

СПЕКТРОСКОПИЯ и ее применение в геофизике и химии



ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КОМИССИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИИ

535.

СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕОФИЗИКЕ И ХИМИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1975



В книге излагаются основные достижения в области атомной и молекулярной спектроскопии. Обсуждаются вопросы физики газового разряда и плазменного состояния вещества. Рассматривается взаимодействие фотонов с фононами, проявление такого взаимодействия в спектрах комбинационного рассеяния и ультрафиолетового и инфракрасного поглощения. Обсуждаются теоретические и экспериментальные аспекты преобразования излучения.

Книга рассчитана на научных работников — специалистов по спектроскопии.

Ответственные редакторы

проф. д-р физ.-мат. наук *Я. Д. Райхбаум*,
проф. д-р физ.-мат. наук *А. В. Сечкарев*

АТОМНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРИДЕ МЫШЬЯКА

Н. К. Рудневский, В. Т. Демарин, М. П. Бузмакова

Для анализа хлорида мышьяка на примеси был применен атомно-абсорбционный метод в сочетании с экстракцией. Работа выполнена на атомно-абсорбционном спектрофотометре, собранном на базе монохроматора ВМС-1 (спектральный диапазон прибора 120—700 нм), на выходной щели которого устанавливался фотоумножитель ФЭУ-39А. Источниками служили лампы с полным катодом ЛСП-1 на магний, железо и медь и высокочастотные безэлектродные лампы на кадмий, цинк, селен и теллур. Источник света модулировался вращающимся диском частотой 500 Гц. Для усиления сигнала использовался усилитель У2-4 с синхронным детектором. Запись сигнала велась самопишущим потенциометром КСП-4. Атомизация вещества осуществлялась в ацетилено-воздушном пламени удлиненных горелок (длина щелей 110 мм). Скорость распыления анализируемого раствора 3,5 и 5 мл/мин. При анализе селена пламя окружалось потоком аргона.

Анализ хлорида мышьяка связан со значительными трудностями из-за его агрессивности и токсичности. Методы анализа этого вещества на примеси других элементов базируются на отделении примесей от основы экстракцией или на отгонке основы и концентрировании примесей на коллекторе [1,2]. В работе [1] $AsCl_3$ отделялся от примесей экстрагированием *m*-ксилолом.

Отделение хлорида мышьяка от микропримесей *m*-ксилолом проводилось после растворения пробы в этом растворителе и добавления 12 н. соляной кислоты. Микропримеси определяемых элементов Cd, Cu, Mg, Fe, Zn, Se, Te оставались в солянокислом растворе. Примеси железа, селена и теллура можно экстрагировать из 7 н. соляной кислоты метилизобутилкетон [3, 4]. На рис. 1 показана зависимость полноты экстракции Fe, Se, Te от концентрации HCl в растворе. Как видно из рисунка, железо и теллур хорошо экстрагируются уже из раствора 2 н. HCl. Селен количественно экстрагируется из 6—7 н. соляной кислоты. Экстракция примесей железа, селена и теллура проводилась из 7 н. соляной кислоты. Остальные определяемые элементы оставались в солянокислом растворе. Для их определения атомно-абсорбционным методом раствор кислоты выпаривался почти досуха и остаток растворялся в изопропиловом спирте. Изопропиловый спирт и метилизобутилкетон вводились не-

посредственно в ацетилено-воздушное пламя. Известно, что применение органических растворителей увеличивает чувствительность атомно-абсорбционного анализа. Это происходит за счет более быстрого испарения капель аэрозоля в пламени и лучшей атомизации вещества, а также за счет увеличения эффективности подачи раствора в пламя по сравнению с водными растворами.

В данной работе при использовании углового стеклянного распылителя только 10% распыляемого водного раствора попадает в пламя, остальная часть конденсируется в распылительной камере. В случае распыления изопропилового спирта в пламя уже попадает 40 и 50% метилизобутилкетона соответственно.

Количество раствора (в %), попадающего в пламя, определялось по объему сконденсировавшейся жидкости и зависело от физических свойств растворителя, условий распыления. В таблице показано, что чувствительность атомно-абсорбционного определения Cd, Cu, Mg, Fe, Zn, Te, Se возрастает в 2—5 раз, когда используются органические растворители вместо водных растворов. Температура ацетилено-воздушного пламени при введении в пламя изопропилового спирта и метилизобутилкетона снижалось примерно на 100°C по сравнению с температурой пламени при распылении водных растворов и равнялось 2150°C. Температура определялась по методу обращения линии.

Атомизация селена проводилась в горелке, пламя которой окружалось потоком аргона. Линия селена Se1 196,0 нм сильно погло-

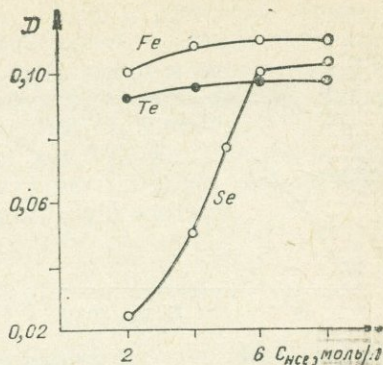


Рис. 1. Зависимость экстракции железа, теллура и селена метилизобутилкетона от концентрации соляной кислоты (содержание Se и Te в солянокислых растворах 10 мкг/мл, а железа — 2 мкл/мл).

Чувствительность атомно-абсорбционного определения Se, Te, Fe, Mg, Cu, Zn, Cd

Элемент	Аналитическая линия, нм	Чувствительность определения, мкг/мл на 1% поглощения света		Увеличение чувствительности в органических растворителях
		водные растворы	органические растворители	
Se	196,0	2,5	$5 \cdot 10^{-1}$	5
Te	214,3	3,0	$6 \cdot 10^{-1}$	5
Fe	248,3	$2,5 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	2,5
Mg	285,2	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	3
Cu	324,7	$4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2
Zn	213,9	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	3
Cd	228,8	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	5

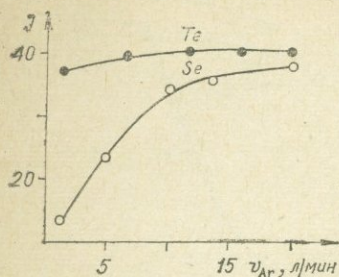


Рис. 2. Зависимость интенсивности резонансных линий Te 214,3 нм и Se 196,0 нм от потока аргона, окружающего ацетилено-воздушное пламя.

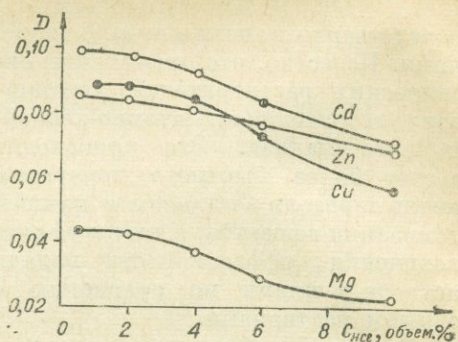


Рис. 3. Зависимость атомного поглощения кадмия, меди, магния и цинка от концентрации 12 н. соляной кислоты, содержащейся в изопропиловом спирте (содержание Cd, Cu и Zn в растворах соответственно равнялось $5 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, а магния — $5 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл).

щается ацетилено-воздушным пламенем. Применение потока аргона, окружающего пламя, позволяет снизить это поглощение. На рис. 2 показана зависимость величины сигнала при пропускании света через пламя от потока аргона. Влияния аргона на величину излучения теллуровой лампы (Te1 214,3 нм) не замечено.

Нами было изучено влияние соляной кислоты на атомное поглощение Cd, Cu, Mg, Zn при введении растворов хлористых солей этих элементов в изопропиловом спирте в пламя. Как видно на рис. 3, при увеличении концентрации соляной кислоты в спиртовых растворах атомное поглощение определяемых элементов уменьшается. Кроме того, было изучено влияние $AsCl_3$ на атомное поглощение этих элементов. Оказалось, что 1000-кратный избыток хлорида мышьяка не влияет на атомное поглощение Cd, Fe, Cu, Te, Zn, Mg, Se (исследовались растворы с содержанием 1—5 мкг/мл этих элементов). Не было замечено также взаимного влияния исследуемых элементов на их атомное поглощение при 100-кратном избытке каждого из присутствующих элементов. Оптимальная зона пламени пропускания света, где наблюдалось максимальное атомное поглощение, как показали эксперименты, находилась на высоте 5—7 мм над горелкой для Cd, Fe, Cu, Te, Zn, Mg. Максимальное атомное поглощение линии Se1 196, 0 нм наблюдалось на высоте 3—4 мм над горелкой.

Анализ $AsCl_3$ на примеси проводился следующим образом. 5 мл $AsCl_3$ растворялось в 10 мл *m*-ксилола, к раствору приливалось 5 мл 12 н. HCl. Примеси оставались в солянокислом растворе, а раствор хлорида мышьяка в метоксилоле отделялся. Раствор 12 н. HCl разбавлялся до 7 н. и железо, теллур, селен экстрагировали дважды метил-изобутилкетон (6 мл). Кадмий, цинк, медь и магний после выпаривания соляной кислоты почти досуха и растворения остатка в 5 мл

изопропилового спирта определяли атомно-абсорбционным методом при введении этого раствора в пламя. Раствор примесей железа, селена и теллура в метилизобутилкетоне также вводился непосредственно в пламя. Чувствительность определения в мкг/мл на 1% поглощения света для кадмия, меди, магния, железа, цинка, селена и теллура соответственно равна 10^{-2} ; $2 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-1} ; 10^{-2} ; $5 \cdot 10^{-1}$; $6 \cdot 10^{-1}$. Коэффициент вариации для Cd, Zn, Mg, Cu — 7% при содержании их в растворе 1; $5 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл и 5% для железа, селена и теллура (содержание этих элементов 5 мкг/мл).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Кузьмин, Г. Д. Попова, В. Л. Сабатовская. Зав. лаб., 37, 658 (1971).
2. Н. М. Кузьмин, Г. Д. Попова, И. Я. Кузовлев, В. С. Соломакин. ЖАХ, 24, 899 (1969).
3. H. Goto. Sci. Repts Res. Inst. Tohoku Univ. A11, 1 (1959); РЖХ, 5, 17479 (1960).
4. H. Goto, J. Kakita. J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sec., 79, 1513 (1958); РЖХ, 19, 676321 (1959).

НЕКОТОРЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. И. Баранцов, Л. Т. Болотских, А. Я. Литвиненко,
А. К. Попов, Г. Х. Тартаковский

При фиксированных интенсивностях электромагнитных полей нелинейные эффекты резко возрастают с приближением частот полей к резонансам среды. Испускание и поглощение света около резонансов среды изучает спектроскопия, соответственно нелинейные резонансные процессы составляют предмет исследования нелинейной спектроскопии. Таким образом, с одной стороны, появляется возможность изучения нелинейных явлений при относительно слабых электромагнитных полях, с другой — возможность разработки новых методов спектроскопии на основе нелинейных явлений. Кроме того, резонансные нелинейные явления могут быть использованы для генерации электромагнитного излучения. В данной работе излагаются результаты исследования спектроскопических проявлений некоторых нелинейных процессов.

1. Рассмотрим изменение формы линий каждого из переходов трехуровневой системы в результате нелинейных процессов при взаимодействии трех полей с газом. Один из переходов (ln) микроволновой, другие (ml и mn) — оптические. Поле $E_1(\omega_1)$ взаимодействует с переходом ln , а поля $E_2(\omega_2)$ и $E_3(\omega_3)$ — соответственно с переходами ml и mn .

Зависимость от частоты мощности поглощения или испускания каждого из полей анализируется с помощью формулы типа

$$W_{ml}(\Omega_2) = \hbar \omega_2 \langle 2Re\{iV_{ml} \rho_{ml}\} \rangle_v, \quad (1)$$

где $\Omega_2 = \omega_2 - \omega_{m1}$; $V_{m1} = G_{m1} \exp[-i(\Omega_2 t - \vec{k}_2 \vec{r})]$; $G_{m1} = - \frac{(\vec{E}_2 \vec{d})_{m1}}{2\hbar}$;

ρ — матрица плотности; $\langle \rangle_v$ — означает усреднение по скоростям атомов. В зависимости от давления возможны две физически различающиеся ситуации, когда доплеровская ширина линии на микроволновом переходе значительно больше лорентцевой ($k \bar{v} \gg \Gamma_{ln}$) и, наоборот, когда $k \bar{v} \ll \Gamma_{ln}$. Оптические переходы считаем уширенными неоднородно.

а. В случае $k \bar{v} \ll \Gamma_{ln}$ главные члены в формуле для $W_{m1}(\Omega_2)$ с точностью до четвертого порядка по G/Γ имеют вид

$$W_{m1}(\Omega_2) = W_{m1}(0) e^{-\left(\frac{\Omega_2}{k_2 v}\right)^2} \left\{ 1 - [a_2 I'_{23}(\Omega_2) - b_2 I_{23}(\Omega_2)] \left| \frac{G_{mn}}{\Gamma_{mn}} \right|^2 \right\}, \quad (2)$$

где $a_2 I'_{23} - b_2 I_{23}$ — линейная комбинация двух лорентцевых контуров с общим центром при $\Omega_2 = \frac{k_2}{k_3} \Omega_3$ и полуширинами, равными

$$\Gamma = \Gamma_{m1} + \Gamma_{mn} \quad \text{и} \quad \Gamma_1 = \Gamma_{ln} + \frac{k_1}{k_3} \Gamma_{m1} \ll \Gamma.$$

Главные слагаемые в формуле для $W_{ln}(\Omega_1)$ есть

$$\begin{aligned} W_{ln}(\Omega_1) = & W_{ln}(0) e^{-\left(\frac{\Omega_1}{k_1 v}\right)^2} \left\{ 1 - \frac{\Delta N_{nm}}{\Delta N_{nl}} [a_1 I'_{13}(\Omega_1) + b_1 I'_{13}(\Omega_1)] \left| \frac{G_{mn}}{\Gamma_{mn}} \right|^2 + \right. \\ & \left. + \frac{\Delta N_{lm}}{\Delta N_{nl}} d_1 I'_{12}(\Omega_1) \left| \frac{G_{m1}}{\Gamma_{m1}} \right|^2 \right\} + \delta_{\Omega_1, \Omega_3 - \Omega_2} \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2 - \vec{k}_3} 4\hbar \omega_{ln} \Delta N_{lm} \times \\ & \times \frac{\Gamma_{m1}}{k_2 v} e^{-\left(\frac{\Omega_2}{k_2 v}\right)^2} \left| G_{mn} \frac{G_{nl} G_{lm}}{\Gamma_{nl} \Gamma_{ml}} \left[\sin \Phi - \frac{\Omega_3 - \Omega_2}{\Gamma_1} \cos \Phi \right] \tilde{\Gamma}_1(\Omega_3 - \Omega_2), \quad (3) \right. \end{aligned}$$

где $a_1 I'_{13}(\Omega_1) + b_1 I'_{13}(\Omega_1)$ — линейная комбинация лорентцевых контуров с общим центром при $\Omega_1 = \frac{k_1}{k_3} \Omega_3$ и полуширинами, равными

$$\begin{aligned} \Gamma_1 = \Gamma_{ln} + \frac{k_1}{k_3} \Gamma_{m1} \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \Gamma_{ln} + \frac{k_1}{k_3} \Gamma_{mn}; \quad I_{12}(\Omega_1) = \Gamma_1^2 / \left[\Gamma_1^2 + \left(\Omega_1 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{k_1}{k_2} \Omega_2 \right)^2 \right]; \quad \tilde{\Gamma}_1(\Omega_3 - \Omega_2) = \Gamma_1^2 / \left[\Gamma_1^2 + (\Omega_3 - \Omega_2)^2 \right]; \end{aligned}$$

$\Phi = \varphi_3 - \varphi_2 - \varphi_1$, φ_i — фазы взаимодействующих волн. Последнее слагаемое в (3) обусловлено параметрическими процессами типа $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

б. В случае $k_1 \bar{v} \ll \Gamma_{ln}$ главные слагаемые в $W_{m1}(\Omega_2)$ имеют тот же вид, что и в случае $k_1 \bar{v} \gg \Gamma_{ln}$, но полуширины лорентцевых контуров равны Γ_{ln} и $\Gamma_{m1} + \Gamma_{mn}$. Параметрическое слагаемое в $W_{ln}(\Omega_2)$ имеет такой же вид, как и в случае $k_1 \bar{v} \gg \Gamma_{ln}$.

Таким образом, из формул (2) и (3) следует, что резкая структура на контуре линий оптических переходов, обусловленная нелинейными процессами, позволяет одновременно исследовать релаксацион-

ные процессы, как на оптических, так и микроволновых переходах методами оптической спектроскопии. При этом на оптических переходах поглощение можно регистрировать и при таких малых давлениях, когда на микроволновых поглощение пренебрежимо мало из-за малой разности заселенностей. Параметрический пик на линии микроволнового перехода зависит как от $\Omega_3 - \Omega_2$ (очень резко), так и от фаз взаимодействующих волн $\varphi_3 - \varphi_2 - \varphi_1$ и может быть использован для регистрации изменения этих характеристик.

2. Рассмотрим возможность проявления нелинейных параметрических процессов преобразования фотонов типа $2\omega_0 = \omega_1 + \omega_2$ на контуре линии поглощения двухуровневой системы с частотой ω_{mn} . Формула для мощности поглощения на частоте ω_2 в присутствии сильного поля на частоте ω_0 и слабого на частоте ω_1 имеет вид

$$W(\Omega_2) = 2\hbar\omega_2 \frac{V\pi}{k_2v} e^{-\left(\frac{\Omega_2}{\hbar_2v}\right)^2} (N_m - N_n) \left\{ |G_2|^2 \left[1 - |G_0|^2 \frac{2}{\Gamma_m \Gamma_n} \times \right. \right. \\ \times \left. \left(\frac{\Gamma_m^2}{\Gamma_m^2 + \Delta^2} + \frac{\Gamma_n^2}{\Gamma_n^2 + \Delta^2} \right) \right] + \delta_{\omega_2, 2\omega_0 - \omega_1} \delta_{\vec{k}_2, 2\vec{k}_0 - \vec{k}_1} |G_1^* G_2^* G_0^2| \times \\ \left. \times \frac{2}{\Gamma_n - \Gamma_m} \operatorname{Re} \left[e^{i(2\varphi_0 - \varphi_1 - \varphi_2)} \left(\frac{1}{\Gamma_m - i\Delta} - \frac{1}{\Gamma_n - i\Delta} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где $\Delta = \omega_0 - \omega_2$. Расчет выполнен в приближении $\Gamma \ll \bar{k}v$, $|G_1|$, $|G_2| \ll |G_0|$, $|G_0/\Gamma|^2 \ll 1$. Слагаемое, пропорциональное $\delta_{\omega_2, 2\omega_0 - \omega_1}$, ответственно за параметрические процессы. Таким образом, параметрические явления можно изучать с помощью вызванной ими дополнительной структуры на контуре линии. Оценки показывают, что для регистрации параметрического всплеска достаточно интенсивности поля E_0 порядка нескольких милливольт.

3. Рассмотрим возможность преобразования частоты электромагнитного излучения в газах с помощью параметрического процесса типа $2\omega_n = \omega_1 + \omega_2$, если частоты взаимодействующих полей близки к частотам переходов четырехуровневой системы ($E_m > E_l > E_n > E_j$). Получено следующее выражение для пороговой интенсивности накачки на частоте ω_n :

$$I_{\text{пор}} = \frac{2\hbar c |\Omega_{n_1} \Omega_1 (\Omega_{n_1} + \Omega_{n_2})| \sqrt{[\alpha(\omega_1)l + T_1] T_2}}{\pi^2 \sqrt{A_{nm} A_{ml} A_{lj} A_{jn}} (\bar{\lambda}_{mn} \bar{\lambda}_{nj})^3 \bar{\lambda}_{ml} \bar{\lambda}_{lj} N_l}, \quad (5)$$

где $\Omega_{n_1} = \omega_n - \omega_{lj}$; $\Omega_{n_2} = \omega_n - \omega_{ml}$; $\Omega_1 = \omega_1 - \omega_{nj}$, $|\Omega| \gg \Delta\omega_{\text{допл}}$; l — длина нелинейной среды; αl — коэффициент поглощения; $T_{1,2}$ — коэффициенты пропускания зеркал резонатора на частотах ω_1 и ω_2 ; A — вероятности спонтанных переходов; $\bar{\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi}$; $N = N_j$ — концентрация атомов газа. Проводилась оптимизация пороговой интенсивности накачки по выходам из резонансов Ω и концентрации N при условии, что поглощение накачки не превышает потерь на зеркалах (например, $\alpha(\omega_n)l = T$).

Оказалось, что если $\Omega_{H_1}^2 = (\Omega_{H_1}^0)^2 = \frac{2\pi l/\bar{\lambda}}{5,3T} \Gamma_{\text{рад}}^2$, оптимальные значения N , Ω_1 и $I_{\text{пор}}$ следующие:

$$N = N_0 (\Gamma_{\text{уд}} = \Gamma_{\text{рад}}); \quad \Omega_1^2 = (\Omega_1^0)^2 = \frac{2T}{T_1} (\Omega_{H_1}^0)^2; \quad I_{\text{пор}} = I_{\text{пор}}^0 = \\ = \frac{4\hbar c (\Omega_{H_1} + \Omega_{H_2}) \Gamma_{\text{рад}}}{\pi \bar{\lambda}^3} \frac{\Gamma_{\text{рад}}}{A} \sqrt{3 \frac{T_2}{T}},$$

где N_0 — концентрация, при которой характерные радиационные ширины линий $\Gamma_{\text{рад}}$ равны ударным ширинам $\Gamma_{\text{уд}}$. При $l \sim 10$ см $T_2 \sim T_1 \sim 10^{-2}$, $\Delta \bar{\lambda}_{H_1} \sim 1 \text{ \AA}$ получаем $N_0 \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($p \sim 10^{-3}$ торр), $I_{\text{пор}} \sim 10^4 \div 10^6 \text{ Вт/см}^2$.

Увеличение Ω_{H_1} приводит к изменению оптимальных условий и значения $I_{\text{пор}}$. Например, если

$$|\Omega_{H_1}| = \frac{m}{\sqrt{2}} |\Omega_{H_1}^0| \quad (m \gg 1), \quad \text{то } N = mN_0, \quad |\Omega_1| = \sqrt{m} \frac{m}{\sqrt{2}} |\Omega_1^0|,$$

$$I_{\text{пор}} \approx \frac{m \sqrt{m}}{\sqrt{6}} I_{\text{пор}}^0.$$

Анализировались возможные коэффициенты преобразования излучения $K(\omega)$ в двух случаях, когда нелинейный газ помещается вне резонатора лазера накачки и внутри него. В первом случае

$$K(\omega_1) = \frac{|E_1|^2}{|E_{H_0}|^2} = \frac{\sigma_1 \Lambda_1 + \Lambda_2}{\sigma_H} \frac{1 - e^{-(\alpha_H + \Lambda_1 + \Lambda_2)l}}{2\Lambda_1 (\alpha_H + \Lambda_1 + \Lambda_2)l}, \quad \text{при } \eta > \eta_1, \quad (6)$$

где

$$\eta = \frac{|E_{H_0}|^2}{|E_{\text{пор}}|^2}; \quad \eta_1 = 1 + \frac{(\Lambda_1 + \Lambda_2)l}{2 + \alpha_H l}; \quad \Lambda_i = \frac{\alpha_i l + T_i}{L_i};$$

$|E_{H_0}|^2$ — интенсивность волны на входе в среду; L_i — длина резонатора для поля E_i ; σ_i — коэффициент параметрической связи. Если $\alpha_H l$, $\Lambda_i l \ll 1$, $\Lambda_1 \sim \Lambda_2$, $\omega_1 \sim \omega_2$, то $K(\omega_1) \sim K(\omega_2) \sim \frac{1}{2}$. При генерации внутри резонатора накачки

$$K(\omega_1) = \frac{|E_H|^2}{|\tilde{E}_H|^2} = \frac{\sigma_1 \Lambda_1 + \Lambda_2}{\sigma_H} \frac{2\Lambda_H \left(1 + 2\beta \sqrt{\frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\sigma_1 \sigma_2}}\right) \eta - 1}{\left(1 + 2\beta \sqrt{\frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\sigma_1 \sigma_2}}\right) \eta^2 - 1};$$

$$K \sim \frac{1}{8} \quad \text{при } \eta \gg \eta_1, \quad (7)$$

где $|\tilde{E}_H|^2$ — интенсивность поля накачки внутри резонатора в отсутствие параметрической связи

$$\eta = \frac{g_0}{\Lambda_H \left(1 + 2\beta \sqrt{\frac{\Lambda_1 \Lambda_2}{\sigma_1 \sigma_2}}\right)^2}; \quad \beta = \frac{\Gamma_m + \Gamma_n - \gamma_{mn}}{\Gamma_m \Gamma_n \Gamma} \left| \frac{d_{mn}}{2\hbar} \right|^2;$$

g_0 и β — коэффициенты усиления и насыщения в среде лазера накачки $\eta_1 = 1 + \frac{\Lambda_1 + \Lambda_2}{2\Lambda_H}$.

Таким образом, резонансные нелинейные процессы позволяют использовать в качестве нелинейной среды газы и снизить порог генерации для четырехфотонных процессов. Четырехуровневая система позволяет осуществить преобразование частоты излучения вблизи частоты другого перехода, которая может существенно отличаться от частоты накачки как в красную, так и в синюю стороны. Анализировалась возможность преобразования частоты излучения на двухуровневой системе около частоты накачки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ И ДОПЛЕРОВСКОЙ ШИРИН ЛИНИЙ РАБОЧЕГО ПЕРЕХОДА ГАЗОВОГО ЛАЗЕРА

М. Л. Кац, В. А. Седельников, В. В. Тучин

Известные методы определения дисперсионной ширины линии атомного перехода газового лазера в режиме генерации основаны на снятии кривой зависимости мощности [1] или переменной составляющей мощности [2] от расстройки частоты генерации относительно центральной частоты атомного перехода. Эти методы имеют следующие недостатки: во-первых, рабочие формулы для обработки опытных данных помимо параметров дисперсионной ширины линии содержат ряд дополнительных параметров, которые необходимо измерять независимо и контролировать в процессе измерений; во-вторых, так как одночастотный режим работы лазера реализуется в случае коротких резонаторов при значениях относительного возбуждения $\chi = 1, 2 - 1, 7$, то обработка результатов измерений по формулам, полученным в третьем порядке теории возмущений, вносит значительные погрешности [2], [3].

Рассматриваемый метод основан на исследовании зависимости амплитуды девиации частоты от частотной расстройки при модуляции относительного возбуждения. Причем измеряемыми на опыте величинами являются частотная расстройка $(\nu_m - \omega)$, при которой наблюдается максимальное значение амплитуды девиации частоты, и расстройка $(\nu_0 - \omega)$, при которой эта величина равна нулю.

Теория газового лазера Лэмба в третьем порядке теории возмущений позволяет получить следующие уравнения для определения дисперсионной $(\Delta\nu_g)$ и доплеровской $(\Delta\nu_D)$ ширины линий на основании измерений $(\nu_m - \omega)$ и $(\nu_0 - \omega)$ [4]:

$$\Delta\nu_g^2 - \left[2 \frac{2 + \pi}{\sqrt{\pi}} \frac{(\nu_0 - \omega)^2}{Ku} + \sqrt{\pi} Ku \right] \Delta\nu_g + 4(\nu_0 - \omega)^2 = 0, \quad (1)$$

$$\Delta\nu_g^4 - \sqrt{\pi} Ku \Delta\nu_g^3 + 8(\nu_m - \omega)^2 \Delta\nu_g^2 + [2\sqrt{\pi}(\nu_m - \omega)^2 Ku - 4 \frac{4 + \pi}{\sqrt{\pi}} \frac{(\nu_m - \omega)^4}{Ku}] \Delta\nu_g + 8(\nu_m - \omega)^4 = 0. \quad (2)$$

При величинах давления в активной трубке $P \geq 1$ торр необходимо принимать во внимание эффекты столкновений атомов. Тогда уравнения имеют более сложный вид [4]:

$$\xi_0 = \left\{ \sqrt{\pi} \eta (1 + 2\sqrt{\pi} \varepsilon) - 2\eta^2 \left[(1 - \sqrt{\pi} \varepsilon) + 3\sqrt{\pi} \varepsilon \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \right] \right\} \times \\ \times \left\{ 2 \left[(1 + 3\sqrt{\pi} \varepsilon) (1 - \sqrt{\pi} \eta) - 2\eta (\sqrt{\pi})^{-1} (1 + 5\sqrt{\pi} \varepsilon) \right] \right\}^{-1}; \quad (3)$$

$$\xi_m^4 + \left[2\eta \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) + \frac{\sqrt{\pi} \gamma_2}{2 \gamma_1} (1 + \sqrt{\pi} \varepsilon)^{-1} \right] \eta \xi_m^2 - \\ - \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \frac{\gamma_2}{\gamma_1} (1 + \sqrt{\pi} \varepsilon)^{-1} - \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^2 \eta \right] \eta^3 = 0, \quad (4)$$

где

$$\xi = \frac{\nu - \omega}{Ku}; \quad \eta = \frac{\gamma_1}{Ku}; \quad \gamma_1 = \gamma_{ab} + \frac{H}{T} + \delta; \quad \varepsilon = (KuT)^{-1}; \quad 2\gamma_1 = \Delta\nu_g,$$

$Ku = 0,6\Delta\nu_D$; γ_1 , T и δ — параметры столкновений [5].

Результаты расчета по приведенным формулам представлены на рис. 1. Значения параметров при построении этих кривых взяты из работы [5], где они были получены в результате обработки опытных данных Кордова. Видно, что положение нуля амплитуды девиации частоты и ее максимума достаточно чувствительно к изменению параметра дисперсионной ширины η , а эффекты столкновений атомов приводят к некоторому насыщению этих зависимостей при значениях $\eta \approx 0,15$, что соответствует давлению $P \approx 2$ торр.

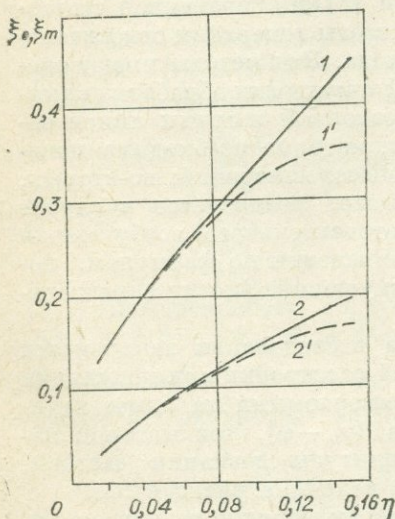


Рис. 1. Зависимости положения нуля (кривые 1 и 1') и максимума (кривые 2 и 2') амплитуды девиации частоты от параметра η (с учетом характера столкновений атомов).

ОШИБКИ МЕТОДА

1. При выводе рабочих формул предполагалось, что частота модуляции ω_m много меньше разности ненасыщенного коэффициента усиления $K(\xi)$ и потерь ($\Delta\nu_D$). Если это предположение снимается, то появляется некоторая зависимость положения нуля амплитуды девиации частоты от величины потерь, относительного возбуждения и частоты модуляции. Следовательно, флуктуации этих параметров

должны влиять на точность определения Δv_g и Δv_D . При статистической независимости флуктуаций параметров $K(0)$, Δv_p и ω_m получим следующее выражение для среднего квадрата флуктуаций величины

$$\frac{\sigma(\Delta v_g)}{\Delta v_g} = \frac{\omega_m}{[\Delta v_p(\kappa - 1) - \omega_m]} \times \\ \times \sqrt{\frac{\kappa^2}{(\kappa - 1)^2} \frac{\sigma^2[K(0)]}{[K(0)]^2} + \frac{1}{(\kappa - 1)^2} \frac{\sigma^2(\Delta v_p)}{\Delta v_p^2} + \frac{\sigma^2(\omega_m)}{\omega_m^2}}. \quad (5)$$

Для оценок воспользуемся такими значениями параметров лазера $\Delta v_p = 5 \text{ МГц}$, $\kappa = 1,35$, $\omega_m = 30 \text{ кГц}$, $\frac{\sigma[K(0)]}{K(0)} = \frac{\sigma(\Delta v_p)}{\Delta v_p} = \frac{\sigma(\omega_m)}{\omega_m} = 10\%$.

Тогда $\frac{\sigma(\Delta v_g)}{\Delta v_g} \approx 1,1\%$. Из приведенной оценки следует малая чувствительность метода к флуктуациям этих параметров лазера.

2. Обработка результатов измерений с помощью формул (1) и (2), полученных в третьем порядке теории возмущений, также должна вносить определенные погрешности. Расчет аналогичных формул в пятом порядке теории возмущений показал, что использование простой формулы (1) равносильно введению дополнительной погрешности в определении $(v_0 - \omega)$, величина которой растет с увеличением относительного возбуждения κ . Так, для $\kappa = 1,2 \cdot \frac{\sigma(v_0 - \omega)}{v_0 - \omega} = 3,3\%$.

3. Для определения Δv_g из измерений положения нуля амплитуды девиации частоты $(v_0 - \omega)$ необходимо знать доплеровскую ширину линии Δv_D . При известных среднеквадратичных ошибках измерений величин $(v_0 - \omega)$ и Δv_D , относительная погрешность определения Δv_g вычисляется по формуле

$$\frac{\sigma(\Delta v_g)}{\Delta v_g} = \sqrt{4 \frac{\sigma^2(v_0 - \omega)}{(v_0 - \omega)^2} + \frac{\sigma^2(\Delta v_D)}{\Delta v_D^2}}. \quad (6)$$

Минимальное значение ошибки в определении положения нуля девиации частоты, которое могла обеспечить используемая нами экспериментальная установка, оценивалось в 2 МГц [6]. Тогда для $(v_0 - \omega) = 315 \text{ МГц}$ и $\frac{\sigma(\Delta v_D)}{\Delta v_D} = 1\%$ получим $\frac{\sigma(\Delta v_g)}{\Delta v_g} \approx 1,5$.

4. Из (2) следует, что определение Δv_g на основании измерения положения максимума амплитуды девиации частоты практически не зависит от погрешности в определении Δv_D . Поэтому возможно достаточно точное определение Δv_g на основании формулы (2) при грубых оценках температуры активной среды. Точное значение температуры (Δv_D) можно определить из (1), подставляя определенное значение Δv_g и измеренное значение $(v_0 - \omega)$. Результирующая от-

носительная погрешность определяется по формуле

$$\frac{\sigma(\Delta v_D)}{\Delta v_D} = \sqrt{4 \frac{\sigma^2(v_0 - \omega)}{(v_0 - \omega)^2} + \frac{\sigma^2(v_m - \omega)}{(v_m - \omega)^2} - 4r \frac{\sigma(v_0 - \omega) \sigma(v_m - \omega)}{(v_0 - \omega)(v_m - \omega)}}$$

где $r = \frac{\delta(v_0 - \omega) \delta(v_m - \omega)}{\sigma(v_0 - \omega) \sigma(v_m - \omega)}$ — коэффициент корреляции погрешностей измеряемых величин.

Вполне реально предположить, что при одновременном измерении $(v_0 - \omega)$ и $(v_m - \omega)$ на одной установке флуктуации этих величин будут сильно коррелированы ($r=1$). Это ведет к уменьшению ошибки в определении Δv_D . Пусть $\frac{\sigma(v_0 - \omega)}{(v_0 - \omega)} = \frac{\sigma(v_m - \omega)}{(v_m - \omega)} = 1\%$, тогда

$\frac{\sigma(\Delta v_D)}{\Delta v_D} = 1\%$ при $r=1$ и $2,24\%$ при $r=0$, т. е. в случае полной некоррелированности.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование дисперсионной характеристики одночастотного газового He—Ne-лазера проводилось на установке, подробно описанной в [6]. Для устранения влияния сильно поглощающих переходов и плазмы электронов на девиацию частоты был выбран метод модуляции относительного возбуждения с помощью переменного магнитного поля [7]. Область генерации исследуемого лазера $\Delta \nu_r = 1110$ МГц, что соответствует относительному возбуждению $\kappa = 1,35$. Потери в резонаторе и на брьюстеровских окошках были равны 0,038, что соответствует $\Delta \nu_p = 6,7$ МГц. Глубина модуляции относительного возбуждения $\frac{\delta \kappa}{\kappa}$ на частоте $2\omega_m = 15$ кГц определялась на основании измерений глубины модуляции мощности излучения в центре линии излучения и оказалась равной 0,35%.

На рис. 2 приведена дисперсионная характеристика, экспериментально снятая при этих значениях параметров лазера (вертикальные отрезки прямых) и теоретически рассчитанная по формуле (9) работы [6]. При построении теоретической кривой были использованы параметры лазера, определенные на опыте, а отношение дисперсионной ширины линии к доплеровской (параметр η) подбиралось так, чтобы теоретическая кривая совпадала с экспериментальными точками. Из положения максимума $(v_m - \omega) = 115$ МГц и нуля $(v_0 - \omega) = 31$ МГц амплитуды девиации частоты определили $\Delta \nu_g = 240$ МГц и $\Delta \nu_D = 1400$ МГц.

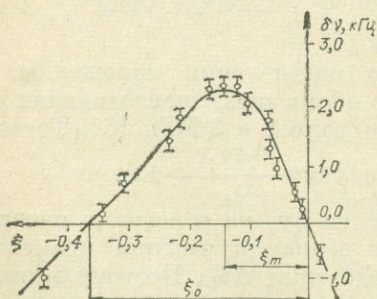


Рис. 2. Зависимость девиации частоты $\delta \nu$ от параметра расстройки ξ .

1. A. Szöke, A. Javan. Phys. Rev., 145, № 1, 137 (1966).
2. P. T. Bolwijn. J. Appl. Phys., 37, № 12, 4487(1966).
3. K. Uehara, K. Shimoda. J. Appl. Phys., 4, № 11 (1965).
4. Л. Л. Алексеева, В. А. Седелников, В. В. Тучин. Изв. вузов. Радиофизика, 14, № 9, 1336 (1971).
5. V. L. Gyortty, H. Borenstein, W. E. Lamb. Phys. Rev., 169, № 2, 340 (1968).
6. В. А. Морозов, В. А. Седелников, В. В. Тучин. ПТЭ, № 5, 192 (1971).
7. Д. П. Степанов. Изв. вузов. Радиофизика, 14, № 9, 1348 (1971).

К ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ГЕЛИЯ И НЕОНА В РАЗРЯДЕ He—Ne ГАЗОВОГО ЛАЗЕРА ($\lambda=6328 \text{ \AA}$)

М. Л. Кац, В. А. Седелников, В. В. Тучин

Известно, что величины времен жизни метастабильных уровней гелия и неона в разряде He—Ne газового лазера определяют оптимальные условия работы этого лазера. Эти величины зависят от многих факторов, таких как геометрические размеры разряда, давление смеси газов в разряде, величина разрядного тока, и, как следствие, с трудом поддаются расчету [1]. Поэтому их необходимо измерять в процессе работы лазера.

Существует возможность определения времен жизни метастабильных уровней He и Ne, исследуя выходные характеристики лазера при модуляции величины тока разряда этого лазера на различных частотах ω_m [2]. Модуляция тока разряда по закону $I=I_0+\delta I \exp J \omega_m t$, $\delta I \ll I_0$ приводит к соответствующему изменению концентрации электронов и плотности атомов на всех уровнях. Используя систему балансных уравнений, описывающих поведение He—Ne-лазера [1], нетрудно получить выражение для переменной составляющей модуля разности населенностей рабочих уровней лазера:

$$|\delta N| = \frac{N_{\text{He}} N_{\text{Ne}} k_{\text{пер}} k_1}{A^{**} A^*} \frac{[(A^* - A^{**}) \gamma_2 - A^* k_{\text{воз}}^* N_e]^2 + \omega_m^2 \gamma_2^2 (A^* - A^{**})^2}{(\omega_m^2 + \Gamma_1^2)(\omega_m^2 + \gamma_2^2)}, \quad (1)$$

где N_{He} — плотность атомов гелия на основном уровне; N_e — плотность электронов; N_{Ne} — плотность атомов неона на основном уровне; $k_{\text{пер}}$ — константа передачи возбуждения от атомов гелия к атомам неона; $\Gamma_1 = \gamma_1 + N_{\text{Ne}} k_{\text{пер}}$; γ_1 и γ_2 — средние скорости ухода метастабильных атомов He и Ne на стенки; A^{**} , A^* — скорости распада верхнего и нижнего лазерных уровней; k_1 , $k_{\text{воз}}^*$ — константы скоростей возбуждения атомов гелия и неона.

При выводе (1) предполагалось, что частота внешнего возмущения $\omega_m \ll A^{**}$, A^* , изменение плотности атомов на всех уровнях

значительно меньше среднего значения этой плотности и скорость возбуждения метастабильного уровня гелия $N_{\text{He}}k_1$ больше, чем скорость возбуждения метастабильных уровней неона $N_{\text{Ne}}k_{\text{воз}}^{(m)}$. При достаточном превышении усиления над потерями в одночастотном лазере, настроенном на центре линии излучения, глубина модуляции мощности излучения

$$m_p = \frac{\delta(E^2)}{E^2} = \frac{1}{\kappa - 1} \frac{\delta\kappa}{\kappa}, \quad (2)$$

где $\kappa = \frac{N}{N_T}$ — относительное возбуждение, характеризующее отношение инверсной населенности к ее пороговому значению [3].

При малых величинах тока разряда скорость распада метастабильных уровней неона обусловлена в основном уходом атомов на стенку, т. е. $\gamma_2 > N_e k_{\text{воз}}^*$. В этом случае выражение для глубины модуляции мощности излучения имеет наиболее простой вид:

$$m_p = (\kappa - 1)^{-1} \left(1 + \frac{\omega_M^2}{\Gamma_1^2} \right)^{-\frac{1}{2}} m_I, \quad (3)$$

где $m_I = \frac{\delta I}{I}$ — глубина модуляции тока разряда.

Для рассматриваемых модулирующих частот ω_M электронную плотность можно считать практически безынерционной относительно возмущений тока разряда.

Таким образом, при указанных условиях работы лазера изменение частоты модуляции ω_I , при которой глубина модуляции m_p уменьшается в $\sqrt{2}$ раз по сравнению со значением при $\omega_M = 0$, позволяет определить обратное время жизни метастабильного уровня $2'S_0$ гелия.

Изменение во времени плотности электронов и возбужденных атомов He и Ne приводит не только к изменению относительного возбуждения, но также изменяет показатель преломления n_0 , который в пределах рабочего перехода лазера не зависит от частоты излучения. Таким образом, излучение лазера будет частотномодулированным, причем величина амплитуды девиации частоты будет иметь составляющую как независимую от частотной расстройки моды относительно центральной частоты атомного перехода, так и зависящую от этой расстройки [4]. Вторая составляющая определяется дисперсией рабочего перехода лазера и обращается в нуль в центре линии излучения. А независимая от расстройки амплитуда девиации частоты определяется изменением плотности электронов и плотности атомов, находящихся на уровнях, которые связаны с сильнопоглощающими переходами, близкими по частоте с рабочим переходом. В частности, для лазера, работающего на длине волны $\lambda = 6238 \text{ \AA}$, такую роль играет поглощающий переход $1S_5 - 2P_4$ ($\lambda = 6402 \text{ \AA}$) [5].

Величина амплитуды девиации частоты в центре линии излучения определяется выражением

$$\delta\nu = \frac{e^2 I}{2\pi m_e \nu} \frac{\partial N_e}{\partial I} m_I - kN_{1S_5} \left(1 + \frac{\omega_M^2}{\gamma_e^2} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

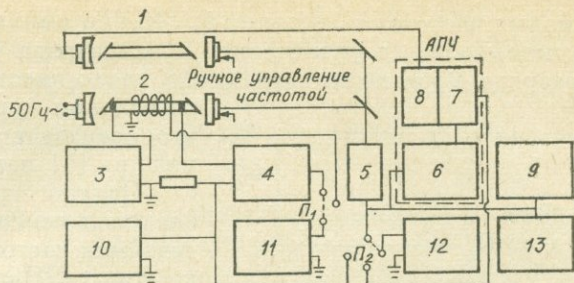


Рис. 1. Блок-схема установки.

1 — лазер-гетеродин; 2 — исследуемый лазер; 3 — блок питания лазера; 4 — модулятор, 5 — ФЭУ, 6—8 — система АПЧ (7 — частотный детектор); 9 — осциллограф С1—1; 10 — вольтметр ВК7—7; 11 — генератор ГЗ—4А; 12 — анализатор гармоник С5—2; 13 — анализатор спектра С4—8.

где e — заряд электрона, m_e — его масса, k — коэффициент, характеризующий связь показателя преломления n_0 с плотностью метастабильных атомов неона в состоянии $1S_5$.

В работе [5] показано, что на малых частотах модуляции второй член в (4) определяет амплитуду девиации частоты. Однако, благодаря большому времени жизни уровня $1S_5$ [6], существует возможность отдельно определять вклады изменения концентрации электронов и атомов в состоянии $1S_5$ в амплитуду девиации частоты, исследуя зависимость амплитуды девиации частоты от изменения частоты модуляции, а следовательно, определять скорость изменения концентрации электронов $\frac{\partial N_e}{\partial I}$ и обратное время жизни метастабильного уровня $1S_5$ неона в процессе работы лазера в соответствии с формулой (4).

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Основные элементы этой схемы: блоки модуляции и измерения глубины модуляции тока разряда (3, 4, 10, 11, 12); приемник амплитудно-модулированного сигнала (5, 12); приемник частотно-модулированного сигнала (5, 7, 12); система автоматической подстройки частоты двух лазеров (5, 6, 7, 8) [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

1. Наблюдалась зависимость глубины модуляции мощности излучения, предсказываемая формулой (3). Одна из кривых, снятая при $I=6$ мА и глубине модуляции тока разряда $m_I=0,06$, приведена на рис. 2 (штриховая линия). В соответствии с (3) эта зависимость позволяет определить $\frac{\Gamma_1}{2\pi} \simeq 80$ кГц.

2. Зависимость амплитуды девиации частоты излучения от частоты модуляции имела вид, изображенный на рис. 2 (сплошная

линия). При малых частотах модуляции $f_m = 15$ кГц амплитуда девиации частоты уменьшалась с увеличением тока разряда (при увеличении тока разряда происходит насыщение населенности на метастабильном уровне $1S_5$), что совпадает с полученной в [5] зависимостью.

Однако абсолютные значения измеренной нами девиации частоты несколько меньше. Например, для тока разряда $I = 6$ мА, $f_m = 15$ кГц $-\frac{\partial \nu}{\partial I} \approx 0,14$ кГц/мкА, а приведенное в работе [5] значение $\frac{\partial \nu}{\partial I} \approx 1$ кГц/мкА при том же токе разряда. Это отличие может быть связано как с иной конфигурацией разрядной трубки, так и с другой частотой модуляции f_m . К сожалению, в работе эти параметры не приведены.

3. Наблюдался резкий спад зависимости девиации частоты при увеличении частоты модуляции выше 15 кГц. Однако сохранялась прежняя зависимость от величины тока разряда. И только в районе 200 кГц эта зависимость имела вид, характерный для влияния переменной составляющей плазмы электронов (рис. 3). На основании результатов, приведенных на рис. 2 и 3, в соответствии с формулой (4) можно оценить величину обратного времени жизни метастабильного уровня неона $\frac{\gamma_2}{2\pi} \approx 15$ кГц и скорость изменения концентрации электронов $\frac{\partial N_e}{\partial I} = 4,5 \pm 1,7 \cdot 10^9$ см⁻³мА⁻¹.

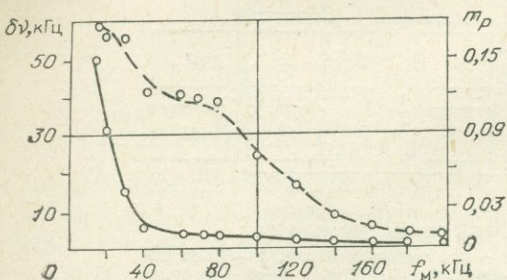


Рис. 2. Зависимость девиации частоты $\delta \nu$ (сплошная линия) и глубины модуляции мощности излучения m_p (штриховая линия) от изменения частоты модуляции ($I = 6$ мА, $m_I = 0,06$).

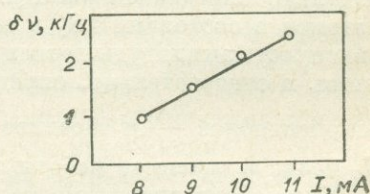


Рис. 3. Зависимость девиации частоты $\delta \nu$ от величины тока разряда $m_I = 0,5$; $f_m = 200$ кГц.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов. Газовые лазеры. М., Атомиздат, 1971.
2. U. Kubo, K. Kawabe, Y. Inuishi. Technol. Repts Osaka U., 16, 505 (1966).
3. У. Лэмб. Квантовая оптика и квантовая радиофизика. М., «Мир», 1966.
4. W. R. Bennett, S. F. Jacobs, J. T. La Tourrette, P. Rabinowitz. Appl. Phys. Lett., 5, № 3, 56 (1964).
5. R. Arrathoon. J. Appl. Phys., 40, № 7, 2875 (1969).
6. N. Suzuki. Japan. J. Appl. Phys., 3, 705 (1964).
7. В. А. Морозов, В. А. Седельников, В. В. Тучин. ПТЭ, № 5, 192 (1974).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ ДВОЙНОГО ПОЛОГО КАТОДА

Ю. Б. Атнашев, В. Н. Музгин, Ф. Ф. Гаврилов

В настоящей работе исследованы процессы поступления вещества пробы в зону разряда и возбуждения его спектра в двойном полом катоде (ПК) с разделенными зонами испарения и возбуждения [1].

Питание катодов испарителя и возбуждителя осуществляли от трех стабилизированных источников типа УИП-1 с независимой регулировкой разрядного тока. При использовании в качестве катода-возбудителя охлаждаемого ПК его питание обеспечивали от выпрямителя, собранного на тиратронах ТГ1—2,5/4, а импульсное питание катода-возбудителя производили от специального генератора, выполненного на импульсных тиратронах ТГИ1-400/3,5. Испарение пробы во всех случаях осуществляли с помощью горячего ПК. Спектр разряда регистрировали фотографически на спектрографе ИСП-22 и фотоэлектрически на квантометре ДФС-31. Объектом исследования служили искусственные и производственные пробы двуокиси циркония.

Исследования показали, что скорость поступления примесей из пробы зависит от ее навески, способа размещения пробы в катоде-испарителе, упругости паров определяемого элемента и режима разряда. Скорость испарения примесей увеличивается с ростом разрядного тока и уменьшением давления, так как при этом растет температура катода, а следовательно, и парциальное давление паров элементов-примесей (рис. 1, а). Существенное влияние на скорость испарения оказывает способ размещения пробы в катоде. При помещении порошкообразной пробы без уплотнения скорость испарения примесей растет пропорционально массе пробы, при этом время «выгорания» остается практически постоянным (см. рис. 1, б, кривые 1, 2). При уплотнении пробы наблюдается появление двух максимумов на кривых «выгорания» примесей, а время «выгорания» увеличивается пропорционально навеске пробы при некотором снижении скорости испарения (см. рис. 1, б, кривые 3, 4). Отмеченные факты можно объяснить различием температурного режима образцов в процессе испарения примесей. В случае неуплотненной пробы прогрев ее происходит достаточно быстро и равномерно рабочим газом, в то время как при уплотнении пробы наряду с быстрым повышением температуры поверхности пробы наблюдается замедленный нагрев ее глубинных слоев, лимитированный теплопроводностью образца и скоростью нагрева катода-испарителя.

Специальными экспериментами было установлено, что пары вещества пробы, поступающие из катода-испарителя, осаждаются на стенках катода-возбудителя. Поступление вещества со стенок катода-возбудителя происходит в горячем ПК в основном за счет термиче-

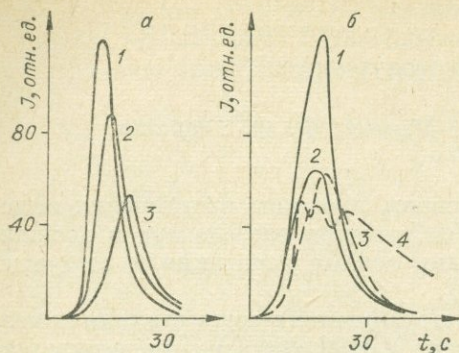


Рис. 1. Кривые «выгорания» по линии CdI 228,80 нм при различных режимах разряда.

а: 1 — $P=8$ торр, $I=120$ мА, 2 — $P=8$ торр, $I=100$ мА, 3 — $P=16$ торр, $I=100$ мА; б: 1, 2 — неуплотненная проба, 3, 4 — уплотненная проба, 2, 3 — навеска пробы 40 мг, 1, 4 — 80 мг.

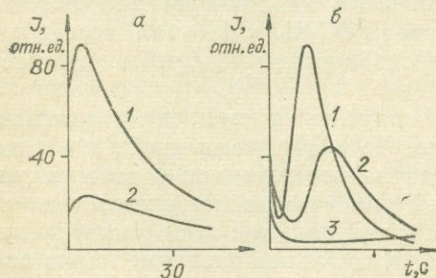


Рис. 2. Кривые «выгорания» по линии CdI 228,80 нм для охлаждаемого ПК (а) и импульсного (б)

а: $P=8$ торр; 1 — $I=1,0$ А, 2 — $I=0,5$ А. б: $P=8$ торр; 1 — $f=800$ Гц, 2 — $f=600$ Гц, 3 — $f=200$ Гц.

вышает 50 В), то энергия ионов меняется незначительно и не оказывает существенного влияния на характер зависимости скорости катодного распыления от разрядного тока [2, 3]. С уменьшением давления рабочего газа скорость катодного распыления возрастает вследствие уменьшения обратной диффузии распыляемых атомов и увеличения длины свободного пробега ионов.

При импульсном питании катода-возбудителя поступление вещества, нанесенного на его стенки, происходит как за счет катодного распыления, так и за счет термического испарения. При небольшой частоте следования импульсов тока (меньше 200 Гц) преобладает катодное распыление, а с ростом частоты увеличивается роль термического испарения (см. рис. 2, б). Следует отметить, что удельная скорость катодного распыления в случае импульсного питания

ского испарения, а в охлаждаемом ПК — за счет катодного распыления. Интенсивность спектральных линий конденсата примесей, осажденных на поверхности охлаждаемого ПК, убывает по экспоненциальному закону (рис. 2, а). Показатель этой экспоненты пропорционален удельной скорости катодного распыления примесей — величины, не зависящей от массы конденсата и определяемой режимом разряда в охлаждаемом ПК и природой распыляемого элемента. Для исследованных элементов удельная скорость катодного распыления растет в следующем порядке: Pb, Bi, Cd, Zn, Sb и составляет соответственно 0,017, 0,022, 0,038, 0,040, 0,051 с^{-1} при разрядном токе 1,0 А и давлении гелия 8 торр. Увеличение разрядного тока от 0,1 до 1,0 А вызывает линейный рост удельной скорости катодного распыления, что обусловлено увеличением количества ионов, бомбардирующих поверхность катода. Так как при этом изменение напряжения на электродах разрядной трубки невелико (не пре-

ПК выше, чем для разряда постоянного тока в охлаждаемом ПК. Это обусловлено более высоким значением напряжения разряда, а следовательно, и энергии ионов, бомбардирующих поверхность катода.

Величина разрядного тока через катод-возбудитель влияет как на условия возбуждения атомов, так и на время пребывания их в зоне разряда [4, 5]. С увеличением разрядного тока растет концентрация электронов и изменяется функция распределения их по энергии, а также возрастает температура газа и скорость диффузии атомов из зоны разряда. Эти два фактора противоположным образом влияют на интенсивность спектральных линий, поэтому для линий с различными потенциалами возбуждения зависимость интенсивности от разрядного тока в катод-возбудителе носит экстремальный или монотонно возрастающий характер (рис. 3).

Давление рабочего газа также влияет на условия возбуждения и на время пребывания атомов в зоне разряда. Максимальное значение интенсивности спектральных линий наблюдается при давлении гелия 6—12 торр при использовании в качестве катода-возбудителя горячего и охлаждаемого ПК. При импульсном питании катода интенсивность спектральных линий в меньшей степени зависит от давления и остается постоянной в интервале от 8 до 16 торр.

Выбор оптимальных условий поступления вещества пробы и возбуждения его спектра (для горячего ПК разрядный ток в катод-возбудителе — 200 мА, катод-испарителе — 140 мА, давление гелия — 8 торр) позволил достигнуть абсолютной чувствительности определения Pb, Bi, Zn, равной 10^{-10} г и Cd — 10^{-12} г.

Таким образом, применение двойного полого катода позволяет повысить чувствительность определения на порядок по сравнению с применением обычного горячего полого катода [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Музгин, Ю. Б. Атнашев, Ф. Ф. Гаврилов. Тезисы докладов XVII Всесоюзного съезда по спектроскопии. Атомный спектральный анализ. Минск, 1971.
2. Н. В. Плешивцев. Катодное распыление. М., Атомиздат, 1968.

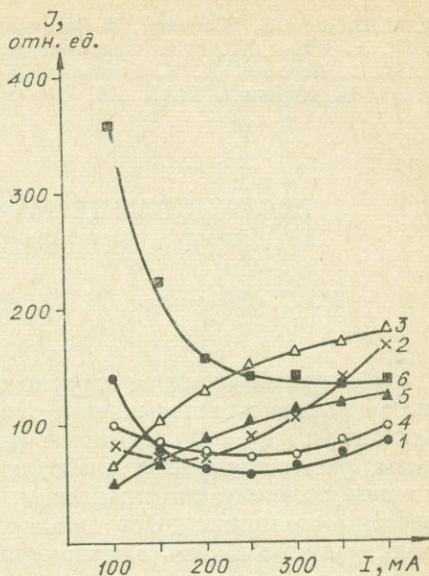


Рис. 3. Влияние силы разрядного тока в катод-возбудителе на интенсивность спектральных линий.

1 — CdI 298,06 нм; 2 — ZnI 328,23 нм; 3 — ZnII 202,55 нм; 4 — PbI 216,99 нм; 5 — HeI 318,77 нм; 6 — CdI 228,80 нм.

3. V. Orlinov, G. Mladenov, B. Goranchev. Int. J. Electron. 30, 233 (1971).
4. P. A. Büger, W. Fink. Spectrochim. acta, A 26, 1359 (1970).
5. И. А. Березин, И. Н. Стеньгач. ЖПС, 11, 399 (1969).
6. Ю. И. Корovin. ЖАХ, 16, 494 (1961).

ИССЛЕДОВАНИЕ КАМЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

К. С. Герасимов, Е. С. Костюкова, Я. Д. Райхбаум

Камерный электрод широко применяется в практике спектрального анализа для повышения чувствительности определения многих элементов. Но в большинстве работ, связанных с его использованием, рассматриваются и обсуждаются вопросы, относящиеся в основном к химическим процессам, протекающим в электроде. В то же время из принципа действия электрода следует, что не менее важную роль должны играть закономерности накопления паров в камере, их выхода из отверстия и переноса в разрядном промежутке. Физические процессы, протекающие при использовании камерного электрода, в настоящее время изучены сравнительно мало, и выбор наилучших условий анализа производится, как правило, эмпирическим путем.

Величина аналитического сигнала при спектральном анализе зависит от числа атомов элемента, прошедших через зону возбуждения за время регистрации. При малых концентрациях, когда реабсорбция не проявляется, интегральная интенсивность линий может быть выражена формулой [1]:

$$J = c(1 - \alpha)e^{-\frac{E}{kT}} \gamma \cdot \tau \cdot N, \quad [1]$$

где N — количество атомов элемента в анализируемой навеске.

Значительное увеличение N в 10—20 и более раз достигается с помощью камерного электрода, но, применяя такой электрод, нужно обеспечивать высокие значения коэффициента использования паров γ и среднего времени пребывания атомов в зоне возбуждения τ . Обе эти величины связаны со скоростью выхода паров из отверстия электрода v . Коэффициент использования γ представляет собой произведение

$$\gamma = \gamma_1 \cdot \gamma_2, \quad (2)$$

где γ_1 определяется полнотой переведения атомов в парообразную фазу и зависит от выбора химической реакции и соотношения реагентов, добавляемых к пробе в камере; γ_2 равен той доле образованных паров, которая поступает в зону возбуждения. По мере увеличения скорости v и повышения струйности течения паров атомы концентрируются у оси разряда и γ растет, приближаясь к единице [2, 3].

В то же время возрастание v сопровождается усилением выноса атомов из зоны и снижением τ .

Для исследования основных процессов в камерном электроде были использованы пробы, в состав которых входили мышьяк и сурьма. Электрод состоял из стального цилиндра (высота — 40 мм, внутренний диаметр — 16 мм) [4]. В крышке электрода расположено сопло, изготовленное из угольного стержня (диаметр 6 мм) (рис. 1). Электрод нагревался газовым пламенем, что давало ряд преимуществ перед электрическим нагревателем (быстрота разогрева, надежность). Температура пламени горелки регулировалась специальным винтом и давление газа в течение опытов поддерживалось постоянным с помощью манометра типа НМ-П1.

Для перевода атомов мышьяка и сурьмы в газовую фазу использовалось хлорирование. Пробы разводились в отношении 1 : 1 смесью, состоящей из 30% NH_4Cl , 10% чистой элементарной серы и 60% угольного порошка. В камеру помещалось 1,2 г полученной смеси. Дуга постоянного тока зажигалась между соплом и верхним угольным электродом, заточенным на конус. Спектры регистрировались при следующих условиях: спектрограф ИСП-30, трехлинзовая система освещения щели, ширина щели 0,01 мм, пластинки спектральные тип III, предварительный прогрев электрода 45 с, время экспозиции 3 мин 15 с.

При таких условиях (сила тока 10 А) были проведены измерения средней скорости выхода паров из отверстия камерного электрода. Скорость паров оценивалась по треку угольных частиц в потоке паров и определялась скоростной кино съемкой с частотой 1000—2000 кадров в секунду [5, 6]. Обработка результатов измерений показала, что между величиной скорости v и площадью отверстия s имеет место соотношение

$$v = a \log \frac{1}{s} - b, \quad (3)$$

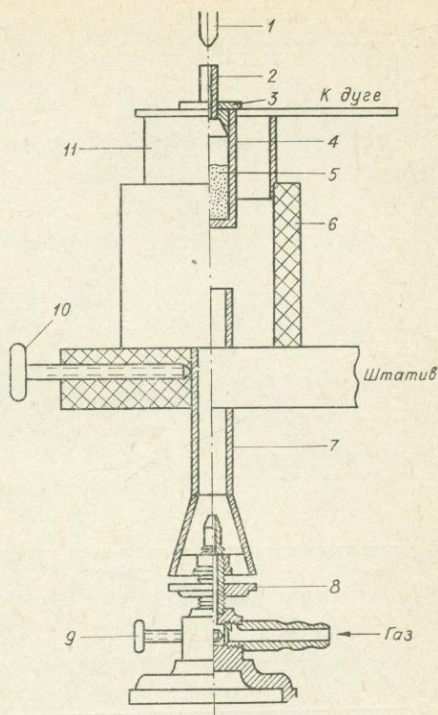


Рис. 1. Камерный электрод и нагреватель для определения As и Sb в горных породах.

1 — верхний электрод; 2 — полый угольный электрод; 3 — крышка металлического электрода; 4 — металлический электрод; 5 — проба; 6 — фарфоровая трубка; 7 — газовая горелка Теклю; 8, 9 — винты для регулировки подачи газа и воздуха; 10 — винт для закрепления газовой горелки; 11 — металлическое кольцо.

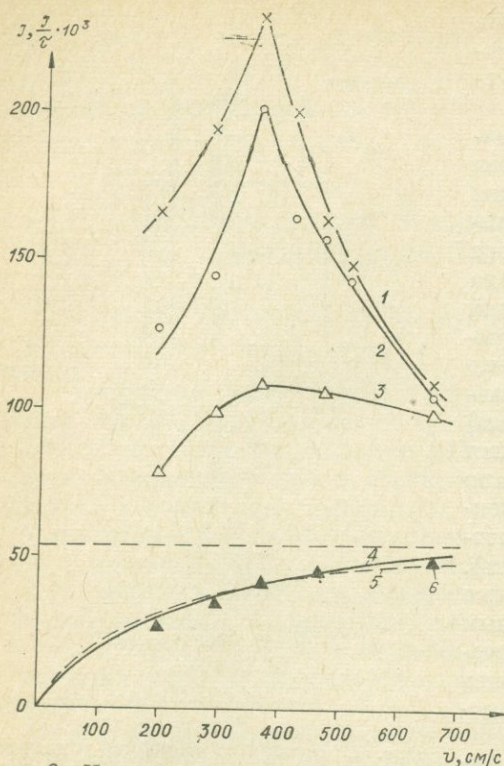


Рис. 2. Изменение интенсивности линий со скоростью паров.

1 — Sb 231,15 нм; 2 — As 228,81 нм; 3 — Hg 253,6 нм.
 Величины $\frac{J}{\tau}$, рассчитанные: 4 — по формуле (5);
 5 — по (6); 6 — экспериментальные точки.

что возрастание интенсивности связано с увеличением γ , а последующее ее уменьшение обусловлено снижением τ . Методом вращающихся зондов [7] нами были проведены измерения τ при различных скоростях выхода паров. Определялось τ для паров ртути. Измерения привели к эмпирической формуле

$$\tau = \tau_0 + \frac{0,54}{v}. \quad (4)$$

Считая условия возбуждения и концентрацию атомов одинаковыми, с учетом формул (1) и (4) можно оценить коэффициент использования γ из соотношения $\frac{I}{\tau}$ (см. рис. 2). Величина $\frac{I}{\tau}$ стремится к насыщению, соответствующему приближению γ к единице.

С другой стороны, коэффициент использования γ_2 можно приближенно рассчитать по известной формуле из работы Боуманса [2], где после небольшого преобразования для коэффициента ис-

где $a = 260$ см/с; $b = 100$ см/с.

Скорость измерялась во время наиболее интенсивного поступления паров, спустя 1 мин после включения дуги. Характер зависимости (3) был подтвержден также измерениями на модели, основанной на регистрации выхода паров йода из отверстия электрода [2, 5]. Формула (3) использовалась нами для расчетов скорости выхода паров при неизменных условиях регистрации, причем контролируемые изменения v производились путем изменения диаметра отверстия.

На рис. 2 представлена типичная зависимость интенсивности линии от скорости выхода паров. С увеличением скорости интенсивность линий As 228, 812 нм, Sb 231, 146 нм и Hg 253, 655 нм, проходя через максимум, убывает.

Можно было предполагать, исходя из (1),

пользования γ_2 получается выражение

$$\gamma_2 = 1 - \left[1 - \frac{(1 - F_1) UR^2}{Z + \sqrt{Z^2 + R^2}} \right] e^{U(Z - \sqrt{Z^2 + R^2})}. \quad (5)$$

Для практического расчета γ_2 можно аппроксимировать формулой

$$\gamma_2 = 1 - e^{-av}, \quad (6)$$

где v — скорость выхода паров из отверстия камерного электрода, a — постоянная.

Расчеты, проведенные по формулам (5) и (6), удовлетворительно совпадают (см. рис. 2), и поэтому для приближенного расчета γ_2 можно использовать соотношение (6).

Результаты наших исследований были использованы при оптимизации условий определения As и Sb в горных породах [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. M. J. Boumans. The Theory of spectrochemical excitation. London, Hilger and Watts, 1966.
2. P. W. Boumans. Proceeding of the Colloquium International VI, Spectrochim Acta VII. London, Pergamon Press, XI, 146 (1957).
3. Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова. ЖПС, 4, 190 (1966).
4. А. К. Русанов. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971.
5. W. Hagenah. Z. Physik, 128, 279 (1950).
6. Е. С. Костюкова. