

## ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ

В. М. Чулановский

В инфракрасной молекулярной спектроскопии в настоящее время самой острой и самой важной методической задачей является разработка правильных и по возможности простых методов измерения интенсивности в спектре поглощения.

В предлагаемой статье дается характеристика современного состояния измерений интенсивности, говорится о тех трудностях, которые при этом приходится преодолевать, и о назначении таких измерений.

Основной характеристикой интенсивности в спектре поглощения следует считать спектральное распределение коэффициента поглощения. Этот коэффициент  $k_\nu$  связан с величиной падающего потока  $I_{0\nu}$ , потока, проходящего через поглощающий слой  $I_\nu$ , и толщиной слоя  $d$  законом Бугера

$$I_\nu = I_{0\nu} e^{-k_\nu d}. \quad (1)$$

При этом предполагается, что  $I_{0\nu}$  и  $I_\nu$  уже исправлены на отражение у границ поглощающего слоя.

Физическая природа коэффициента поглощения сложная. Нетрудно показать, что

$$k_\nu = \frac{1}{c} N h \nu g(\nu), \quad (2)$$

где  $N$  — число молекул, способных поглощать квант излучения  $h\nu$ , а  $g(\nu)$  — вероятность акта поглощения<sup>1</sup>.

Определение величины  $N$  для компонент смеси в условиях постоянства  $g(\nu)$  или при его учете является основой количественного молекулярного спектрального анализа.

Изменение величины  $g(\nu)$  является очень чувствительным индикатором воздействий на поглощающую группу атомов в молекуле, например, со стороны соседних активных атомов или их групп, или со стороны соседних молекул. Его измерение позволяет судить не только об их величине, но и об их характере.

Характеристика колебательных спектров их интенсивностью так же, как и волновым числом, носит пока еще полуэмпирический характер. Несмотря на обилие и разнообразие наблюдаемых фактов и отдельных попыток их классификации и объяснения, в настоящее время еще нет общей теории зависимости вероятности акта поглощения от внешних воздействий.

Методы абсорбционной спектроскопии (в частности, в инфракрасной области) имеют то большое преимущество перед эмиссионными (например, перед методами комбинационного рассеяния света), что они дают возможность получить абсолютную характеристику вещества, не зависящую от величины энергетического воздействия на него и потому не нуждающуюся в эталонах.

Этим существенно расширяются возможности изучения вероятности акта поглощения в разных условиях, например при сопоставлении результатов измерения для вещества в различных агрегатных состояниях, где создание общего эталона вообще невозможно. Систематическое измерение абсолютной интенсивности поглощения веществом в различных состояниях, в частности в различных растворах, дает возможность создать рационально построенную таблицу для коэффициентов поглощения, характеризующих только поглощающую молекулу и то состояние, в котором она находится, вне зависимости от свойств применяемой аппаратуры и методов измерения.

К сожалению, определение абсолютных значений интенсивности сопряжено с преодолением ряда трудностей, о которых подробнее будет сказано ниже, зависящих как от свойств аппаратуры, так и от вида спектра поглощения. При работе с имеющейся в настоящее время в обиходе спектральной аппаратурой эта задача не может считаться решенной полностью и сейчас, хотя мы, по-видимому, не далеки от ее решения.

Для выполнения чисто аналитических работ процедура измерения интенсивности может быть упрощена. Это может быть сделано, например, с помощью эталонных растворов с известной концентрацией поглощающей компоненты, близкой к определяемым, и имеющих тот же состав.

Столь же определенной аналитическая задача становится, если анализируемая смесь растворена в по возможности нейтральном растворителе до малой концентрации. В качестве такого растворителя может служить и одна из компонент смеси. Общее и в том и в другом случае состоит в сохранении одинаковости окружения поглощающих молекул при некотором изменении относительного содержания отдельных компонент. В терминах используемого для анализа закона Бугера—Бееера

$$I_{\nu} = I_{0\nu} e^{-\sum k_{\nu i} c_i d} \quad (3)$$

это означает, что в пределах используемых концентраций отдельных компонент ( $c_i$ ) их коэффициенты поглощения  $k_{\nu i}$  не зависят от этих концентраций.

Разумеется, величина этих коэффициентов, знание которых необходимо для анализа, должна быть определена при том же окружении поглощающей молекулы, как и в анализируемой смеси.

Для аналитических целей обычно интерес представляет измеряемая величина оптической плотности

$$D_{\nu} = \ln \frac{I_{0\nu}}{I_{\nu}}; \quad (4)$$

поэтому на практике можно пользоваться неисправленными значениями  $I_{0\nu}$  и  $I_{\nu}$ , лишь бы при всех измерениях, необходимых для анализа, аппаратура оставалась неизменной (кюветы, ширина щелей монохроматора и др.), так как искажения в своей главной части пропорциональны величине потока излучения. Эти искажения частью зависят от технических несовершенств аппаратуры или неправильного пользования ею, частью же носят более принципиальный характер. Первый тип искажений и меры для их устранения достаточно хорошо описаны в руководствах<sup>2, 3</sup>, и мы остановимся лишь на менее известных, вносимых при автоматической записи спектра в результате инерционности регистрирующего устройства. Скорость поворота призмы на практике почти никогда не бывает настолько малой, чтобы эта инерционность, усредняющая запись по времени, не сказалась в уменьшении практической разрешающей силы, неконтролируемом снижении пиков интенсивности, потере деталей в ее распределении, а иногда и в по-

явлении ложной асимметрии полосы. Их можно избежать измерением по точкам с использованием автоматической записи, понятным из рис. 1.

Кювета перемещается от руки лишь после того, как показание стрелки становится устойчивым. При этом не только устраняются указанные выше искажения записи, но и дается частая проверка нуля. Такая запись, разумеется, требует больше времени (в зависимости от густоты спектральных точек), но она необходима во всех ответственных случаях, так как дает гораздо более надежные и точные значения интенсивности. Измерение полученной записи, необходимое для вычисления величины оптической плотности в этом случае гораздо проще, чем при записи кривой.

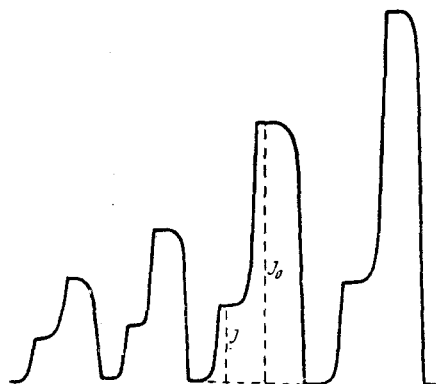


Рис. 1. Запись спектра при измерении по точкам.

Основная трудность при измерении интенсивности поглощения в инфракрасной области состоит в правильном учете искажений, вносимых конечной шириной щелей монохроматора, которые, из-за недостатка в чувствительности индикатора, нельзя сделать меньше определенной (в зависимости от величины потока излучения) величины.

Конечная величина щелей ведет к тому, что при установке монохроматора на определенное волновое число  $\nu_0$  и освещение его входной щели совершенно монохроматическим излучением, в спектре будет записано

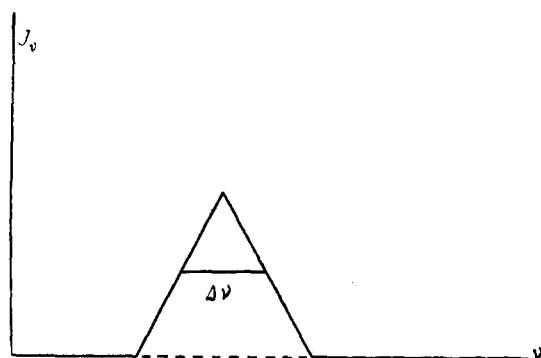


Рис. 2. Определение спектральной ширины щели  $\Delta\nu$ .

распределение интенсивности примерно в виде равнобедренного треугольника, как это изображено на рис. 2. В этом случае  $\Delta\nu$ —ширина треугольника на половине его высоты—характеризует спектральную ширину щели. Указанное на рисунке распределение интенсивности лишь приблизительно правильно. Оно несколько искажается в результате конечной разрешающей силы монохроматора, aberrаций его оптики и недостаточной компенсации искривления монохроматиче-

ской линии соответствующим искривлением входной щели. Поэтому при рассмотрении вводится понятие об эффективной ширине щели  $\Delta\nu_e$ , в котором должны быть учтены все перечисленные искажения.

Усредняющее влияние конечной ширины щели на спектр сводится прежде всего к снижению пиков полосы и ее расширению. При измерении интенсивности изолированной инфракрасной полосы необходим учет влияния  $\Delta\nu_e$  на величину истинного коэффициента поглощения в ее максимуме  $k_{\text{макс}}^{(\text{ист})}$ , истинную полуширину полосы  $\Delta\nu_{1/2}^{(\text{ист})}$ \*) и истинное значение

\*) Ширину полосы на половине ее высоты.

интегрального коэффициента поглощения  $K^{(ист)} = \int k_{\nu}^{(ист)} d\nu$ . Такой учет необходим для их вычисления из наблюдаемых значений  $k_{\text{макс}}^{(н)}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}^{(н)}$  и  $K^{(н)}$ . Интегральный коэффициент поглощения является наиболее полной характеристикой вероятности перехода из одного колебательного состояния в другое.  $k_{\text{макс}}$  чаще используется для аналитических целей. Сопоставление  $k_{\text{макс}}$  с  $\Delta\nu_{1/2}$  и  $K$  позволяет судить (в полосах простой формы) не только о вероятности акта поглощения, но и о ее перераспределении внутри полосы.

Определение истинных значений  $k_{\text{макс}}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  и  $K$  для более или менее изолированных полос или групп полос в спектрах различных

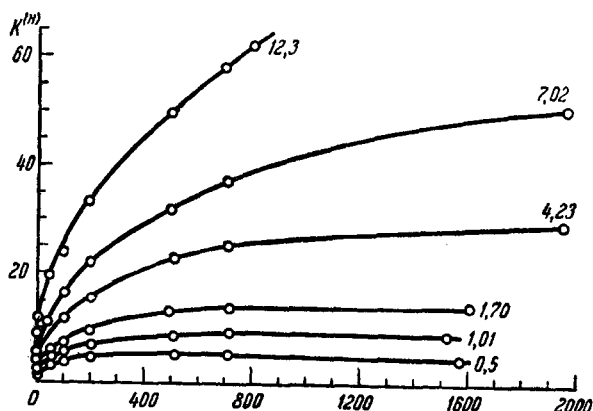


Рис. 3. Зависимость наблюдаемого интегрального коэффициента поглощения закиси азота в смеси с азотом от их суммарной уругости (в мм рт. ст.) при разной уругости  $N_2O$  (показанной в мм рт. ст. у каждой кривой).

органических соединений является одной из самых основных задач современной инфракрасной спектроскопии <sup>4</sup>.

Наиболее трудной эта задача оказывается для паров, спектры которых состоят из большого числа отдельных тонких линий, далеко не всегда разрешимых с помощью обычной инфракрасной аппаратуры. Ограничусь для случая паров описанием измерения интегральной интенсивности, представляющей для целей, поставленных в этой статье, наибольший интерес.

В этом случае зависимость между величиной регистрируемого с помощью обычной аппаратуры интегрального потока и его истинной величиной очень сложна и неучитываемым образом зависит как от ширины щелей монохроматора, так и от ширины линий <sup>3</sup>, которая сама изменяется при изменении уругости паров. Поэтому для определения интегральной интенсивности стремятся добавлением нейтрального газа, по возможности мало изменяющего определяемый коэффициент поглощения, сначала размыть вращательное строение полосы поглощения и только после этого выполняют само измерение интенсивности.

Задача, таким образом, решается в два этапа. На первом этапе работы ищется та плотность добавочного газа (при заданной плотности поглощающего), когда измеряемая величина поглощения перестает зависеть от дальнейшего увеличения его плотности. На рис. 3 дан пример таких кривых для закиси азота  $N_2O$  (полоса  $2224\text{ см}^{-1}$ ) с добавкой азота, полученных в лаборатории Томпсона <sup>5</sup>. В случае  $N_2O$  и некоторых других исследован-

ных в лаборатории газов для этого потребовалось добавление азота при давлении от одной до трех атмосфер. Работа может сильно осложниться, если в изучаемой полосе имеется сильно сжатая  $Q$ -ветвь, узкая по сравнению с  $\Delta\nu_6$ .

Второй этап может быть выполнен, например, по методу Уильсона и Уэллса <sup>7</sup>, показавших, что наблюдаемая величина интегрального поглощения газа, приведенная к единице давления  $p$  и толщины  $d$  поглощающего слоя (делением на  $pd$ ), по мере уменьшения поглощения ( $pd \rightarrow 0$ ) стремится к истинной.

Таким образом, на этом этапе экспериментальная процедура сводится к определению ряда значений  $K^{(H)} =$

$$= \int \ln \frac{I_{0\nu}^{(H)}}{I_{\nu}^{(H)}} d\nu \text{ и экстраполяции}$$

построенной по наблюдаемым значениям  $K^{(H)}$  кривой его зависимости от  $pd$  к пределу  $pd=0$ , когда, разумеется, и само  $K^{(H)}=0$ .

Истинное значение  $K$ , отнесенное к  $pd=1$ , определяется величиной тангенса угла наклона касательной к этой кривой при  $pd=0$ .

На рис. 4 изображен ряд таких кривых, полученных теми же авторами <sup>8</sup> для той же полосы закиси азота в зависимости от упругости ее паров (в мм рт. ст.) при трех различных значениях упругости азота в (атм). Из рисунка видно, что положение касательной становится близким к предельному при вполне достижимых значениях  $p_{N_2O}$ .

Гораздо большее практическое значение имеет определение абсолютной интенсивности полос поглощения в жидкости. В случае простых полос могут быть определены все три параметра, характеризующие полосу:  $k_{\max}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  и  $K$ . И все же, несмотря на видимую простоту формы полосы в жидкости и большое число исследований, до сих пор нет ни достаточно точных и надежных значений истинной величины определяемых параметров, ни даже окончательной взаимной проверки теоретических и экспериментальных методов их определения.

Трудности таких определений в инфракрасной области в основном зависят от следующих обстоятельств:

1. Достижимая с обычной аппаратурой эффективная ширина щелей монохроматора сравнима с полушириной полосы, что вносит заметные искажения в определение  $k_{\max}$  и  $\Delta\nu_{1/2}$ . Определение же  $K$  по площади кривой затрудняется очень медленным спадом интенсивности полосы. Даже если ограничиться измерением в спектральной области в пять раз большей, чем  $\Delta\nu_{1/2}$  \*), то неучтенная площадь все еще составляет около 5% <sup>8</sup>.

2. Теоретический учет искажений определяемых параметров требует знания закона истинного распределения интенсивности в полосе. Такого закона, единого для всех полос, нет.

\*) Измерение на более далеком расстоянии от полосы становится неуверенным вследствие малого поглощения.

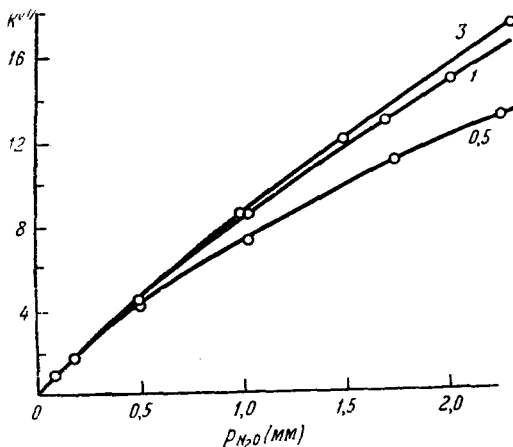


Рис. 4. Зависимость интегрального коэффициента поглощения  $N_2O$  в смеси с  $N_2$  от упругости  $N_2O$  (в мм рт. ст.). У каждой кривой обозначена суммарная упругость в атм.

3. И для теоретического расчета, и для экстраполяции наблюдаемых значений параметров к истинным необходимо знание эффективной ширины щелей прибора в зависимости от геометрической ширины и других определяющих факторов. Ни в одной работе еще не сделан строгий учет этих факторов. И все же данные, полученные в ряде работ, имеют смысл, хотя бы приближенных.

В результате многочисленных исследований было показано, что форма простых полос поглощения в среднем близка к лоренцовой, которая в простейшем виде может быть записана

$$k_\nu = \frac{a^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{b}{2}\right)^2}, \quad (5)$$

где  $k_{\text{макс}} = \frac{a^2}{(b/2)^2}$  и  $b = \Delta\nu_{1/2}$  — полуширина полосы.

Учет искажающего действия конечной ширины щелей на  $k_{\text{макс}}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  и  $K$  производился по разному<sup>8, 9, 10</sup>. Привожу его в виде простых и наглядных формул, полученных И. В. Пейсахсоном<sup>10</sup> в предположении равенства ширины входной и выходной щелей и лоренцова распределения интенсивности в полосе:

$$k_{\text{макс}}^{(\text{ист})} = k_{\text{макс}}^{(n)} \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{\Delta\nu_e}{b^{(n)}} \right)^2 \right], \quad (6)$$

$$b^{(\text{ист})2} = b^{(n)2} \left[ 1 - \left( 2 - \frac{k_{\text{макс}}^{(n)}}{3} \right) \left( \frac{\Delta\nu_e}{b^{(n)}} \right)^2 \right], \quad (7)$$

$$K^{(\text{ист})} = K^{(n)} \left[ 1 + \frac{k_{\text{макс}}^{(n)}}{12} \left( \frac{\Delta\nu_e}{b^{(n)}} \right)^2 \right]. \quad (8)$$

Эти приближенные формулы выведены для случая  $\Delta\nu_e < \frac{b}{2}$  и  $k_{\text{макс}}^{(n)} \leq 2$ . Погрешность в случае правильности лоренцовой кривой не должна превышать 3%. Причем погрешность, вносимая в интегральное поглощение при среднем  $k_{\text{макс}}^{(n)}$ , почти на порядок меньше, чем для самого  $k_{\text{макс}}^{(n)}$ .

Первые две формулы могут быть для экспериментальной проверки еще более огрублены и написаны в виде

$$b^{(n)2} = b^{(\text{ист})2} + c_1 \Delta\nu_e^2, \quad (9)$$

$$k_{\text{макс}}^{(n)} = k_{\text{макс}}^{(\text{ист})} - c_2 \Delta\nu_e^2, \quad (10)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  в первом приближении можно считать постоянными.

Из экспериментальных работ, посвященных определению истинных параметров, наибольший интерес представляет работа Рассела и Томпсона<sup>11</sup>. Ими были измерены значения  $\Delta\nu_{1/2}^{(n)}$  и  $k_{\text{макс}}^{(n)}$  для десятка полос различной полуширины нескольких веществ при разной ширине щели, а также для полосы NH в слабых растворах дифениламина и индола в  $\text{CCl}_4$  при разной концентрации.

Работа велась как с помощью дифракционной решетки, так и с призмой. Из результатов, полученных авторами, упомяну только те, которые имеют более принципиальное значение.

Было показано, что при малой ширине щели экстраполированное значение  $\Delta\nu_{1/2}$  почти не зависит от концентрации, в то время как такая зависимость для экстраполированного  $k_{\text{макс}}$  вполне заметна. Отсюда следует, что при определении истинного интегрального поглощения не следует пользоваться для жидкости методом Уильсона и Уэллса без специальной

проверки его применимости. Гораздо лучшие результаты дает формула Рамзая <sup>8</sup>

$$K^{(H)} = K^{(ист)} [1 + c k_{\text{макс}}^{(H)}], \quad (11)$$

в особенности если постоянную  $c$  брать из опыта по измерению в нескольких точках, а не вычислять с помощью дисперсионной кривой. Сопоставление экстраполированных значений  $\Delta\nu_{1/2}$  с вычисленными по формулам Пейсахсона, там где это оказывается возможным сделать, приводит к удовлетворительному согласию. Сравнение  $k_{\text{макс}}^{(H)}$  при  $\Delta\nu_e = \frac{1}{2} \Delta\nu_{1/2}^{(ист)}$  с  $k_{\text{макс}}^{(ист)}$ , вычисленным по формулам (6) и (7), дает соотношение

$$k_{\text{макс}}^{(H)} = 0,82 k_{\text{макс}}^{(ист)}.$$

Вычисление по дисперсионной формуле  $k_{\text{макс}}^{(H)}$  дало бы для коэффициента значение 0,83. В случае гауссовой формы полосы этот коэффициент равнялся бы 0,89, т. е. лоренцово распределение интенсивности в рассмотренных случаях действительно в среднем близко к истинному.

Из сказанного видно, что даже при той аппаратуре, с которой сейчас приходится работать, мы уже близки к возможности определения истинных характеристик простой полосы поглощения. Описанные здесь трудности отпадут полностью, когда лабораториям станет доступным прибор с большей практической разрешающей силой, например с дифракционной решеткой в достаточно светосильной установке. В работе Рассела и Томпсона <sup>11</sup> показано, что при спектральной ширине щели, не превышающей одной пятой истинной полуширины полосы,  $\Delta\nu_{1/2}^{(H)}$  и  $k_{\text{макс}}^{(H)}$  практически достигают своего предельного значения, т. е. могут быть приняты за истинные значения этих параметров.

Определение интенсивности инфракрасных полос в твердых телах требует более сложной техники работы. Обычно, в особенности при работе с порошками, она осложняется большим рассеянием излучения внутри образца, что сильно затрудняет или просто делает невозможным измерение абсолютной интенсивности. Говорить о перспективах развития работы в этой области сейчас затруднительно.

До сих пор речь шла только о простых полосах. Если сложная полоса смеси образуется за счет наложения двух простых, например полосы растворителя на полосу растворенного вещества, то последнюю можно получить в чистом виде, пользуясь кюветой переменной толщины и сравнивая монохроматический поток, прошедший через раствор, с потоком, прошедшим через растворитель\*). На практике проще вести работу с двумя кюветами одинаковой толщины  $d$ . В этом случае

$$\ln \frac{I_{(2)\nu}}{I_{(1)\nu}} = Cd (k_{(1)\nu} - k_{(2)\nu}). \quad (12)$$

Эта формула дает возможность определения  $C$  или  $k_{(1)\nu}$  с учетом величины  $k_{(2)\nu}$ , если оно не является малым\*\*) по сравнению с  $k_{(1)\nu}$ . Разумеется, этот прием имеет смысл лишь при работе в таких пределах изменения концентрации, в которых  $k_{(1)\nu}$  и  $k_{(2)\nu}$  от нее не зависят.

В тех случаях, когда интересующая нас полоса налагается на другие полосы того же вещества, определение интегрального поглощения и полуширины полосы может оказаться невозможным и характеристика распре-

\*) Правда, для этого нужно еще знать и концентрацию раствора  $C$ .

\*\*) При этом полное поглощение слоя растворителя  $dk_{(2)\nu}$  может и не быть малым.

деления интенсивности  $k$ , в этом случае окажется условной, если спектральная ширина щели не может быть сделана достаточно малой. Аналитическая же работа, как это хорошо известно<sup>2,3</sup>, может проводиться и в этих случаях вполне успешно, при выполнении некоторых условий.

Укажу лишь на два сравнительно мало известных приема, которые могут оказаться очень полезными в практике спектроскописта.

В тех случаях, когда приходится определять одну из компонент смеси по ее полосе, расположенной на достаточно сильном спаде поглощения растворителя, который может иметь сложный и неизвестный состав, весьма полезным оказывается метод базисной линии<sup>12-16</sup> (см. рис. 5).

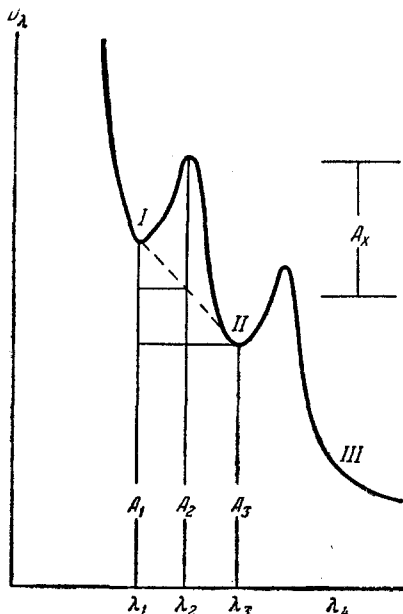


Рис. 5. Метод базисной линии. Полоса при  $\lambda_2$  принадлежит определяемому растворенному веществу.  $D_\nu$  растворителя линейно изменяется с  $\lambda$  между точками I и II (пунктирная линия).

длине волны  $\lambda$ . Величина второй производной пропорциональна самой оптической плотности и может быть использована, как это и сделали авторы, для аналитических целей. В этом методе все медленно изменяющиеся с  $\lambda$  факторы (инструментальные погрешности, фон и др.) при нанесении кривой выпадают. Определения нуля не требуется. Требования же к выполнению закона Бугера—Беера такие же, как и для  $D$ . Особенности кривых  $D_\lambda$ ,  $\frac{dD_\lambda}{d\lambda}$  и  $\frac{d^2D_\lambda}{d\lambda^2}$  видны на рис. 6.

Максимум кривой  $\frac{d^2D_\lambda}{d\lambda^2}$  гораздо острее, чем кривой  $D_\lambda$  и, что особенно важно, полуширина кривой в этом случае гораздо меньше зависит от ширины щели. Эта особенность делает метод вторых производных очень ценным при исследовании наложения полос, когда это наложение сказывается лишь в асимметрии наблюдаемой полосы поглощения. Хорошее разделение полос с помощью метода вторых производных возможно даже

Для анализа достаточно знать, что в пределах между точками  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  кривая растворителя с достаточным приближением может быть заменена отрезком прямой, который в разных образцах может находиться на разной высоте и иметь несколько разный наклон. Далее необходимо убедиться, что спектры растворенного вещества и растворителя аддитивны (что обычно хорошо выполняется при малых концентрациях определяемого вещества). Точки  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  можно выбирать любым образом, разумеется, предпочтительнее в прилежащих минимумах, но затем считать неизменными по  $\lambda^*$ ). При этих предположениях показано<sup>14</sup>, что высота отрезка  $A_x$  пропорциональна концентрации определяемой компоненты. Коэффициент пропорциональности может быть получен из определяемых на опыте величин.

В методе вторых производных<sup>17</sup> используется кривая не оптической плотности  $D$ , а ее второй производной по времени сканирования или по

\*) В работе<sup>15</sup> авторы отказываются от этого требования.



в тех случаях, когда спектральная ширина щели покрывает оба пика. Некоторое усложнение метода, однако вполне преодолимое, возникает из-за наличия на кривой  $\frac{d^2 D_\lambda}{d\lambda^2}$  двух минимумов.

Интенсивность поглощения молекулы находится в непосредственной связи с наличием электрической асимметрии в расположении образующих ее зарядов и ее изменением при наложении. В простейшем случае валентного колебания простой группы атомов, входящих в состав молекулы, эта асимметрия характеризуется величиной дипольного момента в зависимости от расстояния между колеблющимися массами  $\mu(r)$ . Эта зависимость неодинакова для связей различного типа, и потому интенсивность валентного колебания на основном тоне, пропорциональная  $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2$ , может служить для его характеристики. Она является очень чувствительным индикатором изменений в полярности поглощающей группы, происходящих в результате как введения в молекулу активных атомов, так и воздействия на нее со стороны соседних молекул<sup>2,18</sup>, например, при растворении в различных растворителях.

Поэтому учет интенсивности полосы широко используется наравне с определением волнового числа для целей структурного анализа. Он особенно существен при определении структурных элементов молекул сложных органических веществ или при изучении тех изменений, которые в них происходят в результате внешних воздействий (например, при световом и тепловом старении различных полимеров).

Учет изменения интенсивности (коэффициента поглощения) при переводе вещества в раствор необходим в любой аналитической работе. Молекулу в растворе никогда нельзя уподоблять свободной молекуле даже в самом плохом растворителе, когда воздействие со стороны его молекул на молекулы растворенного вещества минимально.

Измерение тех изменений в интенсивности, которые вызываются воздействием соседних молекул в растворе или в чистом веществе при учете происходящего при этом изменения  $\nu$  максимума полосы, становится все более эффективным средством изучения механизма этого воздействия, а также качественного и количественного определения возникающих в жидкости ассоциаций. Ограничимся краткой характеристикой лишь самого существенного.

В настоящее время мы знаем два существенно различных типа межмолекулярной связи в жидкости. В первом случае непрерывное изменение концентрации вызывает непрерывное же изменение спектральных параметров полосы. В этом случае изучаемая молекула связана со многими молекулами окружения. Природа такого взаимодействия может быть сложной, но его проявление в спектре определяется, в главной своей части, поляризацией и частичной ориентацией окружающих молекул со стороны дипольного момента поглощающей молекулы.

Изменения интенсивности и положения полосы в спектре в этом случае сравнительно невелики и носят более или менее закономерный характер,

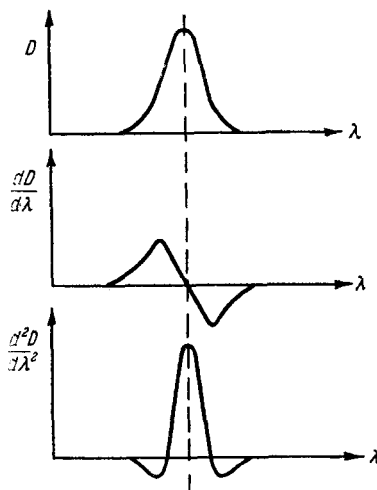


Рис. 6. Зависимость оптической плотности  $D$  и ее первых двух производных от длины волны  $\lambda$  для простой полосы.

в зависимости от диэлектрической постоянной или коэффициента преломления окружения молекулы.

