*1961 г. Январь* *Т. LXXIII, вып. 1*

*УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК*

## БИБЛИОГРАФИЯ

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

1. Advances in Spectroscopy. Edited by **H. W. Thompson.** Vol. I. Interscience Publishers Inc., New York—London, 1959, VIII, 363 p.

2. Применение спектроскопии в химии. Редактор **В. Вест.** Авторы: А. Дункан, В. Горди, Норман Джонс, Ф. Матсен, К. Сандорфи, В. Вест *). Перев. с англ. Л. А. Блюменфельда, В. Т. Алексаняна, Д. М. Шуба и Т. М. Ивановой. Под редакцией Я. М. Варшавского, М., Изд-во иностранной литературы, 1959, 659 стр. ц. 41 р. 85 к.

Работами Кирхгофа и Бунзена (1859—1861), столетний юбилей которых мы отмечаем в текущем трехлетии, был заложен фундамент новой науки — спектроскопии и ее практического применения — спектрального анализа. Первые достижения этой новой науки — определение химического состава и физического состояния бесконечно удаленных небесных тел, открытие новых элементов, в особенности открытие гелия, сначала на Солнце, а затем на Земле — поразили воображение современников и до сих пор служат благодарнейшим материалом для пропаганды мощи и увлекательности науки. Как известно, повседневные применения спектроскопии в целях химического анализа в заводской и исследовательской лаборатории развились в широком масштабе с довольно значительным запозданием только в двадцатых годах нынешнего столетия, т. е. спустя более шестидесяти лет после открытия Кирхгофа и Бунзена. Причина этого запоздания лежала не столько в несовершенстве техники эксперимента — в сущности уже во время работы Кирхгофа и Бунзена возможность создания прибора высокого разрешения на основе решетки Фраунгофера была налицо— сколько в отсутствии теоретической базы. Но мы хорошо знаем, что именно богатый, хотя и далеко не всегда отчетливо классифицированный, эмпирический материал атомной спектроскопии послужил фундаментом и пробным камнем для развития квантовой механики, которая в своем первоначальном виде в сущности была в основном теорией атомных спектров. Известно замечание А. Зоммерфельда о том, что для проникновения в глубь атома надо прежде всего понять «язык спектров», и недаром его книга, давшая в первых изданиях систематическое изложение «старой» квантовой механики, носила название «Строение атома и спектральные линии». Именно понимание природы и механизма возникновения атомных спектров, которое принесла квантовая теория, дало толчок к развитию эмиссионного атомного спектрального анализа с его широчайшими применениями в металлургии, геологии и практически во всех областях естествознания.

Так обстояло дело с развитием атомного спектрального анализа. Молекулярный анализ начал развиваться с еще большей задержкой. Хотя инфракрасная (и. к.) часть спектра была открыта В. Гершелем в 1800 г., на протяжении XIX столетия можно, пожалуй, отметить только работы Абнея (восьмидесятые годы), эффектно продемонстрировавшего тождество природы и. к. и видимого света и высказавшего некоторые догадки о связи между и. к. излучением и строением молекул. В начале XX столетия Коблец получил большой, но чисто эмпирический материал для и. к. спектров поглощения. Начало теоретической интерпретации и. к. спектров было положено работой Бьеррума**) (1912 г.), истолковавшего равноотстоящие линии и. к. спектров некоторых молекул как линии, обусловленные вращением молекул. При этом он не ограничился качественной интерпретацией, но попытался построить квантовую

*) Название оригинала: Chemical Applications of Spectroscopy. Editor W.West (Technique of Organic Chemistry. A. Weissberger Editor. Volume IX), Interscience Publishers, New York—London, 1956.

**) N. Bjerrum, Über die ultraroten Absorptions Spektren, Nernst—Festschrift, S. 90., Halle, 1912.

теорию ротационных спектров, предполагая, что различные линии одной и той же и. к. полосы соответствуют различным квантованным состояниям вращения молекулы. Работа Бьеррума была выполнена до появления теории Бора; в своих расчетах Бьеррум руководствовался теорией Планка и квантовал энергию вместо момента количества движения. В результате полученное им выражение для постоянной ротационных спектров оказалось вдвое большим правильного выражения. Тем не менее выражения для $\Delta\nu_{rot}$ в обеих теориях случайно оказались одинаковыми, и это дало возможность Бьерруму получить из своей теории правильные значения для длин волн равноотстоящих линий и. к. спектра поглощения водяных паров. Появившаяся на год раньше работа Рубенса и Вартенберга (1911 г.), измеривших и. к. спектры некоторых газов в далекой и. к. части от 23 до 314 $\mu$, т. е. в области чисто-ротационных состояний, представляла собой вершину экспериментального искусства того времени. Но именно несовершенство и трудность экспериментальных методов и. к. спектроскопии, необходимость выполнения длительных измерений по точкам, продолжавшихся многими неделями или даже месяцами и потому требовавших исключительного постоянства условий, приводили к тому, что работа в области и. к. спектроскопии была доступна немногим лабораториям и малому числу незаурядных экспериментаторов*).

Открытие комбинационного рассеяния Раманом в Индии и Ландсбергом и Мандельштамом в СССР создало новые возможности для изучения колебательных, а также и вращательных состояний молекул. Благодаря тому, что это открытие позволило перенести изучение вращательно-колебательных состояний в гораздо более доступную для эксперимента область видимого спектра, оно получило необычайно широкое применение в химии при изучении преимущественно органических молекул. В результате огромной работы, выполненной в период 1930—1940 гг., были найдены характеристические частоты колебаний различных химических связей и сделаны большие успехи в исследовании строения простых и сложных молекул. Этому способствовало также развитие теоретических работ, основанных на квантовой механике с привлечением нового математического аппарата — теории групп. Однако, вопреки первоначально сложившемуся мнению, установление правил отбора показало, что не все частоты молекулы, вообще говоря, проявляются в раман-спектре и что, напротив,— во многих случаях имеется так называемый альтернативный запрет, в силу которого частоты, проявляющиеся в раман-спектрах, не проявляются в и. к. спектрах, и наоборот. Это вновь обратило внимание исследователей на и. к. спектры, а потребности военной техники во время II мировой войны, повлекшие за собой необычайное развитие радиотехнических методов усиления и регистрации слабых сигналов, в такой степени революционизировали технику и. к. спектроскопии, что автоматическая запись и. к. спектра стала возможной в течение промежутков времени, исчисляемых минутами. Это привело к резкому возрастанию интереса к и. к. спектроскопии и в настоящее время оба метода исследования вращательно-колебательных спектров пользуются широким распространением и приносят множество ценных результатов.

В самое последнее время к оптическим методам присоединились новые мощные радиотехнические методы: газовая микроволновая радиоспектроскопия, методы резонанса — магнитного и квадрупольного.

Несколько своеобразна судьба изучения и применения электронных спектров. В то время как исследование электронных малых (в особенности двухатомных) молекул достигло такого же завершения, как и исследование атомных спектров, изучение и применение электронных спектров сложных молекул значительно отстало от исследования вращательно-колебательных спектров. Причина этого, с одной стороны, в размытости этих спектров, в газообразном состоянии и в неудовлетворительности теории электронных спектров, с другой, однако исследования электронных спектров в твердом состоянии в чистых и смешанных кристаллах при низких температурах, приведшие за последнее время к значительным успехам, обещают в непродолжительном времени прогресс и в этой области, представляющей, пожалуй, наибольший интерес.

* * *

Как известно, применения молекулярной спектроскопии идут в двух направлениях: 1) в направлении развития методов спектрохимического анализа и 2) в направлении исследования строения молекул. В обеих реферируемых книгах представлено именно второе направление. Разумеется, успехи в этом направлении оказывают

---

*) Остроумная модель инфракрасного спектрографа была спроектирована П. Н. Лебедевым еще в 1908 г. и осуществлена К. П. Яковлевым. К сожалению, уход Лебедева из Московского университета в 1911 г. прервал эти работы и не дал возможности сколько-нибудь широко использовать построенный прибор. См. П. Н. Лебедев, Соч., М.,1913, стр. 202.

самое непосредственное влияние и на развитие аналитических применений спектроскопии.

I. Сборник статей под редакцией Г. У. Томпсона (Оксфордский университет) представляет собой первый том обзорного издания, аналогичного нескольким уже существующим изданиям этого типа в других областях физики (например, Physics of Solids, под редакцией Зейтца и Турнбулла и др.). В предисловии указывается, что разнообразие спектроскопических работ в настоящее время столь велико, что лишь немногие работники в состоянии следить за успехами всей или даже значительной части молекулярной спектроскопии. Между тем даже для работы в ограниченной области очень важно быть осведомленным о том, что делается в соседних областях,— каковы успехи в развитии применяемых там методов и результаты этого применения. Помочь такому взаимному ознакомлению должна периодическая публикация авторитетных обзоров, что и является задачей этих сборников.

В реферируемом сборнике помещено восемь статей.

1. Д. Рамзай (D. A. Ramsay). Спектры многоатомных свободных радикалов.

Задачи обзора — обсуждение различных методов, используемых для получения спектров свободных радикалов и суммирование существующей информации относительно спектров многоатомных радикалов.

Как известно, тема статьи в течение последних лет принадлежала к числу особенно «модных» проблем. К статье приложены превосходные фотографии спектров, сводные таблицы. Литература включает 185 ссылок.

2. У. Прайс (W. C. Price). Спектроскопия в вакуумном ультрафиолете—важная тема, которая за последнее время приобрела особенный интерес в связи со спектроскопическими исследованиями на ракетах и искусственных спутниках Земли ввиду роли, которую играет абсорбция коротковолнового ультрафиолета в верхних слоях атмосферы. В этой связи имеют большое значение лабораторные исследования процессов фотодиссоциации и фотоионизации газов атмосферы в крайнем ультрафиолете. Не менее важна спектроскопия сложных молекул в этой области спектра; так, в ней расположены ридберговы серии молекул и высокоионизованные состояния атомов и молекул. В статье дается обзор значительных успехов, которые сделала экспериментальная техника вакуумной спектроскопии за последние годы, и новые результаты в атомной и молекулярной спектроскопии в этой области. В частности, в настоящее время имеются изготовленные заводским способом установки для вакуумного ультрафиолета, благодаря чему стал возможен спектрохимический анализ на такие элементы, как углерод, фосфор, сера, селен, мышьяк. Литература— 72 названия.

3. Д. Ранк (D. H. Rank). Показатель преломления воздуха.

В статье обсуждается важный для спектроскопической техники вопрос. Точное знание показателя преломления воздуха необходимо для перевода длин волн, которые измеряются непосредственно, в волновые числа, необходимые для теоретической дискуссии результатов. До сих пор все спектроскописты пользовались для этой цели таблицами Кайзера. При составлении этих таблиц была использована дисперсионная формула типа формулы Коши. Эдлен [B. Edlen, JOSA 43, 399 (1953)] показал недавно, что формула такого типа не может быть удовлетворительной в широком интервале спектра, и на основании лучших современных измерений показателя преломления воздуха построил новую эмпирическую формулу. Обсуждению этой формулы и посвящена статья Ранка, который приходит к выводу, что формула Эдлена позволяет вычислять волновые числа вплоть до далекого инфракрасного с ошибкой, не превосходящей 1 на $2 \cdot 10^7$.

4. Д. Ранк (D. H. Rank). Определение скорости света.

Эта статья, как и предыдущая в данном сборнике, носит вспомогательный характер. Автор указывает на то, что после конца Второй мировой войны появилось довольно большое число новых методов определения $c$, которые по своей точности настолько превосходят старые методы, что последние утратили свое значение для решения вопроса о наиболее вероятном значении этой важнейшей константы.

Обработка предшествующих измерений, выполнявшаяся в течение ряда лет Берджем, давала окончательное значение с ошибкой $\pm 4$ *км/сек*. Новые методы, обсуждаемые в статье Ранка, характеризуются вероятной погрешностью в лучшем случае 0,20 *км/сек*, в худшем 3,1 *км/сек*. Окончательное значение $c$, выведенное Ранком на основании новых измерений, таково:

$$c = 299793{,}04 \pm 0{,}17.$$

Приложенная к статье библиография состоит из двух частей. В первой — приводится

80 оригинальных работ (с их названиями), начиная с Физо и Фуко (1849—1850) и кончая работами 1956—1957 гг. Во второй части приводится перечень с названиями лучших обзорных статей, посвященных определению скорости света.

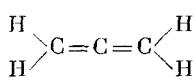
5. Б. Стойчев (B. P. Stoicheff). Раман-спектроскопия высокого разрешения.

Задача раман-спектроскопии высокого разрешения состоит по преимуществу в изучении вращательной структуры спектров комбинационного рассеяния газов Когда вращательная структура разрешена и проанализирована, она дает молекулярные моменты инерции, а следовательно, и междуядерные расстояния и углы связи. Наряду с этим вращательная структура раман-спектров дает информацию о молекулярной симметрии, вращательно-колебательных взаимодействиях, а в ряде случаев — также о спине и статистике.

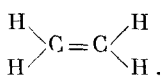
Правда, разрешение вращательной структуры экспериментально осуществимо проще при помощи газовой микроволновой радиоспектроскопии. Однако для применения последней необходимо, чтобы молекула имела дипольный момент, в то время как вращательные спектры комбинационного рассеяния могут быть получены и при отсутствии дипольного момента.

Первые фотографии вращательных раман-спектров были сделаны в 1929 г., т. е уже через год после открытия комбинационного рассеяния. Это — превосходные фотографии Разетти вращательных спектров газообразных $O_2$, $N_2$ и $H_2$, а также фотография Вуда вращательного спектра газообразного HCl. Спектры Разетти позволили определить моменты инерции исследованных молекул, а чередование интенсивностей во вращательном спектре $N_2$ с определенностью показало, что ядро азота подчиняется статистике Бозе — важнейший для теории строения ядра результат («азотная катастрофа»). В течение следующих шести лет (1929—1935) появилось еще небольшое число работ по вращательным раман-спектрам, после чего все внимание исследователей было поглощено исследованиями колебательных спектров огромного числа органических молекул. Только в 1951 г. вращательные спектры вновь стали объектом исследований, чему способствовало появление усовершенствованных источников света. В частности, обширные работы принадлежат автору статьи, использовавшему для этой цели 21-футовую вогнутую дифракционную решетку.

В обширном (84 страницы) обзоре Стойчева подробно рассматриваются вопросы экспериментальной техники получения вращательных раман-спектров, дается краткий обзор теории спектров комбинационного рассеяния, приводятся и анализируются результаты, полученные для ряда органических молекул. Как пример интересного результата, важного для теории химической связи, можно привести подтверждение того, что длина двойной связи C=C в аллене



меньше, чем в этилене



В первом случае она равна

$$1{,}309 \pm 0{,}001\ \text{Å},$$

во втором

$$1{,}339 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

В приведенном в конце статьи списке использованной литературы — 135 названий.

6. Мосс (Moss). Современные детекторы инфракрасного излучения.

Как уже сказано, успехи в построении инфракрасных спектрографов, открывших возможность повседневных применений инфракрасной спектроскопии для целей спектрохимического анализа и исследований структуры молекул, были обусловлены появлением усовершенствованных детекторов и. к. излучения и успехами лабораторной радиоэлектроники. В статье Мосса рассматриваются современные детекторы, основанные на различных принципах. Таковы тепловые детекторы — термопары и болометры (включая полупроводниковые болометры и болометры, использующие сверхпроводимость), пневматический детектор Голея. Особенно подробно рассматриваются и обсуждаются фотопроводящие детекторы, в которых используются соли свинца. Их длинноволновая граница чувствительности лежит у $\sim 7\ \mu$, зато постоянная времени $< 10^{-6}$ *сек*. Приводятся также весьма интересные данные о свойствах InSb-детекторов, которые характеризуются особенно высоким разрешением во времени ($\tau = 5 \cdot 10^{-8}$ *сек*). Очень интересен новый вид детекторов, основанных на фотопро-

водимости германия и кремния с добавками. Энергии активации этих веществ в чистом состоянии (0,7 и 1,1 *эв* соответственно) слишком велики, чтобы их можно было использовать в качестве детекторов для и. к. части спектра. Однако можно ввести в эти вещества загрязнения, которые создают локальные уровни, расположенные вблизи нижнего края зоны проводимости. Эти добавки могут быть возбуждены оптически и давать фотопроводимость при условии, если материал поддерживается при достаточно низкой температуре, чтобы предотвратить тепловое возбуждение центров. Таким образом можно получить детекторы, чувствительные в далекой и. к. части. Например, спектральная чувствительность германия, загрязненного сурьмой, простирается до 120 μ; чувствительность кремниевых детекторов при 4° К простирается до 40 μ. Данные об абсолютной чувствительности этих детекторов в открытой печати представлены слабо. В статье приводится цифра $7 \cdot 10^{-11}$ *вт* для германиевого детектора с добавкой золота площадью 2,25 *мм*$^2$ при 77° К. (Чувствительность пневматического детектора — того же порядка величины.)

Литература —87 названий.

7. А. Эллиот (A. Elliot). Инфракрасные спектры полимеров.

Исследованию инфракрасных спектров полимеров за последние годы было посвящено очень большое число работ. Однако предметом большинства этих работ была идентификация загрязнений, а также добавок, намеренно включаемых в полимер, каковы пластикаты и антиоксиданты. Такие работы несомненно полезны, однако в них не заключается ничего имеющего принципиальный интерес для изучения спектроскопическими методами структуры и свойств полимеров. Поэтому автор совсем не включил их в свой обзор и ограничился приведением систематизированного списка подобных работ с названиями статей. Другого типа работы, обсуждение которых и составляет в основном предмет статьи, посвящены и. к. спектрам самих полимеров и выводимым отсюда заключениям об их структуре.

В качестве простейшего примера синтетического полимера рассматривается полиэтилен, состоящий из повторяющихся групп $CH_2$. Спектр этого вещества для изучающего спектроскопию полимеров имеет такое же значение, как спектр водорода для работающих в области спектроскопии двухатомных молекул. В качестве первого приближения рассматриваются известные из инфракрасного анализа парафинов нормальные колебания группы $CH_2$, затем учитывается влияние остальной цепочки на индивидуальную группу $CH_2$ и, наконец, устанавливается взаимодействие двух параллельных цепочек, входящих в элементарную ячейку кристаллического полиэтилена. Таким образом, оказывается возможным предсказать спектр полимера, подобно тому, как это делается для спектров простейших молекул в газообразном состоянии. Сопоставление этого предсказанного спектра с реально наблюдаемым позволяет установить, какие из выводимых с помощью теории групп правил отбора соблюдаются и какие нарушаются. На самом деле полимер состоит из кристаллической и аморфной частей; для последней ряд правил отбора вообще не должен иметь места, и в соответствии с этим в и. к. спектре появляется ряд новых частот — «аморфные полосы». Таким образом, появление, усиление или исчезновение определенных частот позволяет судить о структуре полимера. В статье, наряду с синтетическими полимерами, рассматриваются природные полимеры — целлюлоза и белки.

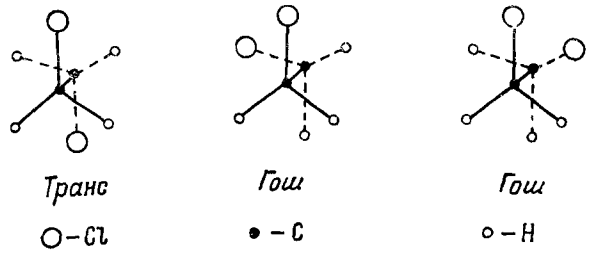
Представляют большой интерес подробно рассмотренные в статье вопросы экспериментальной техники, в частности, получение и применение в спектроскопии поляризованного и. к. излучения.

Литература к статье состоит из двух частей. В первой приводится 111 цитированных работ. Во второй дается систематизированный по полимерам обширный список работ с названиями, занимающий 18 страниц.

8. Шеппард (Sheppard). Поворотная изомерия относительно связи C—C в насыщенных молекулах.

Эта статья посвящена интересным явлениям, обусловленным поворотом около внутренней оси молекулы одной части молекулы относительно другой. Такой поворот, вообще говоря, сопровождается изменением потенциальной энергии системы, причем если откладывать потенциальную энергию относительно азимутального угла вращения, то получается кривая с несколькими максимумами и минимумами. Каждому минимуму, очевидно, соответствует своя относительно устойчивая конфигурация молекулы. Если при этом разность потенциальных энергий порядка величины $kT$ при некоторой определенной температуре, то вещество при этой температуре представляет смесь нескольких подобных поворотных изомеров, причем относительное число молекул того или иного изомера, конечно, влияет на физико-химические свойства вещества. Явление поворотной изомерии представляет самостоятельный интерес, а кроме того, результаты, полученные при изучении явлений этого типа, нашли непосредственное применение в определении равновесных термодинамических свойств молекул с внутренним вращением, а в последнее время — также при обсуждении механизма реакции и природы междумолекулярных сил.

Простейший и вместе с тем наиболее тщательно изученный случай поворотной изомерии наблюдается у 1,2-дихлорэтана. Три возможные стабильные конфигурации молекулы этого вещества представлены на схеме




Из них первая называется транс-конфигурацией, две другие — гош (левые)-конфигурации являются оптически-изомерными и потому отвечающими одной и той же энергии.

Наличие поворотных изомеров проявляется в и. к. спектре в том, что спектр вещества в кристаллическом состоянии содержит меньшее число максимумов, нежели в газообразном или жидком состояниях. Простота спектра в кристаллическом состоянии является основанием для сопоставления этого спектра центро-симметричным молекулам *транс*-изомера. В таком случае в более сложных спектрах в жидком и газообразном состояниях, кроме транс-изомеров, обнаруживаются смещенные частоты *гош*-изомеров.

Другой, более сложный тип поворотной изомерии наблюдается у нормальных парафинов состава $C_nH_{2n+2}$. Их молекулы схематически можно представить в виде $X(CH_2)_nX$, $X=CH_3$. В наиболее устойчивой конфигурации углеродный скелет молекулы представляет собой плоский зигзаг. Его можно поэтому представить как цепь типа ТТ...Т, где Т — транс-изомер. Однако такая конфигурация осуществляется только в твердом кристаллическом состоянии. В жидком и газообразном состояниях возможны, кроме того, молекулы в виде цепочек, состоящих отчасти из транс-, а отчасти из гош-конфигураций. В соответствии с этим наблюдается весьма различная сложность спектра нормальных парафинов в твердом кристаллическом и в жидком состояниях. При этом, благодаря простоте элементарного звена цепочки метиленовой группы $CH_2$, оказалась возможной детальная интерпретация наблюдаемых инфракрасных и раман-спектров в соответствии с различными типами колебаний водородных атомов в метиленовой группе.

Очевидно, что исследование явлений поворотной изомерии в цепочечных молекулах должно представлять большой интерес для понимания свойств полимеров, особенно таких, как полиэтилен, у которого элементарным звеном также является группа $CH_2$.

В реферируемой статье Шеппарда дается разносторонний и ясный обзор явлений, связанных с поворотной изомерией и ее обнаружениями в и. к. и раман-спектрах. Однако, как замечает автор в заключение, поворотная изомерия относительно С—С-связи не исчерпывает всех явлений поворотной изомерии также и относительно связей других типов.

Литература, использованная в статье, заключает 212 ссылок на работы, в том числе и советских авторов (М. В. Волькенштейн с сотрудниками, В. М. Татевский и др.).

---

Подводя итог, можно отметить, что первый том серии «Успехи спектроскопии» состоит из ряда интересных статей, написанных ведущими специалистами и дающих яркую картину современного положения тех или иных проблем спектроскопии. Как видно из предыдущего реферата, большинство статей относится к применениям колебательных и оптически изучаемых *) вращательных спектров. Естественно ожидать, что в последующих томах будут освещены применения других типов спектров.

* * *

II. Книга «Применения спектроскопии в химии», выпущенная в русском переводе Издательством иностранной литературы, хотя и относится к той же области, что и реферированный выше сборник статей под редакцией Г. Томпсона, однако отличается по своему характеру от последнего весьма существенно. Если в сборнике «Успехи

*) Следует напомнить, что чисто вращательные состояния с успехом изучаются также с помощью газовой микроволновой радиоспектроскопии.

«спектроскопии» помещены обзоры последних работ, относящихся к избранным проблемам спектроскопии, то книга «Применения спектроскопии в химии» представляет собою составленную коллективом авторов монографию, задача которой изложить в систематическом виде основы молекулярной спектроскопии и ее применение к химическим проблемам. При этом в качестве применений имеются в виду в основном применения к исследованию строения молекул, но не применения к химическим анализам. Поэтому из программы книги исключены не только повседневные аналитические («рутинные» по терминологии американских авторов) применения для практических целей инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния, но и вся спектрофотометрия, под которой обычно разумеют применения видимых и ультрафиолетовых спектров поглощения, т. е. спектров с широкими полосами поглощения. Равным образом исключены и описания аппаратуры, а также вопросы экспериментальной техники вообще. По-видимому, эти вопросы должны быть освещены в других частях многотомного издания («Техника органической химии» под редакцией А. Вейсбергера), IX том которого и представляет собой реферируемая книга. Как бы то ни было, это ограничение содержания книги не является ее недостатком, так как и спектрофотометрии, и другим методам молекулярного спектрального анализа на русском языке посвящен ряд книг тогда как теоретические вопросы освещены недостаточно.

Реферируемая книга состоит из шести глав, написанных различными авторами, и потому, как это бывает почти всегда в таких случаях, очень неодинаковых по качеству и по относительному объему.

Глава I: «Общие вопросы молекулярной спектроскопии» (В. Вест). Эта глава имеет назначение служить общим теоретическим введением ко всей книге, написанным на уровне доступности для химика. В ней, наряду с описательным материалом, изложены основные сведения из теории атомов и молекул, включая элементарные сведения из квантовой механики. Составление подобного рода главы, долженствующей при небольшом объеме (в главе 66 страниц) содержать очень большой и трудный для изложения материал,— дело весьма нелегкое. К сожалению, автору В. Весту не удалось преодолеть эти трудности и написанная им глава, мягко говоря, далека от совершенства. Ее весьма существенный недостаток — неотчетливые, неточные формулировки, которые читателю-химику затрудняют понимание излагаемого, а читателя-физика коробят, как фальшивый тон режет музыкальное ухо. Встречаются и прямые ошибки в некоторых (к счастью — немногих) случаях поразительно грубые. Чтобы не быть голословным, приведу несколько примеров. На стр. 54 автор хочет сообщить читателю (именно, сообщить, так как доказательства не дается), что если по правилам дифференциального исчисления написать условие максимума радиальной функции распределения электронной плотности в случае нормального состояния водородного атома, то из полученного уравнения получается для $r_{max}$ выражение первого боровского радиуса $a_0$. Вот какими словами это делается: «В результате определения дифференциального коэффициента этой функции *относительно r, равного нулю* (?), было показано, что она достигает максимального значения при $r=a_0$ (!!)» (курсив мой.— *Э. Ш.*). Не имея под руками оригинала, я, разумеется, не вправе возложить на одного автора полную ответственность за этот образец неряшливости. Возможно, что это — результат совместного «творчества» автора и переводчика. Но кто уже вне всякого сомнения отвечает за сохранение таких неудовлетворительных формулировок, так это редактор русского перевода.

В примечании на стр. 52 популярно объясняется, что такое комплексная функция; здесь мы встречаем поразительную по своей грубости ошибку: утверждается, что произведение комплексно-сопряженных функций $\exp(iab)\cdot\exp(-iab)$ будто бы равно $\exp(a^2b^2)$! Не будем вдаваться в разбор того, как можно было сделать такую ошибку, но что ее нельзя было оставлять в русском переводе — это очевидно. На той же странице в тексте в начале фразы утверждается, что уравнение Шредингера имеет бесконечное число решений, а в конце говорится, что «$\psi$ непрерывна, имеет единственное решение (!) и ограничена, и т. д.». Это, очевидно, «творчество» переводчика; речь, конечно, идет об однозначности, а не о единственности, помимо тавтологии (решение . . . имеет решение). Переводчик плохо знаком и с терминологией. Так, например, рессел-саундерсовскую связь он называет «спариванием» (стр. 40 и др.). На стр. 39 фигурирует «замкнутый дублет» (?). На странице 56 кинетическая энергия пишется в виде $\frac{1}{2}m\frac{d^2x}{dt^2}$!

Можно было бы привести и другие примеры, но думаю, что и сказанного достаточно для того, чтобы охарактеризовать эту первую главу как поразительно неряшливую.

К счастью, эта неудачная во всех отношениях глава является в книге исключением. Последующие главы хотя и обладают различной ценностью, находятся на совершенно другом уровне.

Глава II «Микроволновая спектроскопия» написана В. Гордн — известным специалистом, автором ряда уже опубликованных прекрасных обзоров (см., например,

обзор, перевод которого помещен в «Успехах», а также монографию В. Горди, В. Смита и Р. Трамбаруло «Радиоспектроскопия» (Гостехиздат, 1955 г.). Автору удалось в сравнительно небольшом объеме (84 стр.) дать полный обзор всех методов, объединяемых названием главы, а именно так называемой газовой микроволновой радиоспектроскопии, представляющей собой как бы продолжение длинноволновой и. к. спектроскопии в область миллиметровых и сантиметровых волн и позволяющей, благодаря исключительно высокой разрешающей способности, исследовать чисто вращательные спектры больших молекул; далее рассмотрены все методы, основанные на резонансах: квадрупольном, электронном парамагнитном и ядерном. Значение всех этих методов, в частности для химии, огромно. Можно согласиться с автором, который пишет во введении: «Практические методы спектроскопии в микроволновой и радиочастотной областях спектра... явились наиболее мощным средством изучения материи со времени открытия рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов. К сожалению, химики только начинают знакомиться с возможностями этих новых методов, применяемых в основном физиками» (стр. 68). И далее, по поводу квадрупольного резонанса: «взаимодействие ядерных моментов с внеядерными полями легко обнаруживается благодаря огромной разрешающей способности микроволновых и радиочастотных спектрометров. Именно поэтому ядерные моменты, которые еще несколько лет назад представляли для химиков лишь второстепенный интерес, теперь начинают рассматриваться в качестве одного из наиболее мощных средств химического исследования. Ядра являются превосходными химическими индикаторами. Они занимают «стратегические» положения внутри любых материальных частиц и могут дать важные сведения об окружающей их материи без существенного нарушения структуры этой материи со стороны экспериментатора» (стр. 69).

Мы здесь не можем останавливаться на сколько-нибудь подробной характеристике конкретных возможностей этих методов, уже нашедших себе важные применения в тонких спектрохимических анализах органических веществ, в исследовании механизма химических реакций, в изучении биологически важных веществ и процессов и т. п. Интересующихся отсылаем к интересной статье Л. А. Блюменфельда и В. В. Воеводского: «Радиоспектроскопия и проблемы современной теоретической химии» («Успехи физич. наук» 68, 31 (1959). Перевод главы Горди, выполненный Л. А. Блюменфельдом, само собой разумеется, никаких замечаний не вызывает.

Следующие две главы III и IV, посвященные вращательно-колебательным спектрам — инфракрасным и спектрам комбинационного рассеяния — занимают в книге центральное место как по своему положению, так и по объему: они составляют почти точно половину всей книги (328 страниц из 655). Глава III (А. Дункан) посвящена теории и. к. спектров и спектров комбинационного рассеяния. Рассматриваются: I. Механизм возникновения и. к. спектров (интенсивности, вероятности переходов, правила отбора). II. Теория (классическая) комбинационного рассеяния (рэлеевское и комбинационное рассеяния, поляризация и деполяризация). Важное место в статье занимает применение теории групп к установлению симметрии молекул и правил отбора. Дается краткое и очень ясное изложение элементов теории групп в аспекте спектроскопических применений и далее на ряде конкретных примеров рассматриваются применения к исследованию симметрии и правил отбора. Следует приветствовать появление этой статьи на русском языке, так как она, несомненно, будет иметь существенное образовательное значение для наших спектроскопистов, особенно — спектроскопистов-химиков.

Обширная глава IV (стр. 209—486) посвящена применению и. к. и раман-спектров к исследованию строения молекул. Авторы статьи — Норман Джонс и К. Сандорфи—собрали и систематически изложили поистине гигантский эмпирический материал. Все относящееся к теме статьи охвачено с исчерпывающей полнотой и систематизировано с учетом современных теоретических точек зрения, так что изложение имеет стройный характер, прямо противоположный еще нередко встречающемуся в монографиях по инфракрасной спектроскопии нагромождению эмпирического материала.

Если к сказанному добавить, что глава содержит многочисленные таблицы и литературу в количестве 881 названия, то ясно, что для всех работающих в любых областях молекулярной спектроскопии эта глава послужит настоящим кладезем ценных сведений.

Перевод глав III и IV безукоризненно выполнен В. Т. Алексаняном.

Последние две главы книги посвящены электронным спектрам: Глава V. Электронные спектры в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Глава состоит из двух частей: часть 1. Теория электронных спектров (А. Дункан) и часть 2. Применения теории электронных спектров.

Теоретическая часть главы написана тем же автором, которому принадлежит в этой книге теоретическая глава о вращательных и колебательных спектрах. То, что в ней изложено — изложено верно, однако ни эта часть, ни вторая часть главы, которая вопреки своему названию также является главным образом теоретической, не удовлетворят спектроскописта, знакомого с современной литературой по электронным спектрам. Чувствуется, что эта область недостаточно близка авторам. Свое вни-

мание авторы концентрируют почти исключительно на различных вариантах метода «молекулярных орбит» и совершенно игнорируют как раз тот круг результатов, которые связаны с наиболее интенсивно разрабатывающимися в течение последних двадцати лет проблемами и методами. Мы имеем в виду спектроскопию молекулярных кристаллов при низких температурах. Как известно, эти работы показали, что в случае больших органических молекул наибольшее количество сведений о строении и свойствах молекул можно получить не из газовых спектров, но из спектров молекулярных кристаллов при низких температурах. Между тем читатель не найдет в этой главе ни рассмотрения, ни даже упоминания о таких интересных и важных явлениях, как давыдовское расщепление, спектры электронного переноса, спин-орбитальное взаимодействие. Совершенно отсутствуют ссылки на работы киевской группы спектроскопистов (Обрепмов, Прихотько, Броуде и др.), а также на работы Мак-Клюра и Сидмана. Коротко говоря, если о части книги, посвященной колебательным и вращательно-колебательным спектрам, можно с полным правом сказать, что эта часть богата содержанием, то о части, посвященной электронным спектрам, можно с таким же правом сказать, что она довольно бедна содержанием.

Не удовлетворила нас и последняя, VI глава книги: Флуоресценция и фосфоресценция. Эта глава носит по преимуществу эмпирический характер и значительно уступает ранее вышедшей книге Ферстера (Th. F ö r s t e r, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Halle. 1951).

* * *

Подводя итог, мы должны констатировать, что, несмотря на ряд отмеченных недостатков, реферируемая книга содержит большой и ценный материал, ввиду чего выход ее перевода на русский язык следует приветствовать.

Несколько замечаний по поводу редакции перевода. За исключением первой главы, где редактором просмотрен ряд грубых ошибок, в остальной части этой большой и весьма специальной книги перевод и редакция вполне удовлетворительны, а в большинстве глав — даже хорошие. Некоторые, быть может скорее технические замечания, все же необходимы. Во-первых, режет глаз в немалом числе случаев неправильная, а в других случаях не соответствующая прочно установившейся традиции транскрипция иностранных фамилий. Это—в серьезной, большой научной книге не простой вопрос; решать его с помощью транслитерации без соблюдений правил произношения того языка, на котором напечатана работа автора, нельзя. Но вот в данной книге мы видим, что фамилия известного физико-химика и спектроскописта, открывшего предиссоциацию, Виктора Алексеевича Анри пишется «Генри», мы видим также, что не менее известная женщина — спектроскопист Герта Шпонер из Геттингена сделана американцем мужского пола, так как ее фамилия пишется «Спонер» и склоняется во всех падежах русской грамматики. Почему-то немецкая фамилия Ladenburg транскрибируется как Ладенберг, Schöntal — как Шоенталь. Можно было бы привести и другие примеры, но сказанного достаточно, чтобы показать, что некоторым сторонам редакционной работы над этой книгой не было уделено достаточного внимания. Все это не мелочи, а вопрос культуры издания научной книги.

*Э. Шполский*