УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИНТЕНСИВНОСТИ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. Грибов, В. Н. Смирнов

Исследование колебаний многоатомных молекул превратилось за последние десятилетия в один из самых мощных и распространенных методов изучения строения молекул. Эти колебания непосредственно проявляются в инфракрасных спектрах поглощения и спектрах комбинационного рассеяния газов, жидкостей и твердых тел.

Измерение числа полос и их положений (частот или длин волн) дает возможность получить важные сведения о геометрических и механических свойствах молекул, типах химических связей и т. д. Сейчас даже трудно перечислить тот обширный круг конкретных вопросов, которые решаются с помощью измерения частот колебаний. Однако этим не исчерпывается та информация, которую мы можем получить, исследуя колебательные спектры.

Процессы излучения, поглощения и рассеяния света молекулами происходят в результате взаимодействия электронов и ядер с электромагнитным полем световой волны. При колебаниях ядер деформируется электронная оболочка молекулы: характер этих деформаций зависит как от строения этой оболочки, так и от свойств самих колебаний. Особенности строения электронной оболочки молекулы наиболее полно проявляются в интенсивностях и поляризациях спектральных линий и полос.

Исследуя интенсивности и поляризации в колебательных спектрах, мы можем получить сведения о параметрах, характеризующих электронную оболочку молекулы. Современная теория выделяет в качестве таких параметров в первую очередь дипольный момент и поляризуемость отдельных связей в молекуле и их производные по колебательным координатам.

В последние годы число работ, связанных с измерением интенсивности линий и полос в колебательных спектрах, заметно возросло. Совершенствуется экспериментальная методика и расширяется круг проблем, для решения которых используется этот параметр колебательного спектра. Можно выделить ряд направлений исследований в этой области. Это прежде всего вычисление по измеренным интенсивностям дипольных моментов связей и их производных, изучение внутри- и межмолекулярных взаимодействий и структурно-групповой анализ.

Молекулярная спектроскопия в какой-то мере повторяет путь атомной спектроскопии, постепенно переходя от изучения частот спектральных полос к изучению их интенсивностей. Однако метод изучения интенсивностей, несмотря на доказанную многими исследователями высокую чувствительность, применяется еще недостаточно широко, что связано как с экспериментальными трудностями, так и с трудностями интерпретации полученных данных. Исследователи часто ограничиваются простой регистрацией фактов, без каких-либо серьезных попыток объяснить их; иногда же сделанные выводы оказываются совершенно необоснованными.

В свою очередь не получили должного развития и некоторые вопросы теории, например учет межмолекулярного взаимодействия.

Настоящий обзор посвящен изложению вопросов теории интенсивностей в инфракрасных спектрах поглощения основных колебаний многоатомных молекул и экспериментальным методам измерения интенсивностей.

Рассматриваемая теория применима к газам и является хорошим приближением для жидкостей, но для кристаллов нуждается в существенной переработке.

1. ТЕОРИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ И ПОЛЯРИЗАЦИЙ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Согласно общей теории^{1,2} интенсивность полосы поглощения, соответствующей нормальному колебанию молекулы, выражается через производную от электрического дипольного момента молекулы μ по данной нормальной координате Q. Поляризация определяется направлением вектора $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$.

Экспериментально может быть измерена интегральная интенсивность полосы поглощения

$$A_{i} = \frac{1}{nl} \int \ln \frac{I_{0}}{l} dv = \frac{1}{n} \int k(v) dv, \qquad (1,1)$$

где I_0 и I — начальная и конечная интенсивности параллельного пучка света, прошедшего в поглощающем слое путь l. Интегрирование ведется в пределах полосы поглощения; n — число поглощающих Молекул.

Производная от дипольного момента молекулы по нормальной координате связана с интегральной интенсивностью простым соотношением C^{1-4}

$$A_{i} = \frac{\pi}{3c} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_{i}} \right)_{0}^{2}.$$
 (1,2)

Перейдем теперь к вопросу о связи производной $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$ со строением молекулы и формой колебаний и той информации, которую мы можем получить, определяя экспериментально интегральную интенсивность полосы поглощения.

§ 1. Валентно-оптическая теория

Сложность строения многоатомных молекул не позволяет пока непосредственно применить апцарат квантовой механики к задаче об интенсивностях в колебательных спектрах поглощения.

Даже использование приближенного метода молекулярных орбит⁵ сопряжено с большими трудностями уже для простейших систем и дает значительное расхождение с экспериментом.

В связи с этим в настоящее время единственной реальной основой теоретического исследования интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах многоатомных молекул является так называемая валентно-оптическая теория.

Отличительной чертой этой теории является ее сравнительная простота и наглядность, что особенно важно при рассмотрении сложных систем, а также ее соответствие современным представлениям структурной химии. Основным недостатком теории следует признать необходимость введения эмпирических величин — дипольных моментов связей и их производных по колебательным координатам, значения которых необходимо находить из опытных данных. Однако, по-видимому, любая другая теория также будет требовать введения каких-либо параметров, так что упомянутый недостаток валентно-оптической схемы не является принципиальным.

На базе валентно-оптической теории было выполнено большинство работ как у нас, так и за рубежом. В своем первоначальном виде валентнооптическая теория была предложена Волькенштейном ^{6, 7} и впоследствии развита им совместно с Ельяшевичем ⁷⁻⁹. В дальнейшем она была воспринята рядом авторов и подверглась уточнению и усовершенствованию ¹⁰⁻¹¹.

Как отмечалось, интенсивность полосы поглощения, соответствующей данному нормальному колебанию, определяется производной от дипольного момента молекулы по данной нормальной координате. При этом, однако, обе величины μ и Q_i характеризуют состояние молекулы как целого. Для того чтобы получить возможность судить о ее внутреннем строении и внутримолекулярных процессах по интенсивностям колебаний, необходимо, очевидно, перейти к описанию поведения отдельных частей молекулы.

Современная структурная химия выделяет в качестве основных структурных единиц молекулы валентные связи атомов, имеющие вполне определенное направление. Каждой такой связи может быть сопоставлен свой дипольный момент.

Вполне естественно поэтому в качестве конкретной формы выражения дипольного момента молекулы выбрать представление его в виде векторной суммы всех дипольных моментов связей. Логичность подобного представления подтверждается тем, что в большинстве соединений определенным химическим связям и группам атомов соответствуют более или менее постоянные значения дипольных моментов и упругих постоянных, сохраняющиеся во всех соединениях, в которые входят эти связи или группы.

В нулевом приближении все дипольные моменты связей и групп предполагаются независимыми друг от друга. На этой основе были выполнены многочисленные расчеты дипольных моментов связей и их производных по растяжению этих связей, исходя из опытных значений интенсивностей инфракрасных полос поглощения.

Сводка полученных при этом результатов приведена в табл. 1 Приложения. Однако эти расчеты показали, что весьма часто найденные из разных колебаний одной молекулы значения дипольных моментов связей и их производных оказывались различными (см. таблицу I). Сумма дипольных моментов связей получалась не равной общему дипольному моменту молекулы. В результате некоторые авторы ¹²⁻¹⁶ сделали вывод о существовании «колебательных» дипольных моментов, заметно отличающихся от статических, определяемых методами радиоспектроскопии или другими методами. Наблюдаемые расхождения объяснялись с помощью «теории орбитального следования», перераспределения электронов и т. д.

Причину этой неудачи можно понять, если учесть, что согласно Каулсону¹⁷ и Малликену^{18, 19} дипольный момент связи может быть представлен в виде векторной суммы трех дипольных моментов: первичного, который возникает в силу несимметричного распределения электронов, непосредственно участвующих в образовании связи, поляризационного (атомного) и момента неспаренных электронов.

Каждый из этих моментов испытывает влияние окружающих связей и может меняться при смещениях всех атомов молекулы. Особенно это относится к той части дипольного момента связи, которая образуется неспаренными электронами.

В некоторых случаях ²⁰⁻²² удавалось улучшить результаты расчетов дипольных моментов связей и их производных путем введения дополнительного вектора неспаренных электронов, однако наиболее полно эта задача решается при переходе к первому приближению валентно-оптической схемы, в котором уже учитывается зависимость дипольных моментов от окружения. На необходимость такого перехода было указано Волькенштейном и Ельяшевичем в уже упомянутых работах. В последние годы Свердлов ^{23 28} на ряде конкретных примеров показал, что при использовании первого приближения получается достаточно хорошее совпадение с экспериментом и что нет расхождения между значениями дипольных моментов молекулы, вычисленными из интенсивностей в инфракрасных спектрах, и статическими дипольными моментами.

Тем самым была продемонстрирована правомочность валентно-оптической схемы в первом приближении и показано явно, что затруднения иностранных авторов связаны только с использованием ими нулевого приближения. Запишем дипольный момент молекулы в виде

$$\mu = \sum_{k} (\mu_{0}^{(k)} + \mu_{a}^{(k)} + \mu_{H \ 9}^{(k)}),$$

где $\mu_0^{(k)}$, $\mu_a^{(k)}$ — первичный и атомный моменты и $\mu_{H_2}^{(k)}$ — дипольный момент неспаренных электронов k связи.

Относительно $\bar{\mu}_{0}^{(k)}$ можно достаточно определенно считать, что он направлен вдоль по связи. Вводя единичные направляющие векторы связей \mathbf{e}_k , имеем

$$\mu = \sum_{k} (\mu_{0}^{(k)} \mathbf{e}_{k} + \mu_{a}^{(k)} + \mu_{H \ \Theta}^{(k)}).$$

О направлении $\mu_{a}^{(k)}$ и $\mu_{H_{9}}^{(k)}$ в большинстве случаев нет никаких сведений. Еще более трудным является определение изменений этих векторов при колебаниях атомов. Вклад этих векторов может быть учтен введением перпендикулярной компоненты вектора дипольного момента связи (см. ²⁹), однако такой путь представляется малоперспективным, так как при этом в рассмотрение вводятся еще дополнительные постоянные (направление и величины перпендикулярных векторов и их производные по колебательным координатам), что делает невозможными практические вычисления даже для простейших систем.

Проще всего учитывать вклад μ_a и $\mu_{\rm H \ 9}$ путем разложения их по направляющим векторам связей, что, как легко убедиться ³⁰, равносильно введению соответствующих поправок к абсолютным величинам $\mu_{0}^{(k)}$.

дению соответствующих поправок к абсолютным величинам $\mu_0^{(k)}$. В самом деле, представим $\mu_k' = \mu_a^{(k)} + \mu_{H_0}^{(k)}$ в виде $\mu_k' = \sum_l \mu_{il} \mathbf{e}_l$. Тогда

$$\mu = \sum_{k} \mu_{0}^{(k)} \mathbf{e}_{k} + \sum_{k} \sum_{l} \mu_{kl} \mathbf{e}_{l} = \sum_{k} (\mu_{0}^{(k)} + \sum_{l} \mu_{lk}) \mathbf{e}_{k} =$$

= $\sum_{k} (\mu_{0}^{(k)} + \mu_{1}^{(k)}) \mathbf{e}_{k} = \sum_{k} \mu_{k} \mathbf{e}_{k}.$ (1,3)

Таким образом, получается формула, совершенно аналогичная случаю нулевого приближения, но с дополнительными членами $\mu_{1}^{(h)}$, заключающими в себе все поправки, вносимые в дипольные моменты связей неспаренными электронами и поляризующим действием других связей. $\mu_{k} = = \mu_{0}^{(k)} + \mu_{1}^{(k)}$ уже нельзя рассматривать как величину, постоянную для данной связи и независимую от окружения. Она может меняться при переходе от молекулы к молекуле и в значительной мере теряет свой смысл прямой характеристики связи, превращаясь в эмпирическую величину, соответствующую конкретному способу представления дипольного момента молекулы и отражающую как свойства данной связи, так и влияние окружения.

Компоненты разложения дипольного момента молекулы по связям следует в этом случае рассматривать как некоторые неизвестные, подлежащие определению из решения электрооптической задачи. При таком подходе представление µ в виде векторной суммы µ_ke_k, очевидно, всегда возможно.

Переход от общего дипольного момента молекулы к выражению его с помощью дипольных моментов связей требует, очевидно, и соответствующей замены пормальных координат координатами, непосредственно характеризующими положение атомов или связей в молекуле. Производная по нормальной координате заменится комбинацией производных по этим координатам. Выбор рабочей системы координат определяется не только удобством вычисления, но и физическим смыслом соответствующих производных. Само рассмотрение многоатомной молекулы как совокупности связей, являющихся своего рода «двуатомными молекулами» со своими «дипольными моментами», имеет своим естественным следствием применение такой системы координат, в которую входили бы изменения длин связей. Получающиеся при этом производные от дипольных моментов связей по растяжению этих же связей по своему физическому смыслу наиболее близко подходят к аналогичным производным для двухатомных молекул, особенно в тех случаях, когда мы имеем дело с достаточно обособленными связями с сохраняющимися в разных соединениях дипольными моментами.

Такими системами координат как раз и являются наиболее распространенные в теории колебаний многоатомных молекул системы валентносиловых и центрально-силовых координат.

В первой в качестве колебательных координат приняты изменения длин валентных связей и изменения валентных углов, во второй — изменения длин связей и межатомных расстояний между несвязанными атомами. Совокупность дипольных моментов связей и производных от них по колебательным координатам принято называть электро-оптическими параметрами молекулы.

Прежде чем переходить к изложению способов вычисления этих параметров, обратимся к той информации о строении молекулы, которую мы можем при этом получить. Выше было показано, что при учете различных факторов само понятие дипольного момента связи в значительной степени теряет свой физический смысл непосредственной характеристики связи и превращается в эмпирическую величину, которая может быть вычислена при тех или иных предположениях. То же самое относится, разумеется, и к производным от дипольных моментов связей.

Однако даже и при этих условиях одно только исследование величин производных от дипольных моментов связей по колебательным координатам может дать исключительно ценные сведения о взаимном влиянии одних групп атомов на другие, поведении неспаренных электронов, расположении электронных облаков и многое другое.

Величины соответствующих электрооптических параметров, найденные при исследовании одних молекул, могут быть использованы для предсказания интенсивностей в спектрах сходных молекул и тем самым для уточнения правильности отнесения частот, что принципиально для всякого спектрального исследования. Сильная зависимость интенсивностей от формы колебания (см. ниже) дает возможность проверить правильность ее вычисления. Мы уже не говорим о том, что подобного рода задачи помогают гораздо полнее представить себе картину колебаний многоатомной молекулы и более обоснованно судить о внутримолекулярных процессах по наблюдаемым изменениям в спектрах.

Наиболее интересные результаты могут быть получены при последовательном изучении целого класса родственных соединений. Если окажется, что в этом классе какие-либо электрооптические параметры, например, дипольные моменты связей и их производные по растяжению своей связи имеют сохраняющееся значение, то тем самым будет доказано, что эти величины действительно отражают реальные свойства связей и могут быть использованы для их характеристики.

В частности, дипольный момент связи может служить достаточно однозначным критерием типа связи. Так, например, Смит ¹⁵ приводит следующие данные о зависимости типичных дипольных моментов связей от типа связи:

Тип связи	Дипольный момент в дебаях (D)
Ковалентная	
Одинарная	0-2,0
Двойная	0-2,5
Тройная	0 - 3, 5
Металлоорганическая	2-4
Координационная	3-4.5
Ионная	6-20

Величины производных также могут служить ценными характеристиками типа связи.

Нет никакого сомнения в том, что широкое проникновение теоретических методов в практику спектрохимических исследований откроет новые возможности использования электрооптических параметров для изучения строения молекул и разного рода внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

§ 2. Прямая и обратная электрооптические задачи

Выше мы подробно остановились на общем подходе к решению задачи об интенсивностях в спектрах поглощения нормальных колебаний, основанном на представлении дипольного момента молекулы в виде векторной суммы дипольных моментов связей.

Учитывая представление общего дипольного момента молекулы в виде $\mu = \sum_{k} \mu_{k} e_{k}$ и переходя от нормальной координаты к совокупности естественных колебательных координат, запишем

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_{i}}\right)_{0} = \left[\sum_{k} \frac{\partial}{\partial q_{k}} \left(\sum_{k} \boldsymbol{\mu}_{k} \mathbf{e}_{k}\right) q_{ki} + \sum_{n} \frac{\partial}{\partial \gamma_{n}} \left(\sum_{k} \boldsymbol{\mu}_{k} \mathbf{e}_{k}\right) \gamma_{ni}\right] N_{i}.$$

Здесь координаты растяжения связей обозначены символами q, а любые другие координаты (изменения валентных углов, неплоские координаты, изменения межатомных расстояний и т. д.) — символами γ ; N_i — нормировочный множитель.

То же самое можно записать в более простой матричной форме

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_{i}}\right)_{0} = \left[\left\{\mathbf{e}\right\} \left|\frac{\partial \mu}{\partial q} \frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right| + \left\{\mu\right\} \left|\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial q} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial \gamma}\right|\right] \left\|\begin{array}{c}q\\\gamma\end{array}\right\|_{i} N_{i}.$$
(1,4)

При этом приняты следующие обозначения: $\{e\} = \{e_1, \ldots, e_m\}$ — строковая матрица с элементами e_k (e_k — направляющие вектора связей); $\{\mu\}$ — стро-

ковая матрица с элементами μ_k ; $\left|\frac{\partial \mu}{\partial q}\frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right|$ — прямоугольная матрица производных от дипольных моментов связей по колебательным координатам:

$$\left|\frac{\partial\mu}{\partial q}\frac{\partial\mu}{\partial \gamma}\right| = \left|\frac{\frac{\partial\mu_{1}}{\partial q_{1}}\cdots\frac{\partial\mu_{1}}{\partial q_{m}}\frac{\partial\mu_{1}}{\partial \gamma_{1}}\cdots\frac{\partial\mu_{1}}{\partial \gamma_{n}}\right| \\ \frac{\partial\mu_{m}}{\partial q_{1}}\cdots\frac{\partial\mu_{m}}{\partial q_{m}}\frac{\partial\mu_{m}}{\partial \gamma_{1}}\cdots\frac{\partial\mu_{m}}{\partial \gamma_{n}}\right|$$

и $\left|\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial q}\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial \mathbf{\gamma}}\right|$ — прямоугольная матрица производных от направляющих векторов связей по колебательным координатам, имеющая вид, аналогичный $\left|\frac{\partial \mu}{\partial q}\frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{\gamma}}\right|$; наконец, $\left\|\frac{q}{\gamma}\right\|_{i}$ — столбцовая матрица, в которой по порядку расноложены все относительные амплитуды колебательных координат, соответствующие данному нормальному колебанию. Совокупность этих амплитуд обычно называется формой колебания, поэтому мы везде ниже будем называть столбец простой формой колебания. Нормировочный множитель в матричной записи примет вид

$$N_{i} = \frac{\mathbf{v}_{i}}{\sqrt{\left\{q, \mathbf{\gamma}\right\}_{i} U \left\|\frac{q}{\mathbf{\gamma}}\right\|_{i}}},$$

где U — матрица постоянных потенциальной энергии. Матрица $\left|\frac{\partial \mu}{\partial q}\frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right|$ характеризует изменения абсолютных величин дипольных моментов связей при нарушениях равновесной конфигурации молекулы, а матрица $\left|\frac{\partial e}{\partial q}\frac{\partial e}{\partial \gamma}\right|$ изменение их направлений, связанное с поворотами связей при колебаниях. Так как любые изменения дипольного момента молекулы могут быть описаны с помощью 3N — 6 независимых внутренних колебательных координат, то эти матрицы должны содержать производные от дипольных моментов связей только по независимым координатам.

Как указывалось в § 1, абсолютные величины μ_h дипольных моментов связей полагаются функциями всех 3N-6 колебательных координат. Это же относится и к их положениям, которые задаются направляющими векторами связей \mathbf{e}_k .

торами связей е_k. Формула разбивается на валентную {e} $\left| \frac{\partial \mu}{\partial q} \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right| \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_{i}$ и деформационную { μ } $\left| \frac{\partial e}{\partial q} \frac{\partial e}{\partial \gamma} \right| \left\| \frac{q}{\gamma} \right\|_{i}$ части.

Основная трудность заключается в вычислении матрицы $\left|\frac{\partial e}{\partial q}\frac{\partial e}{\partial \gamma}\right|$. Именно в способе ее вычисления и заключается основное различие существующих методов расчета $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0^{1,6-11, 31-33}$. Анализ и сравнение их не входит в нашу задачу.

В работах ³¹⁻³² было показано, что $\left|\frac{\partial e}{\partial q}\frac{\partial e}{\partial \gamma}\right| = S^{-1} (\Delta \epsilon \tilde{B}T - E)$. Здесь S^{-1} — диагональная матрица обратных длин связей; $\Delta \epsilon$ — матрица, полученная из диагональной матрицы обратных масс атомов почленным вычитанием друг из друга строк, соответствующих атомам данной связи; \tilde{B} — транспонированная матрица перехода от декартовых смещений атомов из положений равновесия к колебательным координатам $\left(\left\| \begin{array}{c} q \\ \gamma \end{array} \right\| = B \left\| \mathbf{r} \right\| \right)$; T — матрица кинетической энергии колебаний в координатном представлении (эта матрица является обратной к обычно используемой в теории.

колебаний многоатомных молекул матрице кинематических коэффициентов и может быть найдена либо обращением последней, либо непосредственно ³⁴); Е — диагональная матрица направляющих векторов е_k.

Учитывая форму нормировочного множителя, окончательно получим

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_{i}}\right)_{0} = \left[\left\{\mathbf{e}\right\} \left|\frac{\partial \mu}{\partial q} \frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right| + \left\{\mu\right\} S^{-1} \left(\Delta \varepsilon \widetilde{\mathbf{B}} T - \mathbf{E}\right)\right] \left\|\frac{q}{\gamma}\right\|_{i} \frac{\mathbf{v}_{i}}{\sqrt{\left\{q, \gamma\}_{i} U \left\|\frac{q}{\gamma}\right\|_{i}}}.$$
(1,5)

Элементы матрицы $\left|\frac{\partial \mu}{\partial q}\frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right|$ и дипольные моменты связей и являются электрооптическими параметрами молекулы. Формула (1,5) представляет собой общее выражение для $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$ и, следовательно, для интенсивности данного нормального колебания. Преимуществом этой формулы следует считать представление $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$ в виде двух сомножителей (матричных), один из которых объединяет в явном виде все электрооптические и механические нараметры молекулы и является постоянным для всех нормальных колебаний молекулы, а второй представляет собой просто форму данного нормального колебания. Эта особенность формулы (1,5) делает ее чрезвычайно удобной для всякого рода общих исследований зависимости интенсивностей от характеристик молекулы, а также получения ряда следствий.

Существенно также, что формула (1,5) очень удобна при использовании электронно-счетных машин. Легко может быть учтена и симметрия молекулы.

В нулевом приближении недиагональные элементы матрицы $\left|\frac{\partial \mu}{\partial q}\right|$ и матрица $\left|\frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right|$ полагаются равными нулю. Это соответствует предположению о независимости дипольных моментов связей от окружения. Учет влияния окружения, атомной поляризации и неспаренных электронов может быть проведен путем введения в рассмотрение всех или части производных от дипольных моментов связей по колебательным координатам.

Приведенная формула позволяет однозначно вычислить $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$ и, следовательно, интенсивность и поляризацию полосы ноглощения, если известны электрооптические и механические параметры молекулы, частота и форма колебания. Такого рода задача обычно называется прямой электрооптической задачей.

Обратимся теперь к обратной задаче об определении электрооптических параметров и выясним принципиальную сторону этого вопроса. Из эксперимента нам могут быть известны, вообще говоря, две величины: производная от дипольного момента молекулы по нормальной координате (с точностью до знака, так как интенсивность полосы поглощения определяется квадратом этой производной) и направление вектора $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$, т. е. поляризация. Кроме того, мы можем считать известными из решения механической задачи формы колебаний.

Будем исходить из формулы

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0 = \left[\left\{\mathbf{e}\right\} \left|\frac{\partial \mu}{\partial q}\right| + \left\{\mu\right\} \left|\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial q}\right|\right] \|q\|_i,$$

где (как было показано) матрица $\left|\frac{\partial \mathbf{e}}{\partial q}\right| = S^{-1} (\Delta \tilde{\mathbf{e}} \mathbf{B} T - \mathbf{E})$, а совокупность колебательных координат q; у обозначена для краткости просто симво-

.534

лом q. Координаты будем считать нормированными. Преобразуем валентный член к виду

$$\{\mathbf{e}_{1}, \ldots, \mathbf{e}_{m}\} \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_{1}}{\partial q_{1}} \cdots \frac{\partial \mu_{1}}{\partial q_{n}} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial \mu_{m}}{\partial q_{1}} \cdots \frac{\partial \mu_{m}}{\partial q_{n}} \end{vmatrix} =$$

$$= \left\{ \frac{\partial \mu_{1}}{\partial q_{1}}, \ldots, \frac{\partial \mu_{1}}{\partial q_{n}}, \ldots, \frac{\partial \mu_{m}}{\partial q_{1}}, \ldots, \frac{\partial \mu_{m}}{\partial q_{n}} \right\} \begin{vmatrix} \mathbf{e}_{1} & \ldots & \mathbf{0} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \ldots & \mathbf{e}_{1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{e}_{m} & \ldots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{e}_{m} & \ldots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{0} & \ldots & \mathbf{e}_{m} \\ \vdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots \\ \mathbf{n} \\ \mathbf{0} & \ldots & \mathbf{e}_{m} \\ \mathbf{n} \\ \end{vmatrix} \right\} \mathbf{n}$$

Тогда можно написать

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_{i}} \right)_{\mathbf{0}} = \left[\left\{ \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q} \right\} \boldsymbol{\varepsilon} + \{\boldsymbol{\mu}\} \left| \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial q} \right| \right] \|\boldsymbol{q}\|_{\mathbf{i}} = \\ = \left\{ \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q}, \boldsymbol{\mu} \right\} \left| \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\partial \mathbf{e}} \right| \|\boldsymbol{q}\|_{\mathbf{i}} = \{\boldsymbol{q}_{\mathbf{i}}\} \left| \widetilde{\boldsymbol{\varepsilon}}, \frac{\partial \widetilde{\boldsymbol{e}}}{\partial q} \right| \left\| \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q} \right\|.$$
(1,6)

Проектируя все векторы матриц $\left| \frac{\partial e}{\partial q} \right|$ и є на направления поляризаций и подставляя соответствующие формы колебаний, получим систему скалярных неоднородных линейных уравнений относительно электрооптических параметров.

В качестве дополнительного уравнения может быть использовано равенство $\mu = \sum_{k} \mu_{k} e_{k}$.

. Так как в общем случае число электрооптических параметров больше числа активных в поглощении нормальных колебаний молекулы, то система уравнений не будет иметь однозначное решение.

Следовательно, при практических вычислениях необходимо искать пути для уменьшения числа неизвестных или увеличения числа уравнений. Число неизвестных может быть понижено либо с помощью предположения о равенстве нулю части производных в матрице $\left|\frac{\partial \mu}{\partial q}\frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right|$ (так как можно, по-видимому, считать, что взаимное влияние удаленных друг от друга атомов и групп будет пренебрежимо мало), либо с помощью использования симметрии молекулы, так как электрооптические параметры эквивалентных связей и групп равны между собой. Число же уравнений может быть повышено при использовании изотопозамещенных молекул, в которых электрооптические параметры являются неизменными.

Вторая принципиальня трудность при вычислении электрооптических параметров заключается в неопределенности знаков производных $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$. Это связано с невозможностью определить относительные фазы различных нормальных колебаний молекулы.

Поэтому приходится вести вычисления электрооптических параметров при различных независимых комбинациях знаков $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0$, причем

29

получается соответствующий набор значений электрооптических параметров. Очевидно, что комбинации $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)$, получающиеся друг из друга путем одновременной перемены знаков перед всеми производными, дадут те же значения электрооптических параметров, но также с противоположными знаками. Отсюда следует, что электрооптические параметры могут быть найдены только с точностью до знака. Это, разумеется, не относится к их относительным знакам.

В дальнейшем выбор истинной комбинации электрооптических параметров может быть сделан либо из каких-нибудь косвенных соображений, либо путем подстановки вычисленных значений параметров в изотопозамещенные молекулы и сравнения предвычисленных интенсивностей с экспериментальными. Для этой цели могут быть использованы также гомологические ряды.

Необходимо отметить, что точность вычисления электрооптических параметров, а если последние известны, то интенсивностей, сильно зависит от точности определения формы колебаний, т. е. в конечном счете от задания матрицы U (силовых коэффициентов).

Таким образом, если прямая задача о вычислении интенсивностей в колебательных спектрах поглощения многоатомных молекул по известной форме колебаний, механическим и электрооптическим параметрам решается однозначно и достаточно просто для молекул любой сложности, то обратная задача об определении электрооптических параметров наталкивается на значительные трудности уже для простейших систем.

j.

Тем не менее, в большом числе случаев можно надеяться на получение достаточно правильных значений электрооптических параметров, если их определение вести не для одной молекулы, а для целого класса родственных соединений, с постепенно усложняющейся структурой и с привлечением изотопических молекул. Особенно удобными для этой цели являются органические соединения, где наличие повторяющихся элементов позволяет предполагать, что будут сохраняться и соответствующие электрооптические параметры, а это приведет к уменьшению числа неизвестных.

При этом контроль правильности вычислений электрооптических параметров и их уточнение могут быть сделаны на каждом этапепутем предварительного вычисления соответствующих интенсивностей в следующей молекуле и сравнения их с экспериментом.

Такого рода вычисления требуют, очевидно, широкого использования электронно-счетных машин, дающих возможность испытывать различные варианты решений.

§ 3. Характеристические интенсивности в инфракрасных спектрах

Изучение колебательных спектров поглощения многоатомных молекул показало, что определенным химическим группам соответствуют определенные так называемые характеристические частоты и формы колебаний, сравнительно мало меняющиеся при переносе таких групп из одной молекулы в другую.

Эта особенность колебаний многоатомных молекул в значительной мере обусловила широчайшее проникновение спектральных методов в науку и промышленность. Одновременно было замечено, что часто характеристические колебания отличаются также и неизменной (характеристической) интенсивностью. Это важное свойство некоторых характеристических колебаний может быть широко использовано для решения различных задач. Недавно этот вопрос был подвергнут детальному теоретическому исследованию ^{32, 35-37}. В результате оказалось возможным не только выяснить условия, при которых могут существовать характеристические интенсивности, но и указать ряд приемов, упрощающих вычисление характеристических интенсивностей.

Изучение характеристических интенсивностей (и поляризаций) дает с одной стороны дополнительный критерий правильности отнесения частот в спектрах сложных молекул, а с другой — может служить для опытного доказательства замкнутости электронной структуры определенных химических группировок. Последнее же имеет чрезвычайно важное значение не только для уяснения строения сложных молекул, но и для построения разного рода упрощенных моделей молекул.

Условия, при которых колебания какой-нибудь группы атомов в молекуле будут характеристичными по интенсивности, сводятся к следующему:

1) Колебание рассматриваемой группы атомов должно быть вполне характеристичным по частоте и форме для совокупности координат, описывающих данную группу.

2) Производные в матрице $\left|\frac{\partial \mu}{\partial q} \frac{\partial \mu}{\partial \gamma}\right|$ от дипольных моментов связей выделенной группы атомов по координатам этой группы должны быть велики по сравнению с производными от дипольных моментов связей не входящих в выделенную группу, по координатам выделенной группы. Для того чтобы характеристичность была устойчивой, необходимо также, чтобы это же требование выполнялось и для производных от дипольных моментов какже, чтобы это же требование выполнялось и для производных от дипольных моментов связей выделенной группы по координатам остальной части молекулы. В сущности это означает предположение о слабой электрической связи между изучаемой группой атомов и остальной частью молекулы.

3) Выделенная группа должна иметь как можно меньше атомов, общих с остальной частью молекулы.

4) Должны отсутствовать повороты связей остальной группы атомов молекулы при изменении равновесных длин связей и углов в выделенной группе.

Последние два условия вытекают из требования сохранения положения центра масс и момента количества движения всей молекулы при колебаниях только в выделенной группе атомов. Эти же ограничения верны и для существования характеристичности по поляризации, хотя в этом случае требование характеристичности по частоте не является обязательным. Впрочем, реально устойчивым характеристическим частотам в спектре чаще всего соответствуют колебания, характеристические и по частоте и по форме, так что специальные оговорки о характеристичности по поляризации не представляют существенного интереса.

Устойчивость характеристичности по частоте и по форме обычно связана со спецификой химических сил, проявляющейся в малости недиагональных элементов в матрице упругих постоянных. Поскольку потенциальное и электрическое поля в молекуле, вообще говоря, должны быть связаны между собой, то, вероятно, малость соответствующих недиагональных элементов в матрице производных от дипольных моментов связей по колебательным координатам будет сопровождаться малостью аналогичных элементов матрицы упругих постоянных.

Из общей теории следует, что колебания, характеристические по интенсивности, будут обязательно являться характеристическими по частоте и по форме, а колебания, характеристические по поляризации, будут сопровождаться характеристичностью по форме. Если этот вывод будет подтвержден экспериментально, то естественно разделять полосы поглощения в колебательном спектре на характеристические по интенсивности и поляризации, характеристические по поляризации и характеристические по частоте. При этом характеристичность любого рода может быть исследована экспериментально. Высшая форма характеристичности — характеристичность по интенсивности, как требующая для своего существования целого ряда условий, — должна встречаться сравнительно редко.

В таблице 2 Приложения систематизированы данные по абсолютным интенсивностям некоторых функциональных групп, обладающих свойством характеристичности по интенсивности. Все величины приводятся для случая раствора в CCl₄ (или CS₂) — помечены (*). Сравнение результатов разных авторов позволяет оценить погрешность проводимых измерений.

§4. Зависимость интенсивностей от числа эквивалентных групп в многоатомных молекулах

К вопросу о характеристических интенсивностях тесно примыкает вопрос о зависимости интенсивностей основных колебаний многоатомных молекул, содержащих несколько одинаковых групп от числа этих групп, что имеет принципиальное значение для разработки методов структурногруппового анализа по инфракрасным спектрам.

Этой проблеме посвящен ряд экспериментальных исследований ^{38-45, 48}. Однако накопленный экспериментальный материал не позволяет выявить в спектрах многоатомных молекул какие-либо общие закономерности подобного рода. Правда, большинство исследователей придерживается мнения о необходимости линейной зависимости интенсивностей от числа групп. Не говоря уже о том, что такое представление часто противоречит их собственным экспериментальным данным, отметим, что оно базируется на совершенно неверном предположении о независимости колебаний отдельных групп в молекуле. Кроме других факторов, о которых будет сказано ниже, при этом совершенно не учитывается то обстоятельство, что колебания всех групп молекулы все время находятся в определенных фазовых отношениях, а сами группы сохраняют взаимное пространственное положение.

Правильный ответ на поставленный вопрос удалось получить ^{46, 47} только на основе последовательного теоретического рассмотрения.

Рассмотрим молекулу, состоящую из некоторой неизменной общей части (назовем ее ядром), к которой присоединены лодинаковых групп атомов. Интенсивность полосы поглощения, соответствующей некоторому нормальному колебанию молекулы, будет определяться как колебаниями. ядра, так и колебаниями рассматриваемых групп. Кроме того, при увеличении числа эквивалентных групп электрические и механические нараметры молекулы, формы колебаний и частоты могут претериеть заметные изменения. Поэтому в общем случае зависимость интенсивностей соответствующих полос поглощения от числа эквивалентных групп может оказаться весьма сложной и нерегулярной. Однако если предположить, что колебание каждой эквивалентной группы удовлетворяет условиям характеристичности по интенсивности и поляризации и их формы колебаний отличаются. друг от друга только на постоянный множитель, то удается вывести определенную закономерность поведения интенсивности полосы поглощения. соответствующей колебаниям этих груни. Эта закономерность выражается простой формулой

$$A_{i}(n) = \operatorname{const} \cdot \frac{v_{i}^{2}(n)}{\sum_{k}^{n} \alpha_{k}^{2}} \left(\sum_{k}^{n} \alpha_{k} \mathbf{h}_{k}\right)^{2}, \qquad (1,7)$$

где \mathbf{h}_k — вектор поляризации каждой эквивалентной группы, т. е. единичный вектор, направление которого совпадает с направлением производной от дипольного момента эквивалентной группы по нормальной координате, описывающей ее колебания. α_n — множитель, показывающий относительные амплитуды и фазы колебаний эквивалентных групп; n — число эквивалентных групп; v_i — частота колебания в cm^{-1} .

Упомянутые ограничения полностью соответствуют практике, так как являются просто более точным выражением обычно принимаемого экспериментаторами условия «независимости» эквивалентных групп.

В частном случае, когда все векторы h_k параллельны и α_k равны 1, соответствующие интенсивности просто пропорциональны числу групп *n*. В общем случае интенсивности могут и возрастать и убывать, в зависимости от взаимного расположения групп. Это наблюдается, например, при исследовании ряда (CH₃)_nSiCl_{4-n}, в котором интенсивности колебаний хорошо согласуются с формулой (1,7) (см. ^{43, 47}).

Кроме использования для целей структурно-группового анализа, предложенная зависимость может быть применена для экспериментального доказательства свойства характеристичности по интенсивности рассматриваемых групп и тем самым замкнутости и постоянства их строения.

Следует также отметить, что для целей структурно-группового анализа необходимо использовать те полосы поглощения, частоты которых сравнительно мало меняются при изменении числа групп. Сильное смещение частоты почти всегда связано с возмущениями строения молекулы, что приводит также к изменению электрооптических параметров.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ

Начало измерениям абсолютных интенсивностей инфракрасных полос поглощения было положено более чем 30 лет назад в работах Кэмбла и Буржена^{49, 50}. По мере развития техники инфракрасной спектроскопии и совершенствования методики измерений число подобных исследованийпостепенно увеличивалось. Однако экспериментальные и методические трудности во многих отношениях еще не преодолены; сложность и трудоемкость существующих методов получения и обработки экспериментальных данных серьезно тормозят рассматриваемые исследования.

Данные по абсолютным интенсивностям, полученные в основном для ряда наиболее простых соединений, в настоящее время еще разбросаны в большом числе оригинальной журнальной литературы, что создает неудобства в исследовательской работе. При этом не все имеющиеся величины могут считаться в одинаковой степени надежными; часто измерения, проведенные различными методами или разными авторами, ведут к значительному расхождению результатов.

§ 5. Основные методы измерения интегральных интенсивностей инфракрасных полос поглощения

Величиной, характеризующей интенсивность инфракрасной полосы поглощения и по своему физическому смыслу непосредственно связанной с электрооптическими параметрами молекулы, является интегральный коэффициент поглощения

$$K_{\infty} = \int_{0}^{\infty} K(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v}, \qquad (2,1)$$

где интегрирование ведется по всем частотам полосы, соответствующей данному колебательному или колебательно-вращательному переходу. Коэффициент поглощения при данной частоте v связан с оптической плотностью вещества при той же частоте $D(v) = \ln \frac{I_0(v)}{I(v)}$ соотношением

$$K(\mathbf{v}) = \frac{D(\mathbf{v})}{l^*}.$$

Если полоса выражается в % поглощения $R(v) = 1 - \frac{I(v)}{I_e(v)}$, то

$$K(v) = -\frac{\ln [1 - R(v)]}{l^*}, \qquad (2,2)$$

где l*-так называемая эффективная длина пути луча света в веществе:

$$l^* = \begin{cases} l - для однородной жидкости, \\ cl - для раствора, \\ pl - для газа. \end{cases}$$

Здесь I_0 — интенсивность падающего на вещество света, I — интенсивность прошедшего света, l — длина кюветы с веществом, c — концентрация вещества, p — парциальное давление газа. Таким образом, определяемая величина K(v) нелинейно связана с обычно регистрируемыми в эксперименте I(v) и $I_0(v)$ (однолучевые приборы) или R(v) (двухлучевые).

Основной трудностью при экспериментальном определении интенсивностей инфракрасных полос является немонохроматичность излучения, имеющая место в большей или меньшей степени для любого реального спектрального прибора. Эта немонохроматичность связана с конечной шириной щели, дифракцией, аберрациями и т. д. Поэтому регистрируемые значения I_0 и I или R уже не относятся к данной частоте v, а являются величинами, усредненными по некоторому интервалу частот δv . Чем больше величина δv , тем сильнее искажен наблюдаемый спектр. В отличие от других искажающих факторов (см. ниже), роль которых можно уменьшить выбором определенных оптимальных условий измерений, влияние немонохроматичности излучения нельзя снизить ниже некоторого предела, определяемого светосилой и общей чувствительностью прибора.

Для большинства современных спектрометров δv всегда составляет несколько см⁻¹ и по порядку величины сравнима с шириной полос поглощения в конденсированном состоянии вещества, не говоря уже о тонкой вращательной структуре в случае газов.

Существующие методы определения истинных значений интегрального коэффициента поглощения — это, по сути дела, различные способы учета влияния немонохроматичности излучения. Рассмотрим эти методы.

1. Методы определения K_{∞} , основанные на интегрировании полосы R(v). Известно ^{51, 52}, что интегральная интенсивность полосы поглощения R(v), т. е.

$$R_{\infty} = \int_{0}^{\infty} R(\mathbf{v}) d\mathbf{v}, \qquad (2,3)$$

не зависит от спектральной ширины щели δv , которая производит лишь перераспределение энергии по контуру полосы R(v). На этом свойстве интегрального поглощения R_{∞} основан ряд методов определения истинных значений k_{∞} . Рассматриваемые ниже методы делятся на экстраполяционные, выполняемые на основе нескольких измерений при различных значениях l^* , и методы, основанные на единичном измерении при одном значения l^* . а) Экстраполяционный метод Буржена. Этот метод является исторически самым первым методом точных количественных измерений ^{49,50} в инфракрасной области спектра. Для получения соответствующей зависимости продифференцируем по *l** выражение

$$R_{\infty} = \int_{0}^{\infty} \left[1 - e^{-K(v)l^*} \right] dv, \qquad (2,4)$$

где интегрирование по-прежнему ведется в пределах данной полосы поглощения R(v). Тогда получим

$$\frac{dR_{\infty}}{dl^*} = \int_0^\infty K(\mathbf{v}) e^{-K(\mathbf{v}) l^*} d\mathbf{v}$$

и отсюда

$$K_{\infty} = \left(\frac{dR_{\infty}}{dl^*}\right)_{l^*=0}$$
 (2,5)

Следовательно, значение интегрального коэффициента поглощения K_{∞} может быть определено по измеренному интегральному поглощению R_{∞} , если произвести экстраполяцию к нулевому значению эффективной длины пути луча света в веществе. В этом случае K_{∞} определяется как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости R_{∞} от l^* в нулевой точке. Так как R_{∞} не зависит от разрешающей силы спектрометра, то форма экстраполяционной кривой определяется только формой измеряемой полосы. Обычно при приближении к началу координат кривизна экстраполяционной кривой сильно увеличивается, а это приводит к большой погрешности в определяемом наклоне касательной.

Возможны и другие варианты этого метода.

Если в выражении (2,2) разложить ln [1-R(v)] в ряд, то

$$K_{\infty}^{\mathrm{H}} = \frac{1}{l^{*}} \int_{0}^{\infty} \left[R(\mathbf{v}) + \frac{1}{2} R(\mathbf{v})^{2} + \dots \right] d\mathbf{v}.$$
 (2,6)

В работах ^{50, 53, 54} показано, что в пределе при $l^* \rightarrow 0$ наблюдаемые значения интегрального коэффициента поглощения $K^{\rm H}_{\infty}$ равны истинным, так как вклад квадратичных и высших членов в разложении (2,6) становится несущественным и интеграл в правой части сводится к R_{∞} . Таким образом,

$$K_{\infty} = \lim_{l^* \to 0} \left(\frac{R_{\infty}}{l^*} \right). \tag{2.7}$$

Этот метод позволяет в известной степени обойти трудности предыдущего способа, связанные с некоторой неопределенностью при определении наклона касательной в нулевой точке. Если построить кривую зависимости R_{∞}/l^* от l^* , то, согласно (2,7), задача определения K_{∞} сведется к нахождению предельной величины ординаты, что можно выполнить с большей степенью точности, чем определение тангенса. Однако сохраняющаяся кривизна экстраполяционной кривой при $l^* \rightarrow 0$, зависящая по-прежнему лишь от формы обрабатываемого контура, не позволяет проводить измерения с достаточно высокой точностью. Для повышения точности следовало бы проследить ход экстраполяционной кривой при весьма малых значениях l^* , но это в свою очередь ограничивается резким увеличением ошибки при измерении малых интенсивностей.

б) Расчетный метод. Два предыдущих метода являются универсальными, так как позволяют определять истинные значения 10 уфн, т LXXV, вып 3 интегрального коэффициента поглощения для полос произвольной формы и, в принципе, при любых значениях практической разрешающей силы спектрометра. Их недостаток — экспериментальная громоздкость при невысокой точности измерений. В случае полос правильной формы, не искаженных вращательной структурой (конденсированное состояние вещества), задача облегчается, так как представляется возможным заранее теоретически рассчитать соотношение между определяемой величиной K_{∞} и регистрируемой величиной R_{∞} :

$$K_{\infty} = \varphi \, \frac{R_{\infty}}{l^*} \,, \tag{2.8}$$

где множитель ф является функцией формы контура полосы и величины поглощения.

Если в выражении для интегрального поглощения R_{∞} разложить экспоненту в ряд

$$R_{\infty} = \int_{0}^{\infty} \left[1 - e^{-K(v)l^{*}} \right] dv = l^{*} \int_{0}^{\infty} \left[K(v) - \frac{K(v)^{2}}{2} l^{*} + \dots \right] dv \qquad (2,9)$$

и, делая известные предположения о форме истинного контура полосы, вместо K(v) подставить дисперсионную функцию, то после соответствующих преобразований можно прийти к соотношению (2,8) с выражением для ф вида

$$\varphi = \frac{1}{1 - \frac{D_0}{4} + \left(\frac{D_0}{4}\right)^2}, \qquad (2,10)$$

где D_0 — истинное, неискаженное прибором значение оптической плотности в максимуме полосы. Подобным путем в работе ⁵⁵ была протабулирована зависимость φ от D_0 (см. 3-й метод в этой работе).

Переходной множитель фможно вычислить, не прибегая к разложениям в ряд, если воспользоваться понятием показателя формы r, входящего в выражения для интегральной интенсивности:

$$R_{\infty} = r_{R} \Delta v_{R} R_{0}, \quad D_{\infty} = r_{D} \Delta v_{D} D_{0}. \tag{2.11}$$

Как показано в работе ⁵⁶, показатели формы полос R(v) и D(v) фактически совпадают в оптимальной области значений D_0 , т. е. $r_R = r_D$. Следовательно, множитель ϕ будет равен

$$\varphi = \frac{D_{\infty}}{R_{\infty}} = \frac{D_0}{1 - e^{-D_0}} \frac{\Delta v_D}{\Delta v_R}, \qquad (2.12)$$

где, в частности, для полосы дисперсионной формы можно показать⁵⁶;

$$\frac{\Delta v_D}{\Delta v_R} = e^{-\frac{D_0}{4}}.$$
 (2,13)

Величина φ также может быть выражена как функция от D_0 . Переход от истинных значений D_0 к наблюдаемым $D_0^{\rm H}$ нетрудно произвести, например, по таблицам в указанных работах ^{55, 56}. Нужно заметить, что одно из основных предположений, на котором основан расчетный метод в рассматриваемом выше виде, а именно предположение о дисперсионном характере истинного контура полос в случае жидкостей и растворов, по-видимому, подтверждается большинством произведенных экспериментальных проверок ⁵⁵⁻⁵⁸.

2. Методы определения K_{∞} , основанные на интегрировании полосы D(v). Рассмотренные методы, основанные на операциях с R(v), обладают тем преимуществом, что позволяют определять K_{∞} непосредственно по регистрируемой спектрограмме без необходимости изменения масштаба спектра, т. е. без необходимости перехода к оптической плотности D(v), связанной с R(v) нелинейным образом

$$D(\mathbf{v}) = -\ln [1 - R(\mathbf{v})]. \tag{2.14}$$

Между тем в силу известного 54, 59 соотношения

$$K_{\infty} > \frac{D_{\infty}^{\mathrm{H}}}{l^*} > \frac{R_{\infty}}{l^*}$$
(2,15)

переход от интегрального поглощения R_{∞} к интегральному коэффициенту поглощения K_{∞} более длинный и, следовательно, менее точный, чем переход к K_{∞} от интегральной оптической плотности D_{∞} . Далее, вследствие того, что D_{∞} , вообще говоря, подвержено искажению за счет немонохроматичности излучения, то использование спектрометра с лучшим разрешением, очевидно, помогает экстраполяции $\frac{D_{\infty}^{\mu}}{l^{*}} \rightarrow K_{\infty}$, но не играет роли

при экстраноляции $rac{R_\infty}{l^*} \longrightarrow K_\infty$.

Вопрос о том, как регистрируется оптическая плотность, не является принципиальным вопросом. Так, в случае однолучевых приборов вместо довольно утомительного и малопроизводительного «ручного» пересчета рационально использовать пересчетную линейку типа, описанного в работе ⁶⁰. В случае двухлучевых приборов регистрация полос в оптической илотности может быть осуществлена непосредственно с помощью соответствующей формы фотометрического клина, а при линейности клина путем использования специального логарифмического интегратора ⁶¹. В литературе не раз обсуждался вопрос о непосредственной регистрации в инфракрасной области оптической плотности ⁶²⁻⁶⁴, об автоматическом измерении интегральной поглощательной способности ⁶⁵ и т. п. Таким образом, несмотря на то, что перевод полос $R(v) \rightarrow D(v)$ требует иногда дополнительной экспериментальной процедуры, переход $\frac{D_{\infty}^{\mu}}{l^*} \rightarrow K_{\infty}$ в ряде случаев более удобен. На использовании интегральной интенсивности D_{∞}^{μ}

основан ряд методов определения истинных значений интегрального коэффициента поглощения K_{∞} ; как и прежде, эти методы можно разделить на экстраполяционные и неэкстраполяционные.

а) Экстраполяционный метод Вильсона—Уэллса. В основе этого метода лежит экстраноляционное соотношение

$$\lim_{m \to 0} D^{\rm m}_{\infty} K_{\infty} = \frac{l^* \to 0}{l^*} , \qquad (2,16)$$

справедливость которого была показана в работе ⁵⁴. Задача определения K_{∞} заключается в нахождении наблюдаемых значений интегральной оптической плотности $D_{\infty}^{\rm H}$ для широкого диапазона значений эффективной длины l^* ; тогда K_{∞} определяется как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости $D_{\infty}^{\rm H}$ от l^* в нулевой точке. Форма экстраполяционной кривой зависит теперь не только от формы полосы, но и от разрешающей силы спектрометра: при уменьшении δv уменьшается кривизна экстраполяционной кривой в начале координат и увеличивается точность измерений.

Как и в случае экстраполяционных методов Бурже́на, точность рассматриваемого типа экстраполяции при прочих равных условиях может

быть повышена, если вместо определения тангенса угла наклона касательной находить предельную величину отрезка на оси ординат. Соответствующее экстраполяционное соотношение^{54, 59} может быть представлено так:

$$K_{\infty} = \lim_{l^* \to 0} \left(\frac{D_{\infty}^{\mathrm{H}}}{l^*} \right), \qquad (2,17)$$

и экспериментальная процедура сводится к построению зависимости $D^{\rm H}_{\infty}/l^*$ от l^* и экстраполяции ее к $l^* = 0$. Применение лучшего спектрометра, сглаживая экстраполяционную кривую, повышает качество экстраполяции и позволяет не прибегать к измерению чересчур малых интенсивностей, определяемых всегда с большой погрешностью.

Экстраполяционные методы определения истинных значений интегрального коэффициента поглощения, несмотря на видимую экспериментальную громоздкость, имеют важное свойство — применимость к полосам поглощения произвольной формы, благодаря чему они незаменимы при исследовании интенсивностей в спектрах газов. Для газообразного состояния вещества задача измерения общей интенсивности колебательновращательной полосы, состоящей из большого числа отдельных тонких линий, несколько усложняется. Речь идет о том, что для полос с тонкой структурой, далеко не всегда разрешимой с помощью обычной аппаратуры, экстраполяционные кривые будут обладать весьма большой кривизной при $l^* \approx 0$, а это существенно снижает точность измерений. Для получения удовлетворительной точности измерения следовало бы проводить при непрактично малых значениях l*. Поэтому Вильсон и Уэллс по примеру работы 66 предложили размывать тонкую структуру полос путем добавления непоглощающего постороннего газа под определенным давлением (часто достигающим многих атмосфер), определяемым из дополнительного специального опыта.

Таким образом, задача определения истинных значений путем экстраполяционных соотношений в случае газов решается в два этапа. На первом этапе подбирается то давление постороннего газа (при заданной плотности ноглощающего газа), когда измеряемая интегральная интенсивность становится практически не зависящей от дальнейшего увеличения давления. Только после этого, на втором этапе, проводится сама экстраноляционная процедура варьирования величины l^* (обычно путем изменения парциального давления исследуемого газа). При работе со спектрометрами высокого резрешения часто уже одного уширения тонкой структуры описанным способом бывает достаточно, чтобы, не прибегая к детальной экстраноляции, определить K_{∞} из одного-двух измерений.

Наблюдаемое увеличение интенсивности полос с давлением обычно объясняется расширением индивидуальных линий топкой структуры. Действительно, из-за того, что истинный интегральный коэффициент поглощения какой-либо компоненты тонкой структуры больше наблюдаемого (ср. (2,15)), при увеличении давления по мере расширения индивидуальных линий колебательно-вращательной полосы и уменьшения эффективного действия прибора, наблюдаемая интенсивность должна увеличиваться, приближаясь к истинной, до тех давлений, пока тонкая структура не будет уничтожена полностью. Такое объяснение роли давления является в настоящее время общепринятым и на нем фактически и основаны рассмотренные выше экстраполяционные методы измерений интенсивности инфракрасных полос поглощения в газах.

Тем не менее предиоложение о том, что давление вызывает лишь уширение полос, не сказываясь каким-либо образом на интегральной интенсивности, нельзя признать удовлетворительным. Так, в работах ^{67, 68}, где использовались весьма большие давления различных посторонних газов, было показано, что наблюдаемая интегральная интенсивность полос поглощения продолжает увеличиваться и в условиях полного уничтожения тонкой структуры. Более того, в ряде случаев ⁶⁹⁻⁷¹ повышение давления вызывает появление индуцированного давлением поглощения в местах тех полос, которые обычно запрещены правилами отбора.

Другими словами, в рассматриваемом методе измерений не учитывается влияние соударений молекул на вероятности энергетических переходов. Указанное обстоятельство необходимо иметь в виду при практическом использовании экстраполяционных методов.

б) Метод непосредственной экстраноляционная процедура, как это часто практически и делается, осуществляется не за счет варьирования длины кюветы l, а производится путем изменения давления газа p или концентрации раствора c, то определяемые значения K_{∞} в общем случае могут быть искажены наличием соответствующих физических отклонений от закона Ламберта—Бугера эффектом давления газа или концентрационной зависимостью поглощения, которые сами по себе исследованы еще слабо. Поэтому особого внимания заслуживает метод исключения влияния немонохроматичности при определении K_{∞} путем непосредственного варьирования самой величины о̀v, т. е.

$$K_{\infty} = \frac{\lim_{\delta \nu \to 0} D_{\infty}^{\mathrm{H}}}{l^{\ast}} = \lim_{\delta \nu \to 0} \left(\frac{D_{\infty}^{\mathrm{H}}}{l^{\ast}} \right).$$
(2,18)

Обычно этим способом осуществляется экспериментальная проверка ⁷² соответствующих теоретических расчетов. Ясно, что в случае газов с выраженной тонкой вращательной структуройметод может быть применим лишь для приборов высокого разрешения.

в) Метод прямого интегрирования. До сих нор речь шла об определении истинных значений интегрального коэффициента поглощения K_{∞} по наблюдаемой интегральной оптической плотности для полос произвольной формы. Для полос правильной формы, как правило, имеющих место в конденсированном состоянии вещества, задача может быть упрощена: исходя из теоретического анализа влияния конечной ширины щели, вместо довольно громоздкой экстраполяционной техники оказывается возможным использовать более простую методику измерений. Один из таких методов основан на прямом интегрировании полосы D(v), форма контура которой предполагается известной. На известных основаниях форму D(v) можно выразить дисперсионной функцией. Тогда (ср. (2,11))

$$D_{\infty} = \int_{0}^{\infty} D(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} = \frac{\pi}{2} \, D_0 \Delta \mathbf{v}_D = \varkappa D_0^{\mathrm{H}} \Delta \mathbf{v}_D^{\mathrm{H}}, \qquad (2.19)$$

где

$$\varkappa = \frac{\pi}{2} \frac{D_0}{D_0^{\rm H}} \frac{\Delta \nu_D}{\Delta \nu_D^{\rm H}} \,. \tag{2.20}$$

Следовательно,

$$K_{\infty} = \frac{\varkappa D_0^{\rm H} \Delta v_D^{\rm H}}{l^*} \tag{2.21}$$

и задача определения K_{∞} сводится к нахождению наблюдаемых величин $D_0^{\rm H}$ и $\Delta v_D^{\rm H}$ и позволяет, не прибегая к измерению площадей, ограничиться измерениями по трем точкам контура полосы, что иногда весьма удобно для целей быстрой, хотя и недостаточно точной, оценки интенсивности.

Значения коэффициента \varkappa протабулированы в ⁵⁵ для различных значений определяемых из опыта величин D_0^{μ} и $\delta \nu / \Delta \nu_D^{\mu}$ (см. 1-й метод в ⁵⁵) и могут быть определены по результатам работы ⁵⁶ как $\varkappa = r_{\mu} D_{\infty} / D_{\infty}^{\mu}$ (см. табл. 2 в ⁵⁶).

г) Метод поправок. Для точных количественных измерений интенсивности инфракрасных полос поглощения метод измерения по трем точкам, ведущим к большим погрешностям результатов, является малоприемлемым. Поэтому для случая полос правильной формы наибольшее распространение получил метод поправок. Для этого метода можно просто записать

$$K_{\infty} = \psi \frac{D_{\infty}^{\mathrm{H}}}{l^{*}} , \qquad (2,22)$$

где поправочный множитель ф вычисляется теоретически, исходя из определенных предположений о форме полосы поглощения и аппаратной функции прибора. Решению этой задачи посвящено немало работ ^{55, 56, 73-75}.

Так, в работе ⁵⁵ рассматриваемая поправка была вычислена на основе экстраполяционных соотношений Вильсона—Уэллса и предположения о дисперсионной форме истинного контура полосы D(v). Теоретически рассчитанная форма экстраполяционной кривой позволила для поправочного множителя ψ получить выражение

$$\psi = \frac{1}{1 - \Theta D_0^{\rm H}}, \qquad (2,23)$$

где значения углового коэффициента Θ протабулированы для различных значений отношения $\delta v / \Delta v_D$ (см. 2-й метод в ⁵⁵); здесь Δv_D — истинная ширина полосы D(v).

В работе ⁵⁶ другим методом, на основе использования функций Фойгта, выражающих наблюдаемые контуры инфракрасных полос поглощения, значения поправочного множителя ψ , равного отношению $D_{\infty}/D_{\infty}^{\rm H}$, протабулированы непосредственно в зависимости от определяемых из опыта величин $D_0^{\rm H}$ и $\delta v / \Delta v_D^{\rm H}$ (см. табл. 2 в ⁵⁶). В последней же работе обсужден вопрос о количественном соответствии предлагаемых разными авторами способов введения поправок. Для того чтобы избежать необходимости пересчета контуров $R(v) \rightarrow D(v)$ при практическом использовании метода поправок, а также предыдущих методов, величины $D_{\infty}^{\rm H}$ и $\Delta v_D^{\rm H}$ можно рассчитать непосредственно по соответствующим значениям R_{∞} и $\Delta v_R^{\rm H}$, полученным при данных условиях измерений ¹¹³.

Экспериментальные проверки метода проводились неоднократно. Так, в работах 55-58, как уже отмечалось, основное предположение, на котором основан этот метод, -- предположение о дисперсионной истинной форме полос — подтверждено для большинства исследованных полос путем прямого измерения их контуров в случае жидкостей и растворов. Непосредственная экспериментальная проверка величины поправок, вычисленных в работе ⁵⁵, произведена Расселем и Томпсоном ⁷² с помощью указанной выше экстраполяции при сужении щелей (до 0,4 см⁻¹) на призменных и дифракционных спектрометрах. В другой работе 76 показано, что результаты, полученные по расчетному методу (третьему методу Рамзая) и методу поправок (второму методу Рамзая), согласуются между собой с точностью до 2% и отличаются на 5-10% от результатов, полученных по методу прямого интегрирования (первый метод Рамзая). Несомненно, что данные, полученные по результатам измерений в трех точках контура, менее надежны, чем результаты, основанные на измерениях по всему контуру полосы.

Таблица I

Методы	Интегрирование полосы R(v)	Интегрирование полосы D(v)
Экстраполяционные методы (для полос проязвольной фор- мы)	Экстраноляционный метод Буржена (1-й вариант) $K_{\infty} = \left(\frac{dR_{\infty}}{dl^*}\right)_{l^*=0}$	Экстраноляционный метод Вильсона́—Уэллса (1-й ва- риант) $K_{\infty} = \frac{\lim D^{\mathrm{H}}_{\infty}}{l^{*} \rightarrow 0}$
	Экстраноляционный метод Буржена (2-й вариант) $K_{\infty} = \lim_{l^* \to 0} \frac{R_{\infty}}{l^*}$	Экстраноляционный метод Вильсона-Уэллса (2-й вариант) $K_{\infty} = \lim_{l^* \to 0} \frac{D_{\infty}^{\text{H}}}{l^*}$
Методы единичного измерения (для по- лос правильной формы)	Расчетный метод $K_{\infty} = \varphi \frac{R_{\infty}}{l^*}$	Метод непосредственной экстраноляция $\lim_{lim D^{\rm H}_{\rm w}} = \lim_{\delta \nu \to 0} \frac{D^{\rm H}_{\infty}}{l^*} = \lim_{\delta \nu \to 0} \frac{D^{\rm H}_{\infty}}{l^*}$ Метод прямого интегриро- вания $K_{\infty} = \frac{\varkappa D^{\rm H}_0 \Delta \nu^{\rm H}_D}{l^*}$ Метод поправок $K_{\infty} = \psi \frac{D^{\rm H}_{\infty}}{l^*}$

Прямые методы определения истинных значений интегрального коэффициента поглощения

Рассмотренные методы определения интегральных интенсивностей инфракрасных полос поглощения, которые являются основными, обычно используемыми в практике инфракрасной спектроскопии, систематизированы в табл. І. Еще раз подчеркнем, что экстраноляционные методы, как правило, используются при исследовании газообразного состояния вещества, а более простые методы расчета и поправок, опирающиеся на единичное измерение для полос правильной формы, — при исследовании веществ в конденсированной фазе.

3. Д ругие методы определения K_{∞} . Другие предлагаемые разными авторами методы прямого измерения интенсивности в инфракрасных спектрах. представляют собой либо приближенные ⁷⁷ или малоиспользуемые ⁷⁸⁻⁸⁰ модификации рассмотренных выше методов, либо сложны, неудобны и не всегда практически применимы (метод кривой роста ⁸¹, метод коррекции наблюдаемого контура ⁸²⁻⁸³ и т. д.).

Интегральные интенсивности инфракрасных полос поглощения могут быть также определены косвенным образом — из дисперсии, излучательной и отражательной способности. Эти косвенные методы следует рассматривать не как конкурирующие с прямыми способами измерений, а как дополняющие. Действительно, при исследовании интенсивных полос поглощения жидкостей или твердых тел приходится иметь дело с тончайшими слоями вещества (до нескольких микрон), точное измерение толщины которых весьма затруднительно даже при использовании интерференционного метода, так как существенную роль начинают играть малейшие неровности внутренних поверхностей кювет, ничтожная клинообразность слоя и т. д. Кроме того, для кювет, толщина которых соизмерима с длиной волны инфракрасного излучения, многократные отражения и интерференционные явления внутри поглощающего слоя приводят к значительным отклонениям ⁸⁴⁻⁸⁵ от закона Ламберта—Бугера. Поэтому точность соответствующих измерений невелика, хотя в последнее время начинают разрабатываться методы ⁸⁷, позволяющие в какой-то мере обойти эти трудности.

Но как раз в местах наиболее интенсивных полос поглощения, где использование прямых способов сопряжено с большими экспериментальными трудностями, как известно, легче всего проводить измерения дисперсии, отражательной и излучательной способности, которые определенным образом связаны с поглощательной способностью вещества. Так, в работе ⁹⁰ для случая жидкости было установлено следующее соотношение между дисперсией показателя преломления в инфракрасной области и интегральными коэффициентами поглощения:

$$n^{2}(\mathbf{v}) - n_{\text{BHII}}^{2} = C \sum_{i} \frac{\overline{n}_{i} K_{\infty}^{(i)}}{\mathbf{v}_{i}^{2} - \mathbf{v}^{2}},$$
 (2,24)

где суммирование ведется по всем полосам, активным в поглощении. Здесь v_i — собственные частоты колебаний, C — нормировочный коэффициент, $n_{\text{вид}}$ — показатель преломления, экстраполированный от видимой области спектра, $\overline{n_i}$ — «средний» показатель преломления:

$$\overline{n_i} = \frac{\int\limits_{i}^{n} n(\mathbf{v}) K_i(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}{\int\limits_{i}^{n} K_i(\mathbf{v}) d\mathbf{v}}, \qquad (2,25)$$

В случае газа $n_i = 1$ уравнение сводится к известному ^{88, 89} дисперсионному соотношению Крамерса. Методика измерений показателей преломления в инфракрасной области спектра в настоящее время уже достаточноразработана ⁹¹⁻⁹³.

Численные значения коэффициентов поглощения могут быть определены и из спектра теплового излучения ⁹⁴⁻⁹⁶. Недавно этот вопрос более подробно был рассмотрен также в работе ⁹⁷. Вопросы отражательной спектроскопии достаточно полно изложены в работах ^{86, 98, 99}.

§ 6. О точности измерений интенсивностей инфракрасных полос поглощения

Интенсивность инфракрасных полос поглощения является параметром, подверженным действию большого числа самых разнообразных искажающих факторов. Способы учета основного из них — немонохроматичности излучения — рассмотрены выше. В общем случае систематические искажения, имеющие место при измерении интенсивностей инфракрасных полос, можно разделить на: 1) аппаратурные искажения за счет немонохроматичности излучения и инерционности приемпо-регистрирующего устройства, 2) систематические ошибки при измерении площадей полос за счет конечности области интегрирования и 3) систематические искажения, возникающие при проведении некоторых специальных исследований (например, при температурных измерениях — влияние фона теплового излучения ⁹⁷; при работе с тончайшими слоями вещества — многократные отражения ⁸⁴ и т. д.). Искажения последнего рода и систематические ошибки, не имеющие общего характера, здесь не рассматриваются.

К вопросам точности измерений относятся также вопросы выбора оптимальных условий измерений, в первую очередь, выбор оптимальной величины поглощения с целью минимализации случайных ошибок ¹¹³. При точных количественных измерениях интенсивности прежде всеговозникает необходимость исключить или учесть аппаратурные искажения. Анализу этих искажений посвящено довольно большое число исследований. Отсылая за подробностями к специальной литературе ^{55-57, 73-75,} ^{100-105, 112}, отметим лишь основные результаты.

В общем виде искажающее влияние прибора на форму спектральной линии описывается интегральным уравнением вида

$$R_{\rm H}(v) = \int_{0}^{\infty} f(v - v') R(v') dv', \qquad (2,26)$$

связывающим распределение наблюдаемой полосы поглощения $R_{\rm H}(v)$ с распределением ее истинного контура R(v') с помощью так называемой ашпаратной функции f(v-v'), которая, по определению, представляет выходную функцию для δ -образного входного сигнала ^{104, 105}. Уравнение (2,26) при соответствующих формах аппаратных функций в одинаковой мере применимо для описания влияния как оптической системы монохроматора, так и регистрирующей системы спектрометра на форму спектральной линии.

Согласно соответствующему теоретическому анализу ^{51, 52, 55- 57,} ^{73-75, 101-105} эффективное влияние аппаратной функции монохроматора на интенсивность инфракрасных полос поглощения определяется соотношением ширины аппаратной функции δv и ширины полосы поглощения Δv , а также зависит от величины поглощения в максимуме полосы D_0 .

При больших значениях отношения $\delta v/\Delta v$ необходимо производить учет немонохроматичности излучения, вводя поправки или производя экстраполяцию (см. § 5). Согласно временным рекомендациям ¹⁰¹ в области длин волн менее 2µ определение δv должно производиться экспериментально путем измерения линий излучения ртути (в работе ⁷⁵ для этой цели использовалась весьма узкая линия гелия). В области >2µ δv может определяться по приближенным формулам ^{55,57,106,107}, учитывающим дисперсию прибора, аберрации и дифракционные явления.

Как показывает соответствующий анализ $^{108-111}$, эффективное влияние аппаратной функции приемно-регистрирующего устройства на интенсивность инфракрасных полос поглощения определяется соотношением постоянной времени прибора δt , характеризующей его инерционные свойства при регистрации спектра, и временной ширины полосы Δt — времени записи полосы по ее ширине в полумаксимуме. Отношение $\delta t/\Delta t$ играет здесь такую же роль, что и величина $\delta v/\Delta v$ при искажении спектра в результате немонохроматичности излучения.

Так как $\Delta t = \Delta v/v$, то задача учета аппаратурных искажений регистрирующей системы часто сводится к выбору такой скорости v записи спектра, когда влияние инерционности практически может быть устранено без необходимости введения поправок и других соответствующих процедур. Оценка отсутствия инерционных искажений может быть произведена по виду контура записанной спектральной линии: на ширине полосы должно укладываться не менее 10 шумовых пиков ¹⁰¹. Таким образом, скорость сканирования v и постоянная времени прибора δt в целях исключения аппаратурных искажений должны подбираться так, чтобы их произведение v δt было по крайней мере на порядок меньше ширины полосы Δv .

При измерении интегральной интенсивности инфракрасных полос поглощения часто приходится использовать всякого рода усечения наблюдаемого контура полосы. Это обстоятельство может существенным образом влиять на результаты измерений. Простейший случай усечения контура полосы — неучет «крыльев» при измерении ее площади. Поправка на: «крылья» для полосы дисперсионной формы была подсчитана в работе ⁵⁵, для полосы гауссовой формы — в работе ¹¹⁰; в работе ¹¹³ рассматриваемая поправка вычислена для наблюдаемых полос поглощения, выражаемых функциями Фойгта и имеющих промежуточную форму между гауссовым и дисперсионным распределениями, и представлена в виде, удобном для практического пользования.

В инфракрасной сцектроскопии, особенно при исследовании сложных многоатомных молекул, нередко имеют место случаи, когда данная полоса перекрывается крыльями соседних близко расположенных полос, которые часто не представляется возможным отделить графически, или находится на некотором фоне сплошного поглощения, определяемого в основном рассеянной радиацией. Кроме того, иногда по ряду причин бывает технически трудно подобрать такую кювету сравнения, чтобы ее пропускание в исследуемой спектральной области определяло искомую линию 100-процентного пропускания (двухлучевые приборы) или линию источника I_0 (однолучевые приборы). Так или иначе, но при проведении измерений часто довольно трудно определить точное положение линии основания полосы, что необходимо при измерении ее площади.

Имея в виду эти трудности, реально имеющие место при измерении интегральной интенсивности полос, в работе ¹¹³, следуя ¹¹⁴, был разработан метод усечений как способ восстановления истинных параметров полос в спектрах многоатомных молекул.

В работе ¹¹³ поправка на подобного рода усечения, когда линия фона проводится между крайними доступными для наблюдения точками полосы, отсекая ее основание, вычислена для различных форм полос, выражаемых функциями Фойгта, при различных относительных пределах усечения вплоть до двух усеченных ширин; значения поправки протабулированы непосредственно в зависимости от определяемых из опыта величин.

Согласно общим представлениям, изложенным в разделе 1, интенсивность какой-либо полосы поглощения пропорциональна числу поглощающих молекул *n* в единице объема вещества. Рассчитанный на молекулу вещества интегральный коэффициент поглощения принято называть абсолютной интенсивностью рассматриваемой полосы

$$A = \frac{K_{\infty}}{n}.$$
 (2,27)

Одной из причин, тормозящих проведение рассматриваемых измерений интенсивностей, являлось долгое время отсутствие единой общепринятой шкалы для абсолютной интенсивности. Это обстоятельство препятствовало, а иногда делало невозможным сопоставление экспериментальных результатов, полученных разными авторами. Учитывая это, Международной комиссией по молекулярной спектроскопии, созданной по инициативе ИРАС (Международного объединения научной и прикладной химии), специальным решением были рекомендованы ¹¹⁵ определенные единицы абсолютной интенсивности инфракрасных полос поглощения. За абсолютную единицу принята величина $A = \frac{1}{nl} \int \ln \frac{I_0}{I} dv$, имеющая размерность с $m^2/молек \cdot cek$.

В табл. II приведены наиболее часто используемые разными авторами единицы измерений абсолютных интенсивностей и указаны соответствующие переходные коэффициенты. Касаясь представленных в таблице единиц измерений, необходимо сделать следующие замечания. Единица $[cm^{-2} \cdot monb^{-1} \cdot n]$, по терминологии ¹¹⁵, называется практической единицей, чаще всего употребляемой при исследовании растворов, и обозначается *B*. Этой единице тождественна так называемая единица «darks», имеющая размерность [cm/muллu-monb], употребляемая в основном в зарубежной литературе. Единицы, имеющие размерности $[cm^{-2}/am]$, $[cm^{-1}/am]$ и $\left[\frac{cm^{-1}ce\kappa^{-1}}{am}\right]$, как правило, используются при исследовании газов. Что касается единицы $[cm^2monb]$, которая по терминологии ¹¹⁵ называется *Q*-единицей, а в зарубежной литературе носит название единицы Кроуфорда и обозначается Г, то она весьма удобна для ряда теоретических исследований. Интенсивности Кроуфорда ¹¹⁶⁻¹¹⁸

$$\Gamma = \frac{1}{nl^*} \int D(\mathbf{v}) \, d \ln \mathbf{v}$$

связаны с А простым соотношением

$$\Gamma = \frac{A}{v}.$$
 (2,28)

Строго говоря, равенство (2,28) является приближенным, но практически оно выполняется с достаточной степенью точности. Это замечание следует учитывать при пользовании табл. II.

Абсолютные интенсивности инфракрасных полос поглощения, имеющие указанные в табл. II размерности, простым образом, на основе соотношения (2,27), связаны с экспериментально определяемым интегральным коэффициентом поглощения K_{∞} , обычно выраженным в единицах $[cm^{-2}]$ или $[cm^{-1}ce\kappa^{-1}]$. Действительно, в случае жидкостей $n = N\varrho/M$ и, следовательно:

$$A\left[\frac{cM^2}{MOACR \cdot CER}\right] = K\left[CM^{-2}\right]\frac{cM}{NQ},$$

где с — скорость света, M — молекулярный вес, ϱ — плотность жидкости, N — число Авогадро. Для растворов $n = C_M N = C_v \frac{N\varrho}{M}$ и, следовательно *):

$$A\left[\frac{cM^2}{MOMER\cdot cer}\right] = K_{\infty} \left[cM^{-2}\right] \frac{cM}{C_v N \varrho}$$

где C_M — молярная концентрация — число молей исследуемого вещества в единице объема раствора, C_v — объемная концентрация.

Для газов $n = \frac{Np}{RT}$ и, следовательно,

$$A\left[\frac{cM^2}{MOARR \cdot cer}\right] = K_{\infty} \left[cM^{-2}\right] \frac{cRT}{Np},$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура и p — давление газа.

Несмотря на сложность экспериментальной техники, к настоящему времени уже произведены измерения абсолютных интенсивностей в инфракрасных спектрах большого числа молекул. В основном исследовались наиболее простые молекулы в газообразной фазе с целью расчета на основе данных по абсолютным интенсивностям значений электроонтических параметров молекул.

Ввиду отсутствия стандартов в рассматриваемой области измерений в настоящее время довольно трудно судить о действительной точности

^{*)} В приближении аддитивности объемов исходных компонентов.

Размерности един измерений	Размерности единиц измерений		Единица см ² . моль-1. сек-1	Единица «darks» см. миллимоль-1	
		A	A'	D	
Абсолютная еди- ница см ² ·молек ⁻¹ ·сек ⁻¹	A	1	1,66.10-24	4,98.10-11	
Единица см ² моль ⁻¹ сек ⁻¹	<i>A'</i>	6,02·10 ²³	1	2,99.1013	
Единица «darks» см.миллимоль ⁻¹	D	2,01.1010	3,34.10-14	1	
Практическая единица см ⁻² ·моль ⁻¹ ·л	В	2,01.1010	3,34.10-14	1	
Q-(или Г-) -единица см ² моль ⁻¹	г	2,01.10 ¹³ ·v ⁻¹ c.m ⁻¹	3,34·10 ⁻¹¹ ·v ⁻¹ см ⁻¹	1,00.10 ³ .v ⁻¹ cm ⁻¹	
Единица см ⁻¹ ат ⁻¹	g	8,95·10 ³ ·v ⁻¹ cm ⁻¹	1,48·10 ⁻¹⁵ ·v ⁻¹ см ⁻¹	$4,46 \cdot 10^{-2} \cdot v^{-1} c_{M}^{-1}$	
Единица <i>см⁻²ат</i> -1	a	8,95.108	1,48.10-15	4,46.10-2	
Единица см ⁻¹ сек ⁻¹ ат ⁻¹	β	2,68·10 ¹⁹	4,46.10-5	1,33.109	

Переход между единицами измерений абсолютных

результатов разных авторов. Приводимые ими оценки точности измерений абсолютных интенсивностей (в среднем около 10—20%) в известной степени условны, так как погрешность в A определяется большим числом самых разнообразных факторов. Объективную оценку точности измерений в этом случае можно получить, лишь сравнивая результаты разных авторов для одних и тех же веществ.

Экспериментальные данные по абсолютным интенсивностям ряда простых молекул в газах, разбросанные в большом числе отдельных работ, систематизированы в табл. З Приложения. Количественные результаты, выраженные у разных авторов в различных системах единиц (указаны в колонке 6), приведены к единой абсолютной шкале, имеющей размерность [см²/молек.cek]. Для более полной характеристики результатов в колонке 5 указан метод измерений. Наконец, имея в виду возможные отклонения от закона Ламберта—Бугера, обусловленные эффектом давления, мы сочли полезным привести в таблице сведения о тех давлениях, при которых проводились измерения (звездочкой помечены давления, выраженные в единицах *psig*). Так как расхождения между результатами отдельных авторов часто превосходят оцениваемую ими погрешность измерений,

Таблица II

	Практическая еданица см ⁻² · моль-1 · л	Q- (или Г-)- единица) см ³ моль-1	Единица см-1ат-1	Единица см-2ат-1	Единица см-1сеп-1ат-1
-	В	Г	g	a	β
	4,98.10-11	4,98.10 ⁻¹⁴ .v cm ⁻¹	1,12·10 ⁻⁹ ·v cm ⁻¹	1,12.10-9	3,73.10-20
	2,99·10 ¹³	2,99·10 ¹⁰ ·v cm ⁻¹	6,75·10 ¹⁴ ·v cm ⁻¹	6,75.1014	2,24.104
	1	1,00·10 ⁻³ ·v c.m ⁻¹	22,4·v cm ⁻¹	22,4	7,50.10-10
	1	1,00.10 ⁻³ ·v cm ⁻¹	22,4• v см ⁻¹	22,4	7,50·10 ¹⁰
	1,00·10 ³ v ⁻¹ cm ⁻¹	1	2,24· 1 0 ⁴	$2,24 \cdot 10^4 \cdot v^{-1} c M^{-1}$	7,50·10 ⁻⁷ ·v ⁻¹ cm ⁻¹
	4,46·10 ⁻² v ⁻¹ cm ⁻¹	4,46.10-5	1	v ⁻¹ cm ⁻¹	3,34·10 ⁻¹¹ ·v ⁻¹ cm ⁻¹
	4,46.10-2	4,46·10 ⁻⁵ ·v см ⁻¹	v cm ⁻¹	1	3,34.10-11
	1,33.109	1,33·10 ⁶ ·v cm ⁻¹	2,99•10 ¹⁰ v см ⁻¹	2,99.1010	1

интенсивностей инфракрасных полос поглощения

то с целью объективной характеристики точности проведенных измерений в табл. З. Приложения по возможности полнее представлены результаты, полученные разными авторами для одних и тех же полос (наиболее сомнительные данные нами помечены знаком вопроса). Следует оговориться, что для конденсированной фазы величина поглощения обычно возрастает по сравнению с газами, даже если вероятность соответствующего перехода не меняется. Это связано с изменением поля световой волны при переходе к более плотной среде. Не имея возможности останавливаться подробно на этом важном вопросе, отсылаем читателей к работе Непорента и Бахшиева ¹¹⁸, где приведена также достаточно полная библиография.

В заключение отметим, что вопросы вычисления и экспериментального определения интенсивностей инфракрасных полос поглощения находятся в состоянии развития. Важность их дальнейшей разработки диктуется теми огромными возможностями, которыми обладает инфракрасная спектроскопия для изучения строения и свойств молекул и для аналитических целей. Нет сомнения, что в последующие годы этим актуальнейшим вопросам молекулярной спектроскопии будет уделяться большое внимание.

приложение

Таблица 1

Моменты и эффективные заряды некоторых связей, с	пределенные
по абсолютным интенсивностям инфракрасных полос	поглощения
в нулевом приближении валентно-оптической	теории

Молекула	Дипольный момен µ (в D)	IT	Лите- ратура	$\partial \phi \phi$ ективный заряд $\frac{\partial \mu}{\partial r}$ (в $D/Å$)		Лите- ратура
1. Связь С—Н						
Метан CH ₄		0,3	77	0),6	77
Этан С.Н		0,4	108 107	Пла илассо А 4	24	70
01an 02116		0,3	70	\gg E_u),75	70
Этилен C_2H_4	Для колебаний ⊥С=С	0,77	107	-		
	Для колебаний С=С	0,52	107			
	Для неплоских колебаний	0,37	107			
Ацетилен C_2H_2	Из деформацион- ных колебаний	1,0	46	Из валентных (колебаний),52	46
	То же	1,05	22	Тоже (0,87	22 18
HCN	» » » »	1,0	37	»» 1 	1,0	37
CH ₃ F	Из валентных	0,4	4	»» 1,4 u	ли 2,2	4
	колебаний Из деформацион-	0,3	4	Из деформаци- 0,4	4—0,8	4
	IIBA ROSCOURIE			ний		
CH 3Cl	Для класса А1	0,15	19	Для класса A ₁	1,0	19
CHCI	» » E 0,4	1-0,37	93	$ \gg E ($	0,24	93
CHF ₈		0,45 0.15	67	0,2 4	0.3	67
CHCl ₃		0,6	67	Ì	0,03	67
Бензол С ₆ Н ₆	В плоскости кольца	0,31	90	В плоскости	0,45	90
	Для неплоских колебаний	0,61	90	кольца		
	Среднее значение	0,42	7			
CH ₃ J	Для класса A_1 0,4	3-0,52	4	Для класса A ₁ 0,92	-0,99	4
	$ \gg \Rightarrow A_1$	0,38	19	$ \gg $ A_1 $E_1 = 0.02$	0,73	19
	$\begin{bmatrix} \mu n \mathbf{H} & \mathbf{K} & \mathbf{h} \\ \mathbf{N} & \mathbf{N} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \end{bmatrix}$	0,52 39-0.42	19	$\begin{bmatrix} \Pi \Pi$	$0.13^{0.23}$	19
CH ₃ D, CD ₃ H,		0,33	32		0,61	32
CH_2D_2		0.05	19	71	0 00	19
Cf13Dr	A A A A A A A A A A	0,25 4-0.44	19	Для класса A_1	0,98	19
CH ₂ J ₂	$ \gg B_1$	0,5	88		0,2	88
H ₂ CO	$\gg B_2^{+}$	$0,86 \\ 0,5$	88 34		1,3	34
	2 (beer C.	 			1
CUT	IMD Hotomanne	лар (* 1 °		I Up no worresser	1.0	1 4
CH3r	из деформацион-	1,5	, x	Из валентных колебаний	4,0	-
CH_2F_2	Для класса A ₁ 0,7	7 или 1,8	8 63	5,7 µ	или 6,2	63
CUP	B_2^- 1,0	или 1,8	8 63		. 5	67
CF.		2,8 2.4	60		4,0	
~-4	1,:	,ч l или 2.4	4 85	3,4 1	или 4,9	85
C ₂ F ₆	Для класса А2и	2,2	63	Для класса A _{2u}	3,4	63
	$ \gg \gg E_u 0,7$	′ или 1,(63	$ * * E_u$	3,8	63
				<u> </u>		

инфракрасные спектры поглощения многоатомных молекул 555

Молекула	Дипольный мо µ (в D)	мент	Лите- ратура	$\partial \phi \phi$ ективный з $rac{\partial \mu}{\partial r}$ (в $D/ extsf{Å})$	аряд	Лите- ратура
	3.	Связь С-	C1			
CH3Cl	Из деформацион-	1,5	4	Для класса A ₁	2,3	4
CH ₂ Cl ₂ Хлороформ CHCl ₃ Фосген Cl ₂ CO Тиофосген Cl ₂ CS		0,95 0,4 2,9 0,39	93 67 53 53	* * A ₁	2,24 3,7 4,2 8,1 4,21	19 93 67 53 58
	4.	Связь С	-Br			
CH ₃ Br	Из деформацион- ных колебаний	1,4	4	Из валентных колебаний	1,6—2,0	4
CH ₂ Br ₂ ,		0,7	88	То же (класс A ₁)1,5 3,3	19 88
	5.	Связь С	—J			
CH ³ 1	Из деформацион- ных колебаний	1,2	4	Из валент- 0,44 і пых колеба- ний	али 1,05	5 4
CH ₂ J ₂		0	88	То же (класс А1)	$\substack{0,64\\2,1}$	19 88
	6.	Связь С	D			
C_2D_2		$\substack{\textbf{0,89}\\\textbf{0,94}}$	22 102		0,785	22
	7.	Связь С	=0			
CO CO ₂		$^{0,1}_{1,1}$	74 21		$3,14 \\ 6,0 \\ 5,8$	74 107 120
OCS	Из деформацион- ных колебаний	0,63	101	Из валентных колебаний	5,85 8,55	21
	Для класса B ₁	3,91 1,9	53 34	Толже	6,7 4,08 1,9	76 53 34
	8.	Связь С	= S			
OCS	Из деформацион- ных колебаний	0,09	101	Из валентных колебаний	5,9	18
CS_2		$\substack{1,24\\1,16}$	24 82	То же	$4,3 \\ 5,9 \\ 5,6$	76 61 76
Тиофосген Cl ₂ CS		0,70	53		5,7 $3,54$	47 53
	9.	Связь С	C≡N			
$\begin{array}{c} \mathrm{HCN} \\ \mathrm{C_2N_2} \end{array}$		1,8 1,2	37 65		0,66 0,72	37 69

Продолжение табл. 1

Продолжение табл. 1

Молекула	Дипольный момент µ(в D)	Лите- ратура	Эффективный заряд - дµ - дr (в D/Å)	Лите- ратура
	10. Связь N	=0		
NO N ₂ O	0,1 0,7	75 108	1,7 6,5	75 18
	11. Связь (8=0		-
SO_2	1,27 или 1,53	22	2,03 или 3,30	22
	12. Связь Е	s—F		
BF3	Для класса A ₂ 1,7 » » Е' 2,6 или 0,6	60 60	Для класса <i>E</i> [.] 4,0 иля 6,1	60

Таблица 2

Характеристические интенсивности инфракрасных полос поглощения некоторых функциональных атомных групп (в случае CS₂ помечено (*))

1							
Вещество	Часто- та ко- леба- ния (в см-1)	$ \begin{array}{c} \text{Afconwthan} \\ \text{httehcabh.} \\ \text{A \times 108} \\ \text{(B} \\ \hline \\ \text{Monex \cdot cen} \end{array} $	Лите- ратура	Вещество	Часто- та ко- леба- ния (в см-1)	$ \begin{array}{c} \text{Acconiothan} \\ \text{интенсивн.} \\ A \times 108 \\ \left(\text{B} \frac{cM^2}{MONEK \cdot CEK} \right) \end{array} $	Лите- ратура
		1. Функц	иональ	ная группа С≡І	N		
Ацетонитрил	2267	2,10	89	4-цианциридин	2240	2,39	26
1	2267	2,11	6	Этилпианил	2247	2.40	89
	2267	3.04	26	Н-пропилниа-	2250	2.50	89
-	2267	2.49*	6	нид			l
Трихлорацето-	2249	3,15	106	н-пентилпиа-	2251	3,20	89
нитрил		- / -	ļ	нил			
	2249	3,20	38		2251	3,26	106
Фенилацето-	2251	2,50	89	Бензонитрил	2232	4,20	
нитрил	[-	2232	8,60	57
Акрилонитрил	2232	3,24	26		2232	9,64	6
Пропионитрил	2262	3,18	8		2232	9,96	13
	2262	2,94*	6		2232	10,7	26
Фталонитрил	2244	4.82	6		2232	8,03*	6
-	2244	4,36	6	Ацетилцианид	2221	14,2	26
	1	2. Функи	иональ	ная группа С=	0	1	ł
Ацетон	11717	1 77.3	1 2	1 Бензофенон	1 1668	104	1 1
	1717	79.7	5	Denochenou	1668	110	2
	1717	82.0	104	<u> </u>	1668	104*	1
	1717	83.0	28	Пропиофенон	1694	108	66
	1717	86.0	103	Метилацетат	1750	110	2
	1717	75.0*	104		1750	128	28
Лиэтилкетон	1727	77.3	2		1750	125*	78
Бутанон	1720	84.0	28	Этилацетат	1750	129	2
Бензальдегил	1710	105	2		1750	149	28
	1710	106	105		1750	165*	78
	1710	132	50	Метилпропио-	1700	129	28
Ацетофенон	1692	105	2	нат			
1	1692	108	66	Метилформат	1700	148	78
	1692	110	39	Метил карбонат	1763	189	2
1		l		11	1]	1

Вещество	Часто- та ко- леба- ния (всм ⁻¹)	Абсолютнан интенсивн. $A \times 10^8$ $\left(B \frac{cM^2}{MOMER \cdot cer} \right)$	Лите- ратура	Вещество	Часто- та ко- леба- ния (в см ⁻¹)	Абсолютнан интенсивн. $A \times 10^8$ $\left(B \frac{CM^2}{MOЛЕК \cdot CEK} \right)$	Лите- ратура
		3. Функц	ионалы	ная группа S—Н	1	<u></u>	,
Этилмеркаптан	1 2570 1	1.15	91	Бутантиол	2570	1.74	91
Тиофенол	2570	1,89	91	2-метилпропан-	2570	1,79	91
Пропантиол-І	2570	1,64	91	тиол-2	{ .		
		4. Функци	ионалы	ная группа О—1	H		
Метанол	3644	16,6	109	Пропаргило-	3600	34.3	14
	3644	26,4	3	вый спирт		_,	
	3644	26,9	14	Транс-дигидро-	3621	23,2	17
Этанол	3634	30,9	3	криптол			
Циклопентанол	3600	24,9	14	Трициклопро-	3620	18,5	15
Циклогексанол	3600	21,9	14	пилкарби-			
Н-пропиловый	3640	22,8	29	ноль			
спирт	3640	25,9	14	Дифенпламин	3434	22,5	80
				Фенол	3609	49,3	12
<i>Н</i> -аллиловый	3600	28,9	14		3609	59,8	3
_ спирт					3609	63,3	109
Бензиловый	3600	32,8	14				1
спирт					ļ		
		5. Функц	иональ	ная группа NH ₂			
Анилин (сим-	3395	3.5	58	Tana-yuonauu-	1 3390	1 49.54	1 16
метличные	3395	14 1	49	пара длорани	0000	10,1	
колебания)	3395	16 1	16	DNUHLIE KOUE-			
noncourni,	3395	14.8*	49	бания)			1
		-1,0		Пара-хлорани-	3470	18.6	1.6
				лин (анти-	01.0	10,0	
Анилин (анти-	3478	3.6	58	симметрич-	1		
симметрич-	3478	14.5	49	ные колеба-		[
ные колеба-	3478	18.7	16	ния)			
ния)	3478	14,3*	49				
. ~		6. Функ	ционал	ьная группа СН	3		
Алифатические	2900	44,1	27, 28	Кетоны	2900	7,40	27, 28
углеводородь	1 1460	5,44	27, 28		1460	13,1	27, 28
	1460	6,38	54		1370	19,4	27, 28
	1370	3,94	27, 28	Эфпры	2900	25,4	27, 28
	1370	2,49	54		1460	20,0	27, 28
	1) 7 (Drute		» над пругира СН	1	1	1
A	1 9000	7. Функ.	Ler ee	вная группа Сп	2		1.00 00
ланфатические	4400	38,1	£4, 28	летоны	2900	4,80	27, 28
углеводородь	1400	2,17	97 20		1400	11,7	21, 20
	1400	4,54	54		1 1370	8,30	21, 28
	720	0,004*	54	1	1	l	1
	/20	0,593*	06				Í
	L.	l	I	K	ł	ł	I.
		8. Функі	ционали	ьная группа С—	H		
Алифатические	2900	13.9	27, 28	1	1	1	1
углеводороды		- , .			1		
5		1	1		1		

Продолжение табл. 2

¹/4 11 УФН, т LXXV, вып. 3

Таблица З

Молекула	Полоса (в см ⁻¹) и форма колебания	A $\delta contortant uhter cub-hocts A \times 10^8\left(\begin{array}{c} c.m^2 \\ B \\ Moner \cdot cer \end{array} \right)$	Полное давление (в ат)	Метод измерения	Единицы измерения абсолют- ной интен- сивности, использо- ванные авторами	Лите- рату- ра
	1. Двухатом	ные молекул	ы (симмет	грия C _{ccv})		
CO	2144 2144	$\begin{smallmatrix} 26,6\\26,8 \end{smallmatrix}$	700*	әқстр.	a a	74 94
NO	1883 1883	7,06 8,40	700*	әқстр.	a a	75 94
HC1	2887 2887 2887	15,0 17,5 17,9	1500*	экстр. »	a a a	8 10 74
HBr	2500	6,16	700*	экстр. »	α	74
BrCl	440	0,52	1,6—8	»	D	11
JCI	382	3,24	1	»		11
	2.	Трехатомные	молекулн	A		
OCS (CMMM., $C_{\infty v}$)	$\begin{array}{c c} 521 \mathbf{v}_2 \\ 859 \mathbf{v}_1 A_1 \\ 859 \\ 2070 \mathbf{v}_3 E \\ 2070 \end{array}$	1,34 4,11 13,0 295 481	30* 1 2 1 2	әқстр. » » » »	β β β β	101 76 18 76 18
НСN (симм., С _{∞v})	$\begin{array}{c} 712\nu_{2} \\ 2089\nu_{1}(CN) \\ 3312\nu_{3}(CH) \end{array}$	$ \begin{array}{c c} 22,9 \\ 0,075 \\ 27,0 \end{array} $		» » »	a a a	37 37 37
DCN (симм., $C_{\infty v}$)	$\begin{array}{c} 569 v_2 \\ 1921 v_1 (\mathrm{CN}) \\ 2629 v_3 (\mathrm{CD}) \end{array}$	$6,83 \\ 1,33 \\ 15,2$		» » »	α α α	37 37 37
ClCN (симм, $C_{\infty v}$)	714v ₂ 2214v ₁ (CN)	$\substack{0,635\\8,20}$		» »	ββ	69 69
$($ симм., $D_{\infty h}$ $)$	670 670 670 670 670 670 670 670 670 2350 2350 2350	$ \begin{array}{r} 18,0\\ 19,0\\ 20,9\\ 24,6\\ 27,0\\ 20,1\\ 26,9\\ 301\\ 320\\ 286\\ \end{array} $	2 68 1,25 2	» » » из диспер- сии из кри- вой роста экстр. » из диспер-	β α α α α α β α	21 95 107 44 72 25 45 21 107 25
CSe_2 (симм., $D_{\infty h}$) CSl_2 (симм., $D_{\infty h}$)	1523v ₃ (CS) 1523 1523 1303v ₃	282 278 287 141	1 1 1	син экстр. »	β	76 47 61 99

Абсолютные интенсивности инфракрасных полос поглощения некоторых простых молекул в газах

Молекула	Полоса (в см ⁻¹) и форма колебания	Абсолютная интенсив- ность $A \times 108$ $\begin{pmatrix} c.M^2 \\ B \\ MOJEK CEK \end{pmatrix}$	Полное давление (в ат)	Метод измерения	Единицы измерения абсолют- ной ин- тенсив- ности, ис- пользо- ванные авторами	Лите- рату- ра
${ m N_2O}$ (симм., $D_{\infty h}$)	589 589 589 589	2,33 (?) 4,47 4,03	1	экстр. » из диспер-	β β β	21 108 2 5
	1285 1285 1285	27,4 42,9 (?) 29,9	1	сии экстр. » из диспер-	ββ	21 108 25
	2225 2225 2225 2225 2225	181 184 209 171	3 1	они экстр. » из диспер- сии	β β β	21 18 108 25
SO ₂ (симм., С _{2v})	$519v_{2} \\ 519 \\ 519 \\ 519 \\ 1151v_{1} \\ 1151 \\ 1151 \\ 1151 \\ 1251 \\ 1261v \\ 1361v \\$	9,58(?) $13,4$ $14,0$ $13,0$ $8,43(?)$ $13,0$ $11,8$ $10,4$ $59(2)$	100* 13 200* 100* 13 200* 100*	экстр. » » » » »	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	22 68 59 23 22 68 59 23 23 22
	1361 1361 1361 1361	98,5 95,4 94,0	13 200*	» » »	β β β	68 59 23
	3. Четырехат	омные молеку	улы (симм	етрия С ₃ v)		
$ m NH_3$	$\begin{array}{c c} 950 \mathbf{v}_2 A_1 \\ 1627 \mathbf{v}_4 E \\ 3337 \mathbf{v}_1 A_1 \\ 3448 \mathbf{v}_3 E \end{array}$	$\begin{array}{c c} 67,2 \\ 12,3 \\ 2,24 \\ 1,46 \end{array}$	34 34 34 34	экстр. » »	α α α	62 62 62 62
PH_3	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	9,1911,429,129,129,1		» » »	α α α	62 62 62 62
NF_3	492 642 906 1032	$0,677 \\ 0,769 \\ 199 \\ 14,8$	1 1 1 1	» »	ଞ ଞ ଞ ଞ	86 86 86 86
$_{(D_{3h})}^{\mathrm{BF}_{3}}$	$\begin{array}{c c} 718 \mathbf{v_2} A \\ 1504 \mathbf{v_3} E \\ 482 \mathbf{v_4} \end{array}$	29,8 296 8,68	500* 1 1	» » »	a a	60 60 60
	4. I	Летан и его	замещенн	ле		
СН ₄ (симм., <i>T</i> _d)	1305v ₄ 1305 1305 3020v ₃ (CH) 3020 3020	16,6 16,8 17,6 36,2 33,6 40,1	300 600	из дисп. экстр. » из дисп. экстр. »	អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ្ អ	77 107 98 77 107 97

Продолжение	табл.	3	
	1		-

Продолжение табл. 3

Молекула	Полоса (в см ⁻¹) и форма колебания	Абсолютная интенсив- ность A×10 ⁸ в	Полное давление (в ат)	Метод измерения	Единицы измерения абсолют- ной ин- теңсив- ности, ис- иользо- ванные авторами	Лите- рату- ра
CD ₃ Н (симм., С _{3v})	1300ν ₅ 3000ν ₁ (CH)	3,33 7,83		экстр. »	β β	32 32
СН ₃ D (симм., C _{3v})	2200v ₁ (CD)	3,13		*	β	32
CF_4 (симм., T_d)	633v ₄ F ₂ 1267v ₃ F ₂	$4,67 \\ 509$	1 1	» »	αα	85 85
SiF ₄ (симм., <i>T</i> _d)	391v ₄ F ₂ 1031v ₃ F ₂	56,8 295	1 1	* * *	a a	85 85
СН ₃ F (симм., С _{3v})	$\begin{array}{c} 1050 \mathbf{v}_3 \mathcal{A}_1 \\ 1200 \mathbf{v}_6 \mathcal{E} \\ 1468 \mathbf{v}_2 \mathcal{A}_1 \\ 1470 \mathbf{v}_5 \mathcal{E} \\ 2863 \mathbf{v}_1 \mathcal{A}_1 \\ 2967 \mathbf{v}_4 \mathcal{E} \end{array}$	$54,1 \\ 0,86 \\ 1,68 \\ 2,98 \\ 18,6 \\ $		> > > > > >	ជ្ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ	4 4 4 4 4
СН ₃ СІ (симм., С _{3v})	$\begin{array}{c} 732 \nu_{3} A_{1} \\ 732 \\ 1015 \nu_{6} E \\ 1015 \\ 1355 \nu_{2} A_{1} \\ 1355 \\ 1455 \nu_{5} E \\ 1455 \\ 2966 \nu_{1} A_{1} \\ 2966 \\ 3042 \nu_{4} E \\ 3042 \end{array}$	$\begin{array}{c} 10,4\\ 11,5\\ 2,00\\ 2,09\\ 4,48\\ 3,39\\ 6,13\\ 4,85\\ 10,1\\ 8,74\\ 4,83\\ 4,85\end{array}$	80 80 80 80 80 80 80	» » » » » » »	βΓ Γ β β Γ β β Γ Γ β	4 19 4 4 19 19 4 4 19 19 4
СН ₃ Ј (симм., С _{3v})	$\begin{array}{c} 533 v_8 A_1 \\ 533 \\ 880 v_6 E \\ 880 \\ 1252 v_2 A_1 \\ 1252 \\ 1440 v_5 E \\ 1440 \\ 2970 v_1 A_1 \\ 2970 \\ 3060 v_4 E \\ 3060 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,97\\ 0,96\\ 4,43\\ 4,00\\ 12,0\\ 10,3\\ 5,28\\ 4,11\\ 5,97\\ 5,49\\ 1,07\\ 1,01\\ \end{array}$	80 80 80 80 80 80 80	> > > > > > > > > > > > > > > > > > >	β Γ β β Γ Γ β Γ Γ β	4 19 4 4 19 19 4 4 19 19 19 4
СН ₃ Вг (симм., С _{3v})	$\begin{array}{c} 611 v_3 A_1 \\ 611 \\ 952 v_6 E \\ 952 \\ 1305 v_2 A_1 \\ 1305 \\ 1445 v_5 E_2^1 \\ 1445 \\ 2972 v_1 A_1 \\ 2972 \\ 3056 v_4 E \\ 3056 \end{array}$	5,41 4,31 3,57 2,98 8,21 6,96 5,97 4,85 8,40 8,00 2,28 2,05	80 80 80 80 80 80	» » » » » » » » » » »	β Γ β β Γ β β Γ Γ β	4 19 19 4 4 19 19 4 4 19 19 4

Молекула	• Полоса (в см ⁻¹) и форма колебания	$ \begin{pmatrix} A \delta c o n \delta r n h \\ M n r e n c u h \\ H o c r b A \times 108 \\ (B - c M^2 \\ M o A e n \cdot c e n \end{pmatrix} $	Полное давление (в ат)	Метод измерения	Единицы измерения абсолют- ной ин- тенсив- ности, ис- цользо- ванные авторами	Лите- рату- ра
CD ₃ Cl (симм., C ₃₀)	$695v_{3}A_{1}$ $775v_{6}E$ $1029v_{2}A_{1}$ $1058v_{5}E$ $2161v_{1}A_{1}$ $2286v_{4}E$	$7,65 \\ 0,55 \\ 5,36 \\ 3,45 \\ 5,67 \\ 2,55$	80 80 80 80 80 80	экстр » » » »	Г Г Г Г Г	19 19 19 19 19 19
CD ₃ J (симм., С _{3v})	$\begin{array}{c} 501 \mathbf{v}_{3} A_{1} \\ 660 \mathbf{v}_{6} E \\ 2155 \mathbf{v}_{1} A_{1} \\ 2300 \mathbf{v}_{4} E \end{array}$	0,49 1,59 3,03 0,344	80 80 80 80	* * * *	Г Г Г Г	19 19 19 19
CD ₃ Br (симм., C ₃₀)	$\begin{array}{c} 578 \mathbf{v}_{3} A_{1} \\ 712 \mathbf{v}_{6} E \\ 933 \mathbf{v}_{2} A_{1} \\ 1056 \mathbf{v}_{5} E \\ 2157 \mathbf{v}_{1} A_{1} \\ 2293 \mathbf{v}_{4} E \end{array}$	3,36 1,00 5,62 3,52 4,34 1,07	80 80 80 80 80 80 80	* * * *	Г Г Г Г Г	19 19 19 19 19 19
СН ₂ Сl ₂ (симм., С ₂₀)	742v ₈ 898v ₇ 1262v ₉ 3048v ₆ (CH)	$53,0 \\ 0,485 \\ 14,0 \\ 1,78$	100* 100* 100* 100*	» » »	β β β	93 93 93 93
СН ₂ J ₂ (симм., C ₂₀)	573v ₈ 717v ₇ 1106v ₉ 3049v ₆ (CH)	17,6 2,91 41,3 1,39	1 1 1 1	» » »	β β β	88 88 88 88
СН ₂ Вг ₂ (симм., C ₂ v)	636v ₈ 814v ₇ 1189v ₉ 3040v ₆	$37,4 \\ 1,80 \\ 23,0 \\ 0,544$	1 1 1 1	» » »	អ្ អ ស ស	88 88 88 88
СНF ₃ (симм , C ₃₀)	$\begin{vmatrix} 508 \mathbf{v}_6 E \\ 700 \mathbf{v}_3 A_1 \\ 1150 \mathbf{v}_2 A_1, \mathbf{v}_5 E \\ 1377 \mathbf{v}_4 E \\ 3035 \mathbf{v}_1 A_1 \end{vmatrix}$	$2,57 \\ 7,46 \\ 429 \\ 48,5 \\ 17,6$	1 1 1 1	» » »	β β β β	67 67 67 67 67
СНСl ₃ г симм , С ₃₁)	$\begin{array}{c} 681 \nu_2 A_1 \\ 769 \nu_5 E \\ 1221 \nu_4 E \\ 3034 \nu_1 A_1 \end{array}$	2,98 134 20,9 0,22	1 1 1 1	» » »	β β β	67 67 67 67
	5 Этание	его замещенн	ые (симме	трия D _{3d})		
C_2H_6	$\begin{array}{c c} 822 v_9 E_u \\ 822 \end{array}$	$\begin{bmatrix} 2,72\\ 3.04 \end{bmatrix}$	50	экстр	Г	107
	$\begin{vmatrix} 1379 v_6 A_{2u} \\ 1472 v_8 E_u \\ 2915 v_5 A_{2u} \\ 2996 v_7 E_v \end{vmatrix}$	$ \begin{array}{c} 3,99\\ 6,67\\ 23,8\\ 61,3 \end{array} $	50 50 50 50 50	» » »	Г Г Г Г	70 70 70 70 70
C_2D_6	$\begin{array}{c} 594 \mathbf{v}_9 E_u \\ 1077 \mathbf{v}_6 A_{2u} \\ 1082 \mathbf{v}_8 E_u \\ 2095 \mathbf{v}_5 A_{2u} \\ 2236 \mathbf{v}_7 E_u \end{array}$	1,651,454,5412,132,0	50 50 50 50 50 50	» » »	Γ Γ Γ Γ Γ	70 70 70 70 70 70
		and the second se				

Продолжение табл 3

1/2 11 УФН, т. LXXV, вып 3

Продолжение табл. 3

Молекула	Полоса (в см ⁻¹) и форма колебания	$\begin{pmatrix} A \delta collothan \\ H T e H c H B - \\ H o C T b A \times 10^8 \\ (B - \\ M o A e \kappa \cdot c e \kappa \end{pmatrix}$	Полное давление (в ат)	Метод измерения	Единицы измерения абсолют- ной ин- тенсив- ности, ис- иользо- ванные авторами	Лите- рату- ра
C_2F_6	$\begin{array}{c} 219 \mathbf{v_9} E_u \\ 522 \mathbf{v_8} E_u \\ 714 \mathbf{v_6} A_{2u} \\ 1116 \mathbf{v_5} A_{2u} \\ 1250 \mathbf{v_7} E_u \end{array}$	2,14 3,93 16,3 118 408	/ \ 1 1 1 1 1	экстр » » »	D D D D D	63 63 63 63 63
	6. Этилен и	его замещени	ные (симме	етрия V _h)		
C_2H_4	$\begin{array}{c} 949 v_7 B_{1u} \\ 949 \\ 1444 v_{12} B_{3u} \\ 1444 \\ 2990 v_{11} B_{3u} \\ 2990 \\ 3106 v_9 B_{2u} \\ 3106 \end{array}$	51,739,74,867,8210,16,7312,421,2	700* 700* 700* 700*	экстр » » » » » »	D D D D D D D D	108 30 30 108 108 30 30 108
C_2D_4	$\begin{array}{c} 720 \mathbf{v}_7 B_{1u} \\ 1078 \mathbf{v}_{12} B_{3u} \\ 2200 \mathbf{v}_{11} B_{3u} \\ 2345 \mathbf{v}_9 B_{2u} \end{array}$	20,8 2,58 3,79 6,07	700* 700 700 700*	» » »	D D D D	30 30 30 30
	7. Ац	етилен и его	замещени	ње		
$\mathrm{C_2H_2}$ (симм., $D_{\infty h}$)	730 v 5 730 730 3290 v 8(CH), <i>E</i> 3290 3290	80,9 89,5 90,0 31,1 34,5 36,4	200* 300* 3 300*	экстр. » из дисп. экстр. » из дисп.	ស ស ស ស ស ស ស ស	102 22 46 18 22 46
${}^{\mathrm{C_2D_2}}_{\mathrm{(симм., } D_{\infty h})}$	539v₅ 539 2200v₃	$38,8 \\ 35,2 \\ 15,2$	200* 300* 300*	экстр. » »	β β β	102 22 22
С₂НD (симм., С∞υ)	$\begin{array}{c} 3335 v_1 \\ 2585 v_2 \\ 1851 v_3 \\ 679 v_4 \\ 520 v_5 \end{array}$	12,2 0,313 9,32 9,73 41,6	300* 300* 300* 300* 300*	* * * *	ព ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស ស	22 22 22 22 22 22
$C_2(CH_3)_2$ (симм., D_{3h})	$\begin{array}{c} 1054 \mathbf{v_{11}} E' \\ 1382 \mathbf{v_{7}} A''_{2} \\ 1456 \mathbf{v_{10}} E' \\ 2915 \mathbf{v_{6}} A''_{2} \\ 2973 \mathbf{v_{9}} E' \end{array}$	0,59 1,27 14,5 25,5 20,6	. 1 1 1 1	» » » »	ជ្ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ ជ	64 64 64 64 64
8. Бензол и его замещенные (симметрия D_{6h})						
C_6H_6	673 <i>A</i> ₂ <i>u</i> 1038 <i>E</i> ₁ <i>u</i> 1486 <i>E</i> ₁ <i>u</i> 3036—72—92 (триплет) v(СН)	43,9 4,4 6,5 37,8	1 1 1 1	экстр. » »	β β β β	90 90 90 90
$C_{6}F_{6}$	315E _{1и} 1002-1020E _{1и} (дублет)	70,0 203	1 1	» »	β β	92 92

Молекула	Полоса (в см ⁻¹) и форма колебания	AGCOJIOTHAH HTCHCUB- HOCTЬ $A \times 10^8$ $(B - CM^2)$ MOJER CER	Полное давление (в ат)	Метод измерения	Единицы измерения абсолют- ной ин- тенсив- ности, ис- пользо- ванные авторами	Лите- рату- ра		
	9 Другие молекулы							
Н ₂ СО (симм., С ₂ ,)	1490v ₃ 1760v ₂ 2860v ₁ v ₄ (неразд.)	4,63 29,1 63,8	400* 400* 400*	экстр. * *	β β β	34 34 34		
Cl_2CO (симм., C_{2v})	$575 v_1 \\ 849 v_4 \\ 1827 v_2$	5,04 117,5 87,5	20* 20* 20*	» » »	a a	53 53 53		
Сl ₂ CS (симм., <i>C</i> ₂ <i>v</i>)	$502 v_1 \\ 802 v_4 \\ 1138 v_2$	$2,75 \\ 65,6 \\ 61,7$	20* 20* 20*	» » »	α α α	53 53 53		
$\stackrel{\mathrm{C_2N_2}}{(симм.,\ D_{\infty h})}$	235v5 2150v(CN)	8,39 3,36	0,5 1	» »	β β	65 69		
${}^{\mathrm{SF}_{6}}_{\mathrm{(симм., }O_{h})}$	$\begin{array}{c} 615 {\bf v}_6 F_{1u} \\ 947 {\bf v}_5 F_{1u} \end{array}$	31,4 537		» »	αα	85 85		

Продолжение табл. 3

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, колебания молекул, М.—Л, Гостехиздат, 1949.
 Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, М., ИЛ, 1960.
 В. L. Crawford, J. Chem. Phys. 29, 1042 (1958).
 J. M. Mills, D. H. Whiffen, J. Chem. Phys. 30, 1619 (1959).
 C. A. Crawford, Stophen Trans. Score 52, 272 (4957).

4. J. M. Mills, D. H. Whiffen, J. Chem. Phys. 30, 1619 (1959).
5. С. А. Саиlson, С. А. Stephen, Trans. Farad. Soc. 53, 272 (1957).
6. М. В. Волькенштейн, ДАН СССР 30, 784 (1944).
7. М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ 11, 642 (1944).
8. М. А. Ельяшевич, М. В. Волькенштейн, J. Phys. 9, 101 (1944).
9. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ 15, 124 (1945).
10. D. A. Long, Proc. Roy. Soc. A217, 203 (1953).
11. S. M. Ferigle, A. Weber, Canad. J. Phys. 32, 799 (1954).
12. J. W. Smith, Sci. Progr. 41, 270 (1953).
13. D. F. Hornig, D. C. McKean, J. Phys. Chem. 59, 1133 (1955).
14. D. C. McKean, J. Chem. Phys. 24, 1002 (1956).
15. C. P. Smyth, J. Phys. Chem. Soc. 77, 2660 (1955).
16. D. C. McKean, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2660 (1955).
17. C. A. Caulson, Trans. Far. Soc. 38, 433 (1942).
18. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 3, 573 (1935).
19. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4493 (1950).
20. P. N. Schatz, J. W. Levin, J. Chem. Phys. 29, 475 (1958).
21. P. T. Narasimhan, Proc. Nat. Inst. Sci. Ind. A24, 55 (1958).
22. J. W. Linnett, B. G. Leuben, Trans. Far. Soc. 55, 510 (1959).
23. J. M. CBEP JAOB, OUT. H CHEMT, 4, 697 (1958).

- 23. Л. М. Свердлов, Опт. и спектр. 4, 697 (1958). 24. Л. М. Свердлов, там же 6, 729 (1959). 25. Л. М. Свердлов, там же 7, 21 (1959).
- 26. Л. М. Свердлов, там же 7, 152 (1959). 27. Л. М. Свердлов, там же 7, 600 (1959). 28. Л. М. Свердлов, там же 10, 33 (1961).

- 29. Л. М. Свердлов, Диссертация (БГУ, 1961). 30. Л. А. Грибов, Тр. 13 совещания по спектроскошии (в печати). 31. Л. А. Грибов, ДАН СССР 127, 788 (1959).

- 32. Л. А. Грибов, Опт. и спектр. 8, 769 (1960). 33. Б. Н. Снегирев, М. А. Ковнер, Опт. и спектр. 8, 880 (1960) 34. S. R. Polo, J. Chem. Phys. 24, 1133 (1956).

- 34. S. К. Рото, J. Спеш. Рпуз. 24, 1135 (1950).
 35. Л. А. Грибов, Опт. и спектр. 9, 658 (1960).
 36. Л. М. Свердлов, Опт. и спектр. 9, 40 (1960).
 37. Л. М. Свердлов, Опт. и спектр. 9, 671 (1960).
 38. S. A. Francis, J. Chem. Phys. 18, 861 (1950).
 39. S. A. Francis, J. Chem. Phys. 19, 942 (1951).
 40. L. Henry, G. Ourisson, Bull. Soc. Chim. France, N 1, 99 (1955)
 41. R. N. Jones, Spectrochim. Acta 9, 235 (1957).
 42. Е. А. Глебовская, Э. И. Максимов, Изв. АН СССР, сер. (1955)
- 42. Е. А. Глебовская, Э. И. Максимов, Изв. АН СССР, сер. физ 23, 1194 (1959). 43. С. В. Маркова, П. А. Бажулин, там же, стр. 1186.

- 44. Е. И. Покровский, там же, стр. 1189. 45. Л. Игнатьева, П. А. Бажулин, И. Баева, Вестник МГУ, сер. физ. № 6, 127 (1959).

- № 6, 127 (1959).
 46. Л. А. Грибов, ДАН БССР 5, 151 (1961).
 47. Л. А. Грибов, Опт. и спектр. 9, 146 (1961).
 48. R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir, K. Dobriner, J Amen Chem. Soc. 74, 80 (1952).
 49. Е. С. Кет ble, D. G. Bourgin, Nature 117, 789 (1926).
 50. D. G. Bourgin, Phys. Rev. 29, 794 (1927).
 51. D. M. Dennison, Phys. Rev. 31, 503 (1928).
 52. J. Nielson, V. Thornton, E. Dale, Revs. Mod. Phys. 16, 307 (1944)
 53. J. L. Dunham Phys. Rev. 34, 438 (1929)

- 53 J. L. Dunham, Phys. Rev. 34, 438 (1929). 54. E. B. Wilson, A. J. Wells, J. Chem. Phys. 14, 578 (1946). 55. D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc. 74, 72 (1952). 56. B. H. Смирнов, Вестник МГУ, № 1, 61 (1959).

- 56. В. Н. Смирнов, Вестник МГУ, № 1, 61 (1959).
 57. А. В. Иогансен, В сб. «Методы исследования нефтей и нефтепродуктов», М., Госнефтенздат, 1955.
 58. Г. Г. Петраш, Опт. и спектр. 9, 121 (1960).
 59. J. Morcillo, B. J., Fernandez, J. Herranz, Ann. Real Soc. esp fis y quim A52, 193 (1956).
 60. H. Willis, Trans. Far. Soc. 41, 187 (1945).
 61. S. A. Francis, J. Chem. Phys. 18, 861 (1950).
 62. J. Daniel, F. Brackett, JOSA 43, 960 (1953).
 63. F. Brackett, JOSA 47, 636 (1957).
 64. В. С. Медведев, Приб. и техн. эксп., № 5, 100 (1957).
 65. V. Z. Williams, V. J. Coates, F. Gaarde, Anal. Chem. 27, 2017 (1955)

- (1955).

- (1955).
 66. Е. Вагtolomé, Z. Phys. Chem. B23, 131 (1933).
 67. Н. L. Welsh, P. E. Pashler, A. F. Dunn, J. Chem. Phys. 19, 340 (1951)
 68. Н. L. Welsh, P. J. Sandiford, J. Chem. Phys. 20, 1646 (1952)
 69. М. F. Crawford, H. L. Welsh, Phys. Rev. 80, 469 (1950).
 70. S. Minmura, Rev. Phys. Chem. Japan 24, 49 (1954).
 71. R. Caulon, L. Galatry, Disc. Far. Soc., N 22, 22 (1956).
 72. R. A. Russel, H. W. Thompson, Spectrochim. Acta 9, 133 (1957).
 73. A. B. Иогансен, ДАН СССР 87, 527 (1952); 92. 919 (1953).
 74. И. В. Пейсахсон, Вестник ЛГУ, № 5, 129 (1955).
 75. Н. L. Kostkowski, A. M. Bass, JOSA 46, 1060 (1956).
 76. R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir, Dobriner, J. Amer. Chem Soc. 74, 80 (1952).
 77. М. Вейнгеров, П. Слободская, Изв. АН СССР, физ. 11, 420 (1947)
- 77. М. Вейнгеров, П. Слободская, Изв. АН СССР, физ. 11, 420 (1947) 78. S. S. Pemrer, H. Aroeste, J. Chem. Phys. 23, 2244 (1955). 79. J. Vincent-Geisse, J. phys. et rad. 15, 539 (1954).

- 80. F. Oswald, Z. Electrochem. 58, 345 (1954). 81. L. D. Kaplan, D. F. Eggers, J. Chem. Phys. 25, 876 (1956). 82. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные цараметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, М., Изд. АН СССР, 1956. 83. В. М. Чулановский, А. В. Тиморева, Изв. АН СССР, сер физ 11,
- 83. Б. М. Чулановский, п. 2. гистрина, 1973.
 84. М. Yasumi, Bull. Soc. Chem. Japan 24, 54 (1951); 28, 489 (1955).
 85. М. П. Лисица, ДАН СССР 111, 803 (1956).
 86. J. Simon, JOSA 41, 336 (1951).
 87. М. П. Лисица, В. Н. Малинко, Приб. и тех. эксп., № 3, 52 (1957).

- 88. Г. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекулы, М., ОНТИ, 1937 89. Р. N. Schatz, J. Chem. Phys. 29, 959 (1958). 90. Р. N. Schatz, J. Chem. Phys. 32, 894 (1960).

- 91. R. E. Kagarise, J. W. Mayfield, JOSA 48, 430 (1958).
 92. R. E. Kagarise, JOSA 50, 36 (1960).
 93. М. П. Лисица, Ю. П. Цященко, Приб. итех. эксп., № 4, 108 (1959).
 94. С. Тіудwaldt, Phys. Z. 35, 715 (1934); 39, 1 (1938).
 95. S. F. Kapff, J. Chem. Phys. 16, 446 (1948)?
 96. Н. Г. Ярославский, А. Н. Александров, ЖФХ 26, 1278 (1952).
 97. Б. И. Степанов, Я. С. Хващевская, Опт. и спектр. 5, 393 (1958).
 98. J. Leconte, Compt. rend. 249, 2443 (1959).
 99. М. Сатсо-Вазсо, Compt. rend. 248, 1642 (1959).
 100. В. М. Чулановский, УФН 68, 147 (1959).
 101. Материалы совешания по теории спектральных приборов. Опт. и спектр. 8, 146

- 101. Материалы совешания по теории спектральных приборов, Опт. и спектр. 8, 116 (1960)

- (1900).
 102. J. Willis, Austr. J. Sci. Res. A4, 172 (1951).
 103. S. Brodersen, JOSA 44, 22 (1954).
 104. G. Amat, Contribution d l'etude de l'intensite des bandes d'absorption infrarouge, Paris, 1953.
 105. С. Г. Раутиан, УФН 66, 475 (1958).
 106. R. B. Barnes, R. MeDonald, V. Z. Williams, J. Appl. Phys. 16, 77 4045
- 106. R. B. Barnes, R. MeDonald, V. Z. Williams, J. Appl. Phys. 16, 77, 1945.
 107. А. Н. Александров, B. А. Никитин, УФН 56, 3 (1955).
 108. S. Brodersen, JOSA 43, 1216 (1953); Nuovo Cimento 3, 653 (1955).
 109. В. А. Никитин, Оптико-мех. пром. 2, 20 (1956).
 100. Д. Дмитриевский, B. А. Никитин, Оптико-мех. пром. 4, 9 (1957).
 111. Л. А. Грибов, Приб. и тех. эксп., № 2, 65 (1958).
 112. В. М. Чулановский, И. В. Пейсахсон, Д. Н. Щепкина, Оптиспектр. 7, 763 (1959); 8, 57 (1960).
 113. В. Н. Смирнов, Вестник МГУ, № 6 (1966).
 114. П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, УФН 68, 135 (1959).
 115. Решения Международной комиссии по молекулярной спектроскопии, Опт. и спектр. 4, 547 (1958); 7, 281 (1959); 8, 739 (1960).
 116. В. Сгаwford, J. Chem. Phys. 20, 977 (1952); 29, 1042 (1958).
 117. J. Fernandezue.a., An. Real. Soc. esp. fis. y quim. A54, 281 (1958).
 118. Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Опт. и спектр. 5, 634 (1958).

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦАМ 1, 2 И 3 (приложение)

- L. B. Archibald, A. D. Pullin, Spectrichim. Acta 12, 34 (1958)
 G. M. Barrow, J. Chem. Phys. 21, 2008 (1953).
 G. M. Barrow, J. Phys. Chem. 59, 1129 (1955).

- 4. G. M. Barrow, D. C. McKean, Proc. Roy. Soc. (London) A213, 27 (1952) 5. N. S. Bayliss, A. Cole, L. Little, Austr. J. Chem. 8, 26 (1955). 6. N. S. Bayliss, A. R. Cole, L. H. Little, Spectrochm. Acta., № 1, 12 (1959)
- 7. R. P. Bell, E. E. Vago, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (Lond) A192,
- 498 (1948).
 8. W. S. Benedict, R. Herman, G. Moore, S. Silverman, Canad. J. Phys. 34, 830, 850 (1956).
 7. Phys. 34, 830, 850 (1956).
 7. Phys. 34, 830, 850 (1956).
- 9. W. S. Benedict, R. Hérman, G. Moore, S. Silverman, J Chem. Phys. 26, 1671 (1957).

- b) N. B. B and a to the find a fight of the field a fi

- 26. A Foffani, C Pecile, È Pietra, Nuovo Cimento 13, 213 (1959)

27. S. A. Francis, J. Chem. Phys. 18, 861 (1950).

- 28. S. A. Francis, J. Chem. Phys. 19, 942 (1951).
 29. S. A. Francis, J. Chem. Phys. 19, 505 (1951).
 30. R. C. Golike, I. M. Mills, W. B. Person, B. Crawford, J. Chem. Phys. 25, 1266 (1956).
- J. Herranz, R. de la Cirva, J. Morcillo, An. Real. Soc. esp. fis y quim A55, 69 (1959).
 R. E. Hiller, J. W. Straley, J. Mol. Spectr. 5, N 1, 24 (1960).

- R. E. Hiller, J. W. Straley, J. Mol. Spectr. 5, N 1, 24 (1960).
 I. C. Hisatsune, J. Chem. Phys. 30, 848 (1959).
 I. C. Hisatsune, D. F. Eggers, J. Chem. Phys. 23, 487 (1955).
 I. C. Hisatsune, E. S. Yayadevappa, J. Chem. Phys. 32, 565 (1960)
 C. M. Huggins, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 23, 896 (1955).
 G. E. Hyde, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 20, 647 (1952).
 J. P. Jesson, H. W. Thompson, Spectrochim. Acta 13, 217 (1958).
 R. N. Jones, Forbes, Mueller, Canad. J. Chem. 35, 504 (1957).
 R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir, K. Dobriner, J. Amer. Chem. Soc. 74, 80 (1952).
 M. Josien, Nuovo Cimento 2, Suppl. N 3, 772 (1955).
 R. E. Kagarise, J. Chem. Phys. 31, 1258 (1959).
 L. D. Kaplan, J. Chem. Phys. 15, 809 (1947).
 L. D. Kaplan, D. F. Eggers, J. Chem. Phys. 25, 876 (1956).
 R. L. Kelly, R. Rollefson, B. S. Schurin, J. Chem. Phys. 19, 1595 (1951).

- (1951).
- 47. R. Kiyama, K. Ozawa, Rev. Phys. chem. Japan 25, 38 (1955).
 48. H. J. Kostkowsky, L. D. Kaplan, J. Chem. Phys. 26, 1252 (1957).
 49. P. J. Krueger, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A243, 143
- (1957)
- 50. P. J. Krueger, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A250, 22 (1959)
- 51. U. Liddel, E. D. Becker, J. Chem. Phys. 25, 173 (1956). 52. R. C. Lord, B. Nolin, H. D. Stidham, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1365 (1955).
- 53. R. J. Lovell, E. A. Jones, J. Mol. Spectr. 4, 2, 173 (1960).

- 54. Н. Luther, G. Czerwony, Z. Phys. Chem., 6, 286 (1956). 55. S. Maeda, J. Chem. Soc. Japan 75, 854 (1954). 56. С. В. Маркова, П. А. Бажулин, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 1186 (1959).

- (1939).
 77. M. R. Mander, H. W. Thompson, Trans. Far. Soc. 53, 1402 (1957).
 58. S. F. Mason, J. Chem. Soc., Oct., 3619 (1958).
 59. J. E. Mayhood, Canad. J. Phys. 35, 954 (1957).
 60. D. C. McKean, J. Chem. Phys. 24, 1002 (1956).
 61. D. C. McKean, H. J. Callomon, H. W. Thompson, J. Chem. Phys. 26, 520 (1952).
- 20, 520 (1952).
 62. D. C. McKean, P. N. Schatz, J. Chem. Phys. 24, 316 (1956).
 63. I. M. Mills, W. B. Person, J. R. Scherer, B. Crawford, J. Chem. Phys. 28, 851 (1958).
 64. I. M. Mills, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A228, 287 (1955).

- 65. T. Miyazawa, J. Chem. Phys. 29, 421 (1958).
 66. J. Morcillo, J. Herranz, de la Cruz, Spectr. acta, N 7, 497 (1959).
 67. J. Morcillo, J. Herranz, J. Fernan dez-Biarge, Spectr. acta,
- N 2, 110 (1959).
- 68. J. Morcillo, J. Herranz, An. Real. Soc. esp. fis. y quim. A52, 207 (1956). 69. E. R. Nixon, P. C. Cross, J. Chem. Phys. 18, 1316 (1950). M. Mills W. B. Person, B.

- H. H. H. K. G. G. G. G. S., J. Chem. Phys. 16, 1516 (1960).
 I. M. Nyquist, I. M. Mills, W. B. Person, B. Crawford, J. Chem. Phys. 26, 552 (1957).
 J. Overend, B. Crawford, Symposium on Mol. Structure and Spectro-scopy, Ohio, June, 1957.
 J. Overend, M. J. Youngquist, E. C. Curtis, J. Chem. Phys. 30, 100 (1970).
- J. Overend, M. J. Young quist, E. C. Curtis, J. Chem. Phys. 30, 532 (1959).
 W. B. Person, C. A. Swenson, J. Chem. Phys. 33, 233 (1960).
 K. S. Penner, D. Weber, J. Chem. Phys. 19, 807, 817, 974 (1951).
 S. S. Penner, D. Weber, J. Chem. Phys. 21, 649 (1953).
 D. Z. Robinson, J. Chem. Phys. 19, 881 (1951).
 R. A. Russell, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., Febr., 479 (1955).
 R. A. Russell, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., Febr., 483 (1955).
 R. A. Russell, H. W. Thompson, Spectrochim. acta 9, 133 (1957).

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ 567

81. R. A. Russell, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A234, 318 (1956).

- P. N. Schatz, J. Chem. Phys. 29, 959 (1958).
 P. N. Schatz, J. Chem. Phys. 31, 1146 (1959).
 P. N. Schatz, J. Chem. Phys. 32, 894 (1960).

- 83. P. N. Schatz, J. Chem. Phys. 31, 1140 (1959).
 84. P. N. Schatz, J. Chem. Phys. 32, 894 (1960).
 85. P. N. Schatz, D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 21, 1516 (1953).
 86. P. N. Schatz, I. W. Zewin, J. Chem. Phys. 29, 475 (1958).
 87. P. Sensi, G. Gallo, Gazz. chm. Ital. 85, 224, 235 (1955).
 88. N. L. Singh, J. W. Straly, J. Chem. Phys. 25, 490 (1956).
 89. M. W. Skinner, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., Febr., 487 (1955)
 90. H. Spedding, D. H. Whiffen, Froc. Roy. Soc. (Lond). A238, 245 (1956)
 91. R. A. Spurr, H. F. Byers, J., Phys. Chem. 62, 425 (1958).
 92. D. Steele, D. H. Whiffen, J. Chem. Phys. 29, 1194 (1958).
 93. J. W. Strahly, J. Chem. Phys. 23, 2183 (1955).
 94. J. Vincent, Nuovo cimento 2, Suppl., 816 (1955).
 95. D. Weber, R. J. Holm, S. S. Penner, J. Chem. Phys. 20, 1820 (1952).
 96. J. Wenograd, R. A. Spurr, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5844 (1957).
 97. H. L. Welsh, P. E. Pashler, A. F. Dunn, J. Chem. Phys. 19, 340 (1951).
 98. H. L. Welsh, P. J. Sandiford, J. Chem. Phys. 31, 834 (1959).
 100. D. H. Whiffen, Trans. Far. Soc. 49, 878 (1953).
 101. E. C. Wingfield, J. W. Strahley, J. Chem. Phys. 23, 731 (1955).
 103. H. W. Thompson, D. A. Jameson, Spectr. acta 13, 236 (1958).
 104. H. W. Thompson, D. A. Jameson, Spectr. acta 13, 254 (1958).
 105. H. W. Thompson, R. W. Needham, D. Jameson, Spectr. acta 9, 208 (1957).

- 105. H. W. Thompson, R. W. Neeunam, D. Jamoson, Speece and Speece an

A 41 en en de la subser