Второй тип межмолекулярной связи носит насыщенный характер и этим похож на обычную ковалентную химическую связь. Величины параметров, характеризующих полосу, изменяются дискретно при переходе в раствор или при замене одного растворителя другим. Здесь также возможны различные случаи, из которых мы остановимся на более изученных. Существенным для всех этих случаев насыщенной межмолекулярной связи, по-видимому, является образование хотя бы у одной из связывающихся молекул облаков электронной плотности, выходящих за ее пределы. Так, например, при образовании водородной связи между хлороформом и бензолом или между молекулами алкинов, доказанной в нашей лаборатории, протон одной из молекул связывается с  $\pi$ -электронами другой. В случае жидких нитрилов в межмолекулярной связи группы  $C\equiv N$ , по-видимому, участвуют  $\pi$ -электроны со стороны обеих молекул.

Еще более отчетливый характер обычной химической связи приобретает межмолекулярная связь в случае наличия у молекулы в атомах донора и акцептора протона неподеленной пары электронов. Известно, что в таких атомах, как атомы галогенов, кислорода, азота и сходных с ними, в образовании химической связи с другими атомами принимает участие лишь часть внешних электронов. Остальные (неподеленные пары) остаются около ядра. Эти электроны представляют собой резерв для новых взаимодействий. Когда эти новые связи равноправны с другими, они характеризуются как химические. Так образуется четырехвалентный углерод. Разумеется, при этом происходит перестройка всей внешней части его электронной оболочки (образование гибридных электронных состояний). Так же происходит образование устойчивой группы  $(NH_4)^+$ .

В атоме кислорода при образовании молекулы воды также образуется гибридное состояние электронной оболочки с тетраэдрическим распределением электронной плотности. Два ее крыла связываются с атомами водорода и образуют молекулу  $H_2O$ . Два другие участвуют в образовании межмолекулярной водородной связи, сходной по характеру с координационной химической связью.

Возможно, что различия между природой насыщенной межмолекулярной связи и обычной химической ковалентной связи не столь велики, как принято думать, и что мы находимся сейчас при возникновении новой области знания, по объекту изучения промежуточной между физической и органической химией, а по методу близкой к физике. При возникновении этой области знания молекулярная спектроскопия сыграла заметную роль. Можно предвидеть, что и при ее развитии методы молекулярной спектроскопии и в особенности измерения интенсивности в инфракрасной области спектра окажутся решающими.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельишевич и Б. Н. Степанов, *Колебания молекул*, Гостехиздат, Москва, 1949.
2. *Technique of Organic Chemistry* (A. Weissberger), vol. IX, *Chemical Application of Spectroscopy*; статья R. Norman Jones and Camille Sandorfy, Interscience Publ., N. Y., 1956.
3. В. М. Чулановский, *Введение в молекулярный спектральный анализ*, 2-ое изд., Гостехиздат, 1951.
4. Theodore L. Brown, *Chem. Rev.* 58, № 3, 581 (1958).
5. H. J. Callomon, D. C. McKean and H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. A*, 208, 332, 341 (1951).
6. Lewis D. Kaplan and David F. Eggers, *J. Chem. Phys.* 25, 876 (1956).
7. E. Bright Wilson Jr. and A. J. Wells, *J. Chem. Phys.* 14, 578 (1946).
8. D. A. Ramsay, *J. A. C. S.* 74, 72 (1952).

9. А. В. Иогансон, ДАН СССР 87, 527 (1952); ДАН СССР, нов. сер. 42, 919 (1953).
  10. И. В. Пейсахсон, Вестник Ленингр. ун-та., № 5, 129 (1955).
  11. R. A. Russell and H. W. Thompson, Spectrochimica Acta 9, 133 (1957).
  12. F. W. Banes and L. T. Eby, Industr. Engn. Chem. (analyt.) 9, 535 (1946).
  13. R. A. Morton and A. L. Stubbs, The Analyst. 71, 348 (1946).
  14. F. P. Harzlett, R. B. Hannan, J. r. and J. H. Wells, Analyt. Chem. 22, 1132 (1950).
  15. R. L. Bohon, R. Isaac, N. Hoffiezer and J. Zellner, Analyt. Chem. 2, 245 (1958).
  16. D. D. Tunccliff, R. S. Rasmussen, and M. L. Morse, Analyt. Chem. 21, 895 (1949).
  17. G. L. Collier and F. Singleton, Journ. Appl. Chem. 6, 495 (1956).
  18. В. М. Чулановский, М. П. Бургова, Г. С. Денисов и Е. Л. Жукова, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, стр. 42, 1957, Изд. Львовского у-та.
-