость, приводят в основном к поглощению в  $O$ -и  $S$ -ветвях. Полоса поглощения, соответствующая первому обертому колебанию неполярной молекулы, как было показано в работе<sup>17</sup> для молекулы  $H_2$ , возникает преимущественно вследствие квадрупольного взаимодействия молекул.

Дипольный момент, вызывающий поглощение света неполярной двухатомной молекулой при соударении ее с атомом инертного газа, согласно Кранендонку и Бирду<sup>46</sup> образуется в результате перекрывания электронных орбит взаимодействующих партнеров и поляризации атома инертного газа квадрупольным полем двухатомной молекулы.

Теория, развитая Кранендонком и Бирдом, позволяет получить для интегрального коэффициента поглощения в  $H_2$  и смеси  $H_2$ —Не значения, близкие к экспериментальным, и дает правильную величину отношения интенсивностей отдельных ветвей. Так, например, для чистого  $H_2$  теория дает отношение интенсивностей ветвей  $Q : S : O = 1 : 0,87 : 0,05$ , а экспериментальное отношение равно  $1 : 0,8 : 0,04$ . Вычисления показывают, в частности, что интенсивность  $Q$ -ветви для чистого  $H_2$  и смеси  $H_2$ —Не должна быть приблизительно одинаковой, а  $S$ -ветвь должна быть значительно слабее в случае смеси. Такое соотношение интенсивностей как видно из рис. 5 и 6, действительно наблюдается на опыте.

Детальное вычисление интегрального коэффициента поглощения для индуцированных переходов в  $H_2$  и  $D_2$  было выполнено также Бриттоном и Кроуфордом<sup>42</sup>.

Поскольку  $Q$ -ветвь обусловлена в основном перекрыванием электронных оболочек молекул, а  $S$ -ветвь поляризацией молекул их квадрупольными полями, поглощение в  $Q$ -ветви происходит в момент тесного сближения молекул, в то время как поглощение в  $S$ -ветви может возникать при относительно большом расстоянии между соударяющимися молекулами. Отсюда становится понятным, почему линии  $S$ -ветви полосы поглощения водорода, в отличие от  $Q$ -ветви, не расщепляются при высоких давлениях. Действительно, расщепление компонент  $S$ -ветви должно быть значительно меньше, чем компонент  $Q$ -ветви, так как величины расщепления, связанного с вращением соударяющейся пары, обратно пропорциональна расстоянию между молекулами.

Уэлш и соавторы<sup>17</sup> использовали величину расщепления  $\Delta\nu_{PR}$   $Q$ -ветви при  $q_P = 0$  для оценки среднего расстояния  $r$  наибольшего сближения

молекул во время соударения по формуле

$$\Delta\nu_{PR} = V \sqrt{\frac{8BkT}{hcv}}, \quad (3.11)$$

где  $B = \frac{h}{8\pi cm^2}$ ,  $m$  — приведенная масса молекул,  $T$  — абсолютная температура и  $\nu$  — частота в  $\text{см}^{-1}$ . Для смеси  $\text{H}_2$  —  $\text{He}$   $r$  получается равным 3,6 Å. Этот результат может рассматриваться как экспериментальное подтверждение того, что поглощение в  $Q$ -ветви происходит при расстояниях между молекулами, близких к сумме их радиусов (2,8 Å для пары  $\text{H}_2$  —  $\text{He}$ ).

Отсутствие расщепления  $Q_c$ -максимума полосы поглощения  $\text{H}_2$  и отмеченная в предыдущем разделе связь между его интенсивностью и интен-

сивностью  $S$ -ветви позволяет предполагать, что  $Q_c$ -составляющая является той частью  $Q$ -ветви, которая обусловлена квадрупольным взаимодействием молекул<sup>14,17</sup>.

Индукированное поглощение в конденсированной фазе. Межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и твердых телах также приводит к поляризации молекул и появлению у них индуцированных колебательных спектров поглощения. Полосы поглощения таких неполярных соединений, как  $\text{H}_2$ <sup>53,54,55</sup>,  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ <sup>56,57,58</sup>, в конденсированной фазе аналогичны по своей структуре индуцированным колебательно-вращательным полосам соответствующих газов. Полосы поглощения жидкого и твердого водорода (рис. 8) состоит из  $Q$ -ветви и линий  $S(0)$  и  $S(1)$ .  $Q$ -ветвь имеет два максимума:  $Q_c$ , частота которого близка к частоте чистоколебательного перехода в свободной молекуле, и  $Q_R$ .

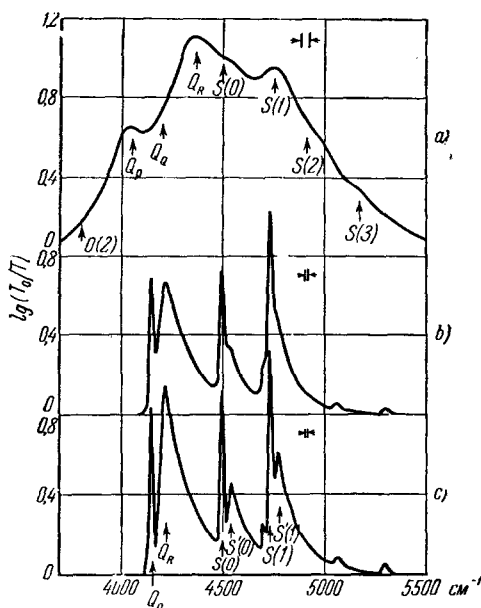


Рис. 8. Основная колебательно-вращательная полоса поглощения водорода: а — газ, 3400 атм, 298° К (плотность 1014 амага), б — жидкость, 18° К (плотность 817 амага), в — твердый  $\text{H}_2$ , 11° К (плотность 972 амага)<sup>53</sup>.

Максимум  $Q_R$  отсутствует вследствие малой интенсивности разностных компонентов ( $\nu$ ,  $-\nu_k$ ) при низких температурах. Каждая из  $S$ -линий также состоит из двух основных максимумов. Один из них, более резкий и интенсивный, имеет частоту, близкую к частоте соответствующей  $S$ -линии свободной молекулы, а второй,  $S'$ , смещен в сторону больших частот и имеет приблизительно такой же контур, как максимум  $Q_R$ . Как было показано в работах<sup>53,54</sup>, поглощение в  $Q_c$ -максимуме и тех максимумах  $S$ -ветви, которые лежат при частотах, характерных для свободной молекулы, вызвано квадрупольным взаимодействием молекул; поглощение в  $Q_R$ - и  $S'$ -максимумах — обменным взаимодействием. В кристалле асимметричное возмущение поглощающих молекул может быть вызвано хаотической ориентацией свободной вращающихся молекул и колебаниями кристаллической решетки. Опыт показывает<sup>53</sup>, что первый тип возмущения имеет место при квадрупольном взаимодействии, и оба типа — при обменном взаимодействии. Смещение максимумов  $Q_R$  и  $S'$  в сторону больших частот по сравнению с частотами  $Q$ -ветви и  $S$ -линий свободной молекулы связано



с изменением кинетической энергии поступательного движения поглощающих молекул, которое в случае твердого  $\text{H}_2$  имеет характер колебаний решетки<sup>13, 54</sup>.

Интенсивность индуцированного поглощения в жидкостях и твердых телах, как и в газах, мала по сравнению с интенсивностью обычного дипольного поглощения. В то время, как оптимальная толщина поглощающего слоя для полярных жидкостей составляет обычно 0,005—0,05 мм, для получения достаточно сильной полосы поглощения основного колебания  $\text{H}_2$  требуется слой жидкого водорода толщиной 8 мм. Тем не менее в жидкостях и кристаллах индуцированное поглощение интенсивнее квадрупольного. В газах относительная интенсивность индуцированного и квадрупольного поглощения, естественно, зависит от плотности газа.

#### § 4. ОДНОВРЕМЕННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Инфракрасное поглощение, связанное с одновременными колебательными переходами в молекулах, впервые наблюдалось Уэлшем, Кроуфордом, Макдональдом и Чисхольмом<sup>12</sup> в 1951 г. Исследуя индуцированное поглощение в газах при высоком давлении, эти авторы обнаружили, что полоса поглощения  $\text{H}_2$  в области частоты первого обертона колебания этой молекулы имеет сложное строение, которое можно объяснить наложением на обертоновую колебательно-вращательную полосу водорода второй полосы поглощения с такой же вращательной структурой, но несколько смещенной в сторону больших частот. Авторы высказали предположение, что эта вторая полоса поглощения возникает в результате двойных переходов, при которых обе соударяющиеся молекулы испытывают основной колебательный переход.

В дальнейшем возможность таких переходов была доказана большим числом экспериментальных работ по индуцированному поглощению в бинарных смесях, где одновременные колебательные переходы проявляются в виде новых полос поглощения, наблюдающихся лишь в данной смеси и отсутствующих в спектрах каждого из ее компонентов в отдельности. Фаренфорт и Кетелар<sup>59, 60, 61, 6</sup> наблюдали следующие новые полосы поглощения в газообразных смесях  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ :

$$\begin{aligned}\text{CO}_2 + \text{H}_2 & 6505 \pm 7 \text{ см}^{-1}, \\ \text{CO}_2 + \text{O}_2 & 3895 \pm 5 \text{ см}^{-1}, \\ \text{CO}_2 + \text{N}_2 & 4670 \pm 5 \text{ и } 2995 \pm 3 \text{ см}^{-1}.\end{aligned}$$

Эти полосы поглощения были отнесены авторами к одновременным колебательным переходам, в которых частоты  $\nu_3$  и  $\nu_2$  молекулы  $\text{CO}_2$  комбинируют с частотами основных колебаний двухатомных молекул. Вычисления дают для таких переходов значения частот, близких к экспериментальным:

$$\begin{aligned}\nu_3(\text{CO}_2) + \nu(\text{H}_2) &= 2349 + 4160 = 6509 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_3(\text{CO}_2) + \nu(\text{O}_2) &= 2349 + 1555 = 3904 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_3(\text{CO}_2) + \nu(\text{N}_2) &= 2349 + 2331 = 4680 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_2(\text{CO}_2) + \nu(\text{N}_2) &= 667 + 2331 = 2998 \text{ см}^{-1}.\end{aligned}$$

На рис. 9 в качестве примера показано появление новой полосы поглощения у  $4670 \text{ см}^{-1}$  при добавлении  $\text{N}_2$  к  $\text{CO}_2$  (толщина поглощающего слоя 100 см, максимальное давление смеси газов 75 атм). Слабая полоса поглощения у  $4640 \text{ см}^{-1}$  в спектре чистого  $\text{CO}_2$  соответствует первому обертому колебания  $\nu_3$  молекулы  $\text{CO}_2$ ; ее интенсивность мало увеличивается при повышении плотности газа.

Кулон, Робин и Водар<sup>62</sup> наблюдали одновременные колебательные переходы в молекулах  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2$ . На рис. 10 приведены инфракрасные спектры  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$  и их смесей при разных плотностях газа. По оси ординат отложен коэффициент экстинкции  $\varepsilon = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I}$ . Как видно из рисунка,

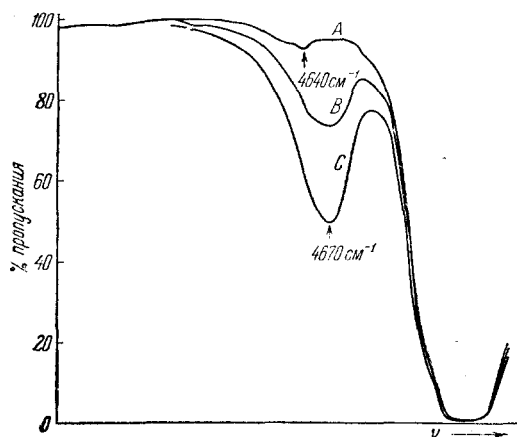


Рис. 9. Появление полосы поглощения, связанной с одновременными колебательными переходами, в смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ :

A— $\text{CO}_2$  41,8 амага, B— $\text{CO}_2$  41,8 амага +  $\text{N}_2$  36,2 амага, C— $\text{CO}_2$  41,8 амага +  $\text{N}_2$  94,3 амага<sup>60</sup>.

наблюдается не только в газах, но и в жидких бинарных смесях при использовании достаточно большой толщины поглощающего

в спектрах смесей газов наблюдается полоса поглощения (A), отсутствующая в спектрах чистых  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2$ . Ее частота, 7050  $\text{см}^{-1}$ , в пределах точности измерений равна сумме колебательных частот молекул  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2$ :

$$\nu(\text{HCl}) + \nu(\text{H}_2) = 2886 + 4160 = 7046 \text{ см}^{-1}.$$

Появление в инфракрасном спектре частот, равных сумме частот колебаний двух различных молекул, было обнаружено, кроме того, в газообразных смесях  $\text{HBr} + \text{H}_2$ <sup>23</sup>,  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  и  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$ <sup>38</sup>.

Инфракрасное поглощение, обусловленное одновременными колебательными переходами,

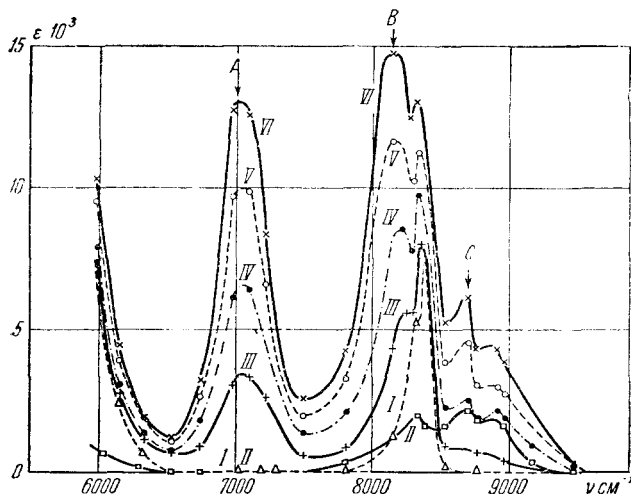


Рис. 10. Инфракрасные спектры поглощения смесей  $\text{HCl}$  с  $\text{H}_2$ :

I— $\text{HCl}$ , 106 амага, II— $\text{H}_2$  500 атм, III— $\text{HCl} + \text{H}_2$ , 220 атм, IV— $\text{HCl} + \text{H}_2$ , 430 атм, V— $\text{HCl} + \text{H}_2$ , 620 атм, VI— $\text{HCl} + \text{H}_2$ , 845 атм. Толщина поглощающего слоя 42 см, температура 105° С<sup>62</sup>.

слоя. Кетелар и Хоге<sup>63,64,65,66,39</sup> детально исследовали одновременные колебательные переходы в смесях  $\text{CS}_2$  с большим числом различных соединений, а также в смесях хлороформа и бромформа с  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , причем наряду с суммарными авторы наблюдали также разностные ком-

бинации частот двух молекул. На рис. 11 воспроизведены инфракрасные спектры поглощения чистых  $\text{CS}_2$  и  $\text{Br}_2$  и смеси равных по объему частей этих соединений при толщине поглощающего слоя 5 мм. В спектре смеси  $\text{CS}_2 + \text{Br}_2$  видны две новые полосы поглощения у  $1807$  и  $1204 \text{ см}^{-1}$ , расположенные по обе стороны от очень интенсивной полосы поглощения у  $1510 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей антисимметричному валентному колебанию  $\nu_3$  молекулы  $\text{CS}_2$ . Частоты новых полос хорошо совпадают с вычисленными частотами одновременных колебательных переходов в молекулах  $\text{CS}_2$  и  $\text{Br}_2$ :

$$\nu_3(\text{CS}_2) + \nu(\text{Br}_2) = 1510 + 306 = 1817 \text{ см}^{-1},$$

$$\nu_3(\text{CS}_2) - \nu(\text{Br}_2) = 1510 - 306 = 1204 \text{ см}^{-1}.$$

Аналогичные спектры поглощения были получены Кетеларом и Хогем для смесей  $\text{CS}_2$  с  $\text{I}_2$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{SnI}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Br}_2$  и целого ряда других соединений. В случае сложных молекул одновременные колебательные переходы

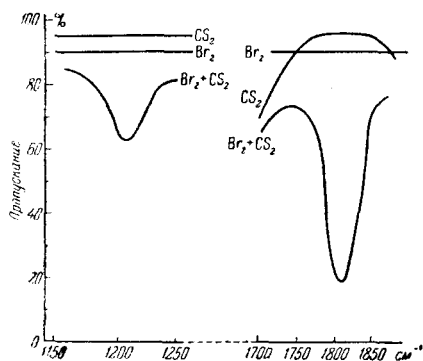


Рис. 11. Инфракрасные спектры поглощения  $\text{CS}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и смеси  $\text{Br}_2 + \text{CS}_2$  <sup>63</sup>.

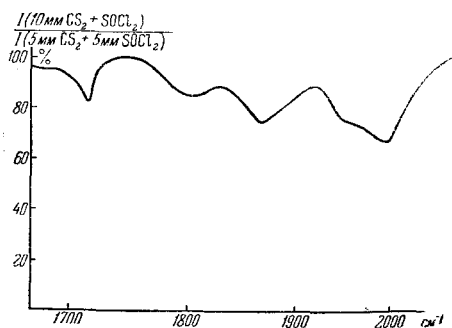


Рис. 12. Инфракрасное поглощение, обусловленное одновременными колебательными переходами в молекулах  $\text{CS}_2$  и  $\text{SOCl}_2$  <sup>65</sup>.

приводят к появлению в инфракрасном спектре целой системы полос, воспроизводящей низкочастотный колебательный спектр данного соединения, смещенный в сторону бóльших частот на частоту  $\nu_3$   $\text{CS}_2$ . На рис. 12 показан инфракрасный колебательный спектр, обусловленный одновременными переходами в молекулах  $\text{CS}_2$  и  $\text{SOCl}_2$ . Максимумы поглощения расположены у частот  $1716, 1807, 1863, 1950$  и  $2003 \text{ см}^{-1}$ , которые являются комбинациями частоты  $\nu_3$   $\text{CS}_2$  с частотами  $201, 292, 348, 435$  и  $488 \text{ см}^{-1}$  молекулы  $\text{SOCl}_2$  соответственно. Эти значения хорошо согласуются с частотами колебаний  $\text{SOCl}_2$ , полученными из спектра комбинационного рассеяния света:  $192, 283, 343, 443, 488 \text{ см}^{-1}$ .

Смещение низкочастотного спектра молекул в сторону бóльших частот позволяет использовать одновременные переходы для анализа колебательного спектра соединений, малоприспособных для исследования их с помощью комбинационного рассеяния света <sup>66, 67</sup>. Эта методика может быть применена, однако, лишь к ограниченному кругу соединений, которые сохраняют достаточную прозрачность в области частот одновременных переходов при толщине поглощающего слоя 2—10 мм. Если колебательные частоты исследуемого соединения лежат в пределах  $160—500 \text{ см}^{-1}$ , в качестве второго из компонентов смеси удобно использовать  $\text{CS}_2$ , так как он не имеет полос поглощения в области  $1500—2100 \text{ см}^{-1}$ .

Помимо описанных выше чисто колебательных одновременных переходов, в последнее время были обнаружены и изучены также электроно-

колебательные и колебательно-вращательные одновременные переходы в молекулах (см.<sup>39</sup>). Последние играют особую важную роль в индуцированном инфракрасном поглощении жидкостей и твердых тел, так как эффективность одновременных переходов, в отличие от одиночных индуцированных переходов, не снижается в том случае, когда индуцированный дипольный момент возникает при взаимодействии нескольких молекул<sup>41, 55</sup>.

**Интенсивность поглощения и механизм взаимодействия молекул.** Интенсивность инфракрасного поглощения, обусловленного одновременными колебательными переходами, в случае смеси газов увеличивается приблизительно пропорционально произведению плотностей компонентов смеси. Это указывает на то, что в газообразной фазе одновременные переходы так же, как и одиночные индуцированные переходы, происходят в момент бимолекулярных соударений, когда соударяющиеся молекулы образуют нестабильный комплекс с временем жизни порядка  $10^{-13}$  сек.

Численные значения некоторых интегральных коэффициентов поглощения на 1 см пути на  $\text{амарга}^2$ , экстраполированные к нулевой плотности газа, даны в таблице III. Для удобства сравнения с коэффициентами поглощения обычных инфракрасных полос в последнем столбце таблицы приведены значения интегральных коэффициентов поглощения для тех же одновременных переходов, вычисленных в предположении, что число соударяющихся молекул равно общему числу молекул газа при давлении 1 атм.

Таблица III  
Интегральные коэффициенты поглощения  
для одновременных колебательных переходов

	Частота (см <sup>-1</sup> )	Коэфф. поглощения (см <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> амарга <sup>-2</sup> )	Коэфф. поглощения (см <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ) при $2,7 \cdot 10^{19}$ поглощающих единиц на 1 см <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	6510	$8,8 \cdot 10^{-4} 39$	$2,8 \cdot 10^{-2} 6$
CO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	3903	$0,29 \cdot 10^{-4} 39$	$0,63 \cdot 10^{-3} 6$
CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	4670	$0,83 \cdot 10^{-4} 39$	$1,8 \cdot 10^{-3} 6$
CO <sub>2</sub> +N <sub>2</sub>	2996	$0,91 \cdot 10^{-4} 39$	$1,9 \cdot 10^{-3} 6$
HCl+H <sub>2</sub>	7050	$3,3 \cdot 10^{-4} 48$	
HBr+H <sub>2</sub>	6720	$2,0 \cdot 10^{-4} 48$	

Принимая во внимание наличие двух больших парциальных дипольных моментов в молекуле CO<sub>2</sub>, можно предполагать, что индуцированный дипольный момент, возникающий при сближении CO<sub>2</sub> с неполярной двухатомной молекулой, практически полностью обусловлен электростатическим взаимодействием молекул. В этом случае, как было показано Фаренфортом<sup>6</sup>, интегральный коэффициент поглощения для одновременных переходов может быть вычислен теоретически.

Дипольный момент соударяющейся пары молекул, индуцированный их электрическими полями, равен:

$$\mu = \alpha_1 E_2 + \alpha_2 E_1, \quad (4.1)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — поляризуемости молекул 1 и 2,  $E_1$  и  $E_2$  — напряженности электрических полей молекул 1 и 2 в точках центров тяжести молекул 2 и 1 соответственно. Согласно (3.5) та часть индуцированного дипольного момента (3.3), которая вызывает поглощение при

частоте  $\nu_{1i} = \nu_{2j}$ , будет:

$$\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi_i \partial \eta_j} \right)_0^2 \xi_i \eta_j = \left( \frac{\partial^2 (a_2 E_1 + E_2 a_1)}{\partial \xi_i \partial \eta_j} \right)_0 \xi_i \eta_j. \quad (4.2)$$

Для одновременного перехода, в котором частота колебания двухатомной молекулы комбинирует с частотой антисимметричного валентного колебания  $\nu_3 \text{CO}_2$ , интегральный коэффициент поглощения, отнесенный к одной соударяющейся паре, равен

$$\frac{8\pi^3 (\nu_{13} + \nu_2)}{3hc} \left[ \left( \frac{\partial E_1}{\partial \xi_3} \right)_0 \left( \frac{\partial a_2}{\partial \eta} \right)_0 \right]^2 \cdot \left| \int \psi_1 \xi_3 \psi_1' d\tau \int \psi_2 \eta \psi_2' d\tau \right|^2, \quad (4.3)$$

так как  $E_1$  не является функцией  $\eta$ , а  $E_2$  не является функцией  $\xi_3$  и  $\left( \frac{\partial a_1}{\partial \xi_3} \right)_0 = 0$ . Выражение (4.3), содержащее  $a_2(\omega)$  и  $E_1(\omega, r)$ , зависит от относительной ориентации  $\omega$  и междумолекулярного расстояния  $r$  соударяющихся молекул. Усредняя эти величины по всем возможным  $\omega$  и всем  $r$  в пределах действия поляризующих сил и применяя формулу (3.10) для определения концентрации соударяющихся молекул, можно получить интегральный коэффициент поглощения для полосы с частотой  $\nu_{13} + \nu_2$ . Используя величину  $\frac{\partial a_2}{\partial \eta}$  для молекулы  $\text{N}_2$ , известную из измерения абсолютных интенсивностей линий комбинационного рассеяния, и сделав некоторые предположения относительно распределения электрических зарядов в молекуле  $\text{CO}_2$ , Фаренфорт<sup>6</sup> получил значение интегрального коэффициента поглощения для полосы  $6510 \text{ см}^{-1}$  в спектре смеси  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ , равное  $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  на 1 см пути на *амага*<sup>2</sup>. Хорошее согласие между вычисленным и экспериментальным (см. табл. III) значениями может рассматриваться как подтверждение того, что индуцированное поглощение связано в этом случае главным образом с электростатическим взаимодействием молекул.

Для одновременных колебательных переходов в смесях  $\text{HCl} - \text{N}_2$  и  $\text{HBr} - \text{N}_2$  расчет, выполненный Галатри<sup>48</sup>, дает значения коэффициентов поглощения  $1,9 \cdot 10^{-4}$  и  $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  на 1 см пути на *амага*<sup>2</sup> соответственно.

В том случае, когда одна из частот  $\nu_1$ , участвующая в одновременном колебательном переходе, разрешена в комбинационном рассеянии, а другая  $\nu_2$  — в инфракрасном спектре, интенсивность индуцированного поглощения, как было показано Колпа и Кетеларом<sup>68</sup> и Мухтаровым<sup>69</sup>, может быть выражена через интенсивность соответствующих линий в комбинационном рассеянии и инфракрасном спектре. Если  $A_2$  — интегральный коэффициент поглощения для инфракрасной полосы с частотой  $\nu_2$ , то интенсивность полосы, связанной с одновременным переходом, дается выражением<sup>68</sup>

$$\int a(\nu) d\nu = A_2 \frac{N_1 h (\nu_1 + \nu_2)}{\pi m c \nu_1 \nu_2} \left( \alpha_1'^2 + \frac{2}{9} \Delta_1'^2 \right) \int e^{\frac{-V(r)}{kT}} r^{-4} dr, \quad (4.4)$$

где  $N_1$  — число молекул, дающих переход, активный в комбинационном рассеянии, в 1  $\text{см}^3$ ;  $\alpha_1'$  и  $\Delta_1'$  — производные средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости для тех же молекул;  $m$  — приведенная

масса и  $e^{\frac{-V(r)}{kT}}$  — приближенное выражение для функции радиального распределения молекул в области взаимодействия, в которой  $V(r)$  определено так, что при  $r \rightarrow \infty$   $V(r) \rightarrow 0$ . Расчет, проведенный по формуле (4.4), дает для интегрального коэффициента поглощения полосы  $6510 \text{ см}^{-1}$  в смеси  $\text{CO}_2 - \text{N}_2$  значение  $6,3 \cdot 10^{-4}$  или  $12 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  на 1 см

пути на  $\alpha_m a^2$  в зависимости от того, какое из двух встречающихся в литературе значений производной поляризуемости молекулы  $H_2$  используется при вычислениях.

В случае жидкостей одновременные переходы могут происходить либо в результате взаимодействия двух молекул, тесно сближающихся на короткий период времени, либо в результате взаимодействия одной из поглощающих молекул со всеми окружающими при обычных междумолекулярных расстояниях. Для того чтобы решить этот вопрос, Кетелар и Хогс<sup>70, 66</sup> исследовали изменение полосы поглощения у  $1807\text{ см}^{-1}$  в смеси  $CS_2$  и  $Br_2$  при изменении температуры. Было установлено, что полуширина полосы для одновременного перехода в жидкой смеси в отличие от того, что наблюдается для индуцированных полос поглощения в сжатых газах, не изменяется при понижении температуры. Интенсивность полосы при понижении температуры увеличивается, причем отношение интенсивностей для  $-78,5^\circ$  и  $+28^\circ\text{C}$  равно 1,44 при отношении  $CS_2$  и  $Br_2$  3:1 по объему. Если предположить, что одновременные переходы происходят при соударении двух молекул, то понижение температуры должно увеличивать интенсивность полосы только из-за увеличения числа молекул на оптическом пути вследствие сжатия жидкости. Если же одна из поглощающих молекул взаимодействует со всеми окружающими, усиление поглощения будет обусловлено, помимо этого эффекта, также увеличением напряженностей электрических полей, окружающих молекул вследствие уменьшения междумолекулярных расстояний. Во втором случае должно иметь место соотношение:

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \left( \frac{V_{T_1}}{V_{T_2}} \right)^{-3}, \quad (4.5)$$

где  $V_{T_1}$  и  $V_{T_2}$  — объемы одной грамм-молекулы смеси при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно. Из (4.5) для смеси  $CS_2$  и  $Br_2$  (3:1 по объему) получаем:

$$\frac{I_{-78,5}}{I_{+28}} = 1,52.$$

Хорошее соответствие между вычисленной и экспериментальной величинами для отношения интенсивностей, а также отсутствие изменения полуширины полосы указывают на то, что в жидкостях одновременные переходы происходят, по-видимому, при общем взаимодействии всех соседних молекул. Следует отметить, что даже при симметричном окружении одной из поглощающих молекул другими молекулами, эффективность одновременных колебательных переходов не будет уменьшена взаимной компенсацией электрических полей окружающих молекул, так как интенсивность поглощения пропорциональна средней величине квадрата напряженности электрического поля, которая в каждый момент времени отлична от нуля из-за различия фазовых углов колебания окружающих молекул<sup>66, 65</sup>.

Отношение интенсивностей суммарной и разностных полос. Возникновение одновременных колебательных переходов с частотами, равными сумме и разности частот двух различных молекул, иллюстрируется рис. 13, на котором показана система колебательных уровней энергии двух взаимодействующих осцилляторов. Переходам, в которых принимает участие одна из взаимодействующих молекул, соответствуют стрелки со значками  $\nu_1$  и  $\nu_2$ . Одновременные переходы с частотами  $\nu_1 + \nu_2$  и  $\nu_1 - \nu_2$  обозначены стрелками  $S$  и  $D$  соответственно.

Отношение интенсивностей суммарных и разностных полос дается выражением <sup>66, 70</sup>:

$$\frac{I_-}{I_+} = \frac{\nu_{1i} - \nu_{2j}}{\nu_{1i} + \nu_{2j}} e^{-\frac{h\nu_{2j}}{kT}}, \quad (4.6)$$

которое может быть непосредственно получено из сравнения интегральных коэффициентов поглощения для одновременных переходов с частотами  $\nu_{1i} + \nu_{2j}$  и  $\nu_{1i} - \nu_{2j}$ , если учесть населенность энергетических уровней. Больцмановский множитель  $e^{-\frac{h\nu_{2j}}{kT}}$  дает часть молекул 2, находящихся в первом возбужденном состоянии, из которого они могут совершить одновременный переход с частотой  $\nu_{1i} - \nu_{2j}$ .

Из рассмотрения формулы (4.6) следует, что при комнатной температуре разностные полосы поглощения могут проявиться с достаточной интенсивностью лишь в том случае, когда частота  $\nu_{2j}$  не больше нескольких сотен  $\text{см}^{-1}$ . Отсюда становится понятным, почему в исследованных газообразных смесях, где  $h\nu_{2j} \gg kT$ , были обнаружены только суммарные полосы поглощения. В растворах, где наряду с суммарными наблюдались также разностные полосы поглощения, отношение их интенсивностей согласуется с величиной, вычисленной по формуле (4.6) <sup>65</sup>.

Правила отбора. Правила отбора для одновременных колебательных переходов были рассмотрены Хоге и Кетеларом <sup>70</sup>, Колпа и Кетеларом <sup>68</sup> и Мухтаровым <sup>69</sup>.

Из выражения для матричных элементов индуцированного дипольного момента (3.5) следует, что одновременные колебательные переходы с частотами  $\nu_{1i} \pm \nu_{2j}$  будут проявляться в инфракрасном спектре, если коэффициент при  $\xi_i \eta_j$  в разложении в ряд индуцированного дипольного момента (3.3) имеет конечную величину. Рассмотрим три случая.

1. Предположим, что молекула 1 имеет дипольный момент  $M_1$ , величина которого зависит от  $\xi_i$  следующим образом:

$$M_1 = (M_1)_0 + \left( \frac{\partial M_1}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \dots, \quad (4.7)$$

а поляризуемость  $\alpha_2$  молекулы 2 зависит от  $\eta_j$ , так, что

$$\alpha_2 = (\alpha_2)_0 + \left( \frac{\partial \alpha_2}{\partial \eta_j} \right)_0 \eta_j + \dots \quad (4.8)$$

При сближении молекул электрическое поле молекулы 1 индуцирует в молекуле 2 дипольный момент, величина которого пропорциональна  $M_1 \alpha_2$ . Вычисляя это произведение из (4.7) и (4.8), получим ряд, аналогичный (3.3), в котором коэффициент при  $\xi_i \eta_j$  равен

$$\left( \frac{\partial M_1}{\partial \xi_i} \right)_0 \left( \frac{\partial \alpha_2}{\partial \eta_j} \right)_0. \quad (4.9)$$

Для того чтобы это выражение было отлично от нуля, необходимо, чтобы частота  $\nu_{1i}$  была активна в инфракрасном спектре  $\left( \left( \frac{\partial M_1}{\partial \xi_i} \right)_0 \neq 0 \right)$ , а частота  $\nu_{2j}$  активна в спектре комбинационного рассеяния  $\left( \left( \frac{\partial \alpha_2}{\partial \eta_j} \right)_0 \neq 0 \right)$ . Меняя обозначения, относящиеся к молекулам 1 и 2,

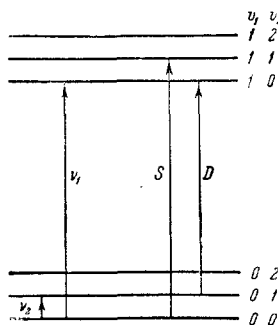


Рис. 13. Энергетические уровни двух взаимодействующих осцилляторов <sup>70</sup>.

на обратные, получим аналогичное (4.9) выражение для случая, когда частота  $\nu_{2j}$  активна в инфракрасном спектре, а частота  $\nu_{1i}$  — в спектре комбинационного рассеяния. Таким образом, если индуцированный дипольный момент целиком обусловлен дипольным взаимодействием молекул, одновременные переходы с частотами  $\nu_{1i} \pm \nu_{2j}$  будут проявляться в инфракрасном спектре лишь в том случае, когда одна из комбинирующих частот разрешена по крайней мере в инфракрасном спектре, а другая по крайней мере в комбинационном рассеянии света. Следует подчеркнуть, что для дипольной индукции, объясняющей большинство наблюдавшихся до настоящего времени одновременных колебательных переходов, не обязательно, чтобы величина постоянного дипольного момента ( $M_1$ ), или ( $M_2$ ), не равнялась нулю; необходимо лишь, чтобы  $\left(\frac{\partial M_1}{\partial \xi_i}\right)_0$  или  $\left(\frac{\partial M_2}{\partial \eta_j}\right)_0$  имело конечную величину.

2. Предположим, что величина квадрупольного момента молекулы 1 зависит от  $\xi_i$  следующим образом:

$$Q_1 = (Q_1)_0 + \left(\frac{\partial Q_1}{\partial \xi_i}\right)_0 \xi_i + \dots, \quad (4.10)$$

а зависимость поляризуемости  $\alpha_2$  молекулы 2 от  $\eta_j$  дается выражением (4.8). В этом случае величина индуцированного дипольного момента будет содержать член, пропорциональный

$$\left(\frac{\partial Q_1}{\partial \xi_i}\right)_0 \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial \eta_j}\right)_0 \xi_i \eta_j. \quad (4.11)$$

Квадрупольный момент ведет себя по отношению к операциям симметрии так же, как поляризуемость молекулы. Поэтому, если по причинам симметрии  $\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial \xi_i}\right)_0 = 0$  и, следовательно, частота  $\nu_{1i}$  запрещена в комбинационном рассеянии,  $\left(\frac{\partial Q_1}{\partial \xi_i}\right)_0$  также равно нулю. Отсюда следует, что выражение (4.11) будет отлично от нуля, если частоты  $\nu_{1i}$  и  $\nu_{2j}$  обе активны в комбинационном рассеянии. В этом случае одновременный колебательный переход будет обусловлен поляризацией одной из поглощающих молекул полем колеблющегося квадрупольа другой молекулы. Индукцией этого типа можно объяснить одновременные колебательные переходы в двух молекулах  $\text{H}_2^{12}$  и в паре  $\text{H}_2 - \text{N}_2^{38}$ . Для одновременных переходов, наблюдавшихся в смесях  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ , дипольный момент, индуцированный квадрупольным взаимодействием молекул, строго равен нулю, так как частоты  $\nu_2$  и  $\nu_3$   $\text{CO}_2$  запрещены в комбинационном рассеянии.

3. Как было показано в § 3, в образовании индуцированного дипольного момента, помимо электростатических сил, существенную роль может играть также обменное взаимодействие молекул. Интенсивность одновременных переходов, связанных с обменным взаимодействием молекул, будет, по-видимому, меньше интенсивности переходов, индуцированных дипольным и квадрупольным взаимодействием. Однако в том случае, когда обе частоты  $\nu_{1i}$  и  $\nu_{2j}$  запрещены в комбинационном рассеянии света или одна из этих частот запрещена как в инфракрасном спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния, т. е. когда одновременный колебательный переход не может быть индуцирован электростатическими полями молекул, возможно появление в инфракрасном спектре полосы с частотами  $\nu_{1i} \pm \nu_{2j}$  вследствие обменного взаимодействия молекул. Переходы этого типа еще не наблюдались.



## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. U. Condon, *Phys. Rev.* **41**, 759 (1932).
2. M. F. Crawford, R. E. MacDonald, *Can. J. Phys.* **36**, 1022 (1958).
3. M. F. Crawford, I. R. Dagg, *Phys. Rev.* **91**, 1569 (1953).
4. N. Sheppard, D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. A* **238**, 69 (1956).
5. J. Van Kranendonk, R. B. Bird, *Physica* **17**, 953 (1951).
6. J. Fahrenfort, Dissertation, Amsterdam, 1955.
7. L. Galatry, B. Vodar, *Compt. Rend.* **240**, 1072 (1955).
8. А. Н. Теренин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 5, 371 (1943).
9. M. F. Crawford, H. L. Welsh, J. L. Locke, *Phys. Rev.* **75**, 1607 (1949).
10. H. L. Welsh, M. F. Crawford, J. L. Locke, *Phys. Rev.* **76**, 580 (1949).
11. M. F. Crawford, H. L. Welsh, J. C. F. MacDonald, J. L. Locket, *Phys. Rev.* **80**, 469 (1950).
12. H. L. Welsh, M. F. Crawford, J. C. F. MacDonald, D. A. Chisholm, *Phys. Rev.* **83**, 1264 (1951).
13. D. A. Chisholm, J. C. F. MacDonald, M. F. Crawford, H. L. Welsh, *Phys. Rev.* **88**, 957 (1952).
14. D. A. Chisholm, H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **32**, 291 (1954).
15. D. A. Chisholm, W. F. J. Hare, H. L. Welsh, *J. Phys. Radium* **15**, 511 (1954).
16. H. P. Gush, A. Nanassy, H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **35**, 712 (1957).
17. W. F. J. Hare, H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **36**, 88 (1958).
18. R. Coulon, B. Oksengorn, St. Robin, B. Vodar, *Compt. Rend.* **236**, 1481 (1953).
19. L. Galatry, B. Vodar, St. Robin, *Compt. Rend.* **237**, 315 (1953).
20. R. Coulon, L. Galatry, B. Oksengorn, St. Robin, B. Vodar, *J. Phys. Radium* **15**, 58 (1954).
21. R. Coulon, L. Galatry, B. Oksengorn, St. Robin, B. Vodar, *J. Phys. Radium* **15**, 641 (1954).
22. R. Coulon, L. Galatry, B. Vodar, *Cahiers Phys.*, № 71—72, 49 (1956).
23. R. Coulon, Vu Hai, *Compt. Rend.* **245**, 2247 (1957).
24. R. Coulon, B. Oksengorn, B. Vodar, *Compt. Rend.*, **239**, 964 (1954).
25. J. Fahrenfort, *Chem. Weekblad* **50**, 501 (1954).
26. J. Fahrenfort, H. de Kluiwer, T. P. J. H. Babeliowsky, *J. Phys. Radium* **15**, 617 (1954).
27. H. L. Welsh, P. E. Pashler, A. F. Dunn, *J. Chem. Phys.* **19**, 340 (1951).
28. H. L. Welsh, P. J. Sandiford, *J. Chem. Phys.* **20**, 1646 (1952).
29. R. Coulon, B. Oksengorn, St. Robin, *J. Phys. Radium* **14**, 347 (1953).
30. S. Minomura, *Rev. Phys. Chem. Japan* **24**, 49 (1954).
31. R. Kiyama, S. Minomura, K. Ozawa, *Proc. Japan Acad.* **30**, 758 (1954).
32. S. Minomura, *Rev. Phys. Chem. Japan* **26**, 9 (1956).
33. S. Minomura, *Rev. Phys. Chem. Japan* **26**, 41 (1956).
34. K. Ozawa, *Rev. Phys. Chem. Japan* **27**, 9 (1957).
35. R. Kiyama, S. Minomura, K. Ozawa, *Rev. Phys. Chem. Japan* **24**, 56 (1954).
36. G. Herzberg, *Nature* **163**, 170 (1949).
37. J. A. A. Ketelaar, J. P. Colpa, F. N. Hooge, *J. Chem. Phys.* **23**, 413 (1955).
38. B. Vodar, *Spectrochim. Acta* **14**, 213 (1959).
39. J. A. A. Ketelaar, *Spectrochim. Acta* **14**, 237 (1959).
40. Z. J. Kiss, H. P. Gush, H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **37**, 362 (1959).
41. J. Van Kranendonk, *Physica* **23**, 825 (1957).
42. R. Coulon, B. Oksengorn, St. Robin, B. Vodar, *J. Phys. Radium* **14**, 63 (1953).
43. J. Van Kranendonk, *Physica* **24**, 347 (1958).
44. R. Coulon, L. Galatry, J. Robin, B. Vodar, *J. Phys. Radium* **16**, 728 (1955).
45. R. Coulon, L. Galatry, J. Robin, B. Vodar, *Discuss. Faraday Soc.* **22**, 22 (1956).
46. J. Van Kranendonk, R. B. Bird, *Physica* **17**, 968 (1951).
47. Z. J. Kiss, H. L. Welsh, *Phys. Rev. Letters* **2**, 166 (1959).
48. L. Galatry, *J. Physique* **19**, 796 (1958).
49. M. Mizushima, *Phys. Rev.* **77**, 150 (1950).
50. M. Mizushima, *Phys. Rev.* **76**, 1268 (1949).

51. J. Van Kranendonk, R. B. Bird, Phys. Rev. **82**, 964 (1951).
  52. F. R. Britton, M. F. Crawford, Can. J. Phys. **36**, 761 (1958).
  53. E. J. Allin, W. F. J. Hare, R. E. MacDonald, Phys. Rev. **98**, 554 (1955).
  54. W. F. J. Hare, E. J. Allin, H. L. Welsh, Phys. Rev. **99**, 1887 (1955).
  55. H. P. Gush, W. F. J. Hare, E. J. Allin, H. L. Welsh, Phys. Rev. **106**, 1101 (1957).
  56. M. L. Oxholm, D. Williams, Phys. Rev. **76**, 151 (1949).
  57. A. L. Smith, W. E. Keller, H. L. Johnston, Phys. Rev. **79**, 728 (1950).
  58. R. Van Asselt, D. Williams, Phys. Rev. **79**, 1016 (1950).
  59. J. Fahrenfort, J. A. A. Ketelaar, J. Chem. Phys. **22**, 1631 (1954).
  60. J. A. A. Ketelaar, J. Fahrenfort, Nuovo Cimento **2**, 766 (1955).
  61. J. A. A. Ketelaar, Rec. Trav. Chem. **75**, 857 (1956).
  62. R. Coulon, J. Robin, B. Vodar, Compt. Rend. **240**, 956 (1955).
  63. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, J. Chem. Phys. **23**, 749 (1955).
  64. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, J. Chem. Phys. **23**, 1549 (1955).
  65. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, Rec. Trav. Chem. **76**, 529 (1957).
  66. F. N. Hooge, Dissertation, Amsterdam, 1956.
  67. J. A. A. Ketelaar, F. N. Hooge, G. Blasse, Rec. Trav. Chem. **75**, 220 (1956).
  68. J. P. Colpa, J. A. A. Ketelaar, Physica **24**, 1035 (1958).
  69. Ч. Р. Мухтаров, Опт. и спектр. **6**, 168 (1959).
  70. F. N. Hooge, J. A. A. Ketelaar, Physica **23**, 423 (1957).
-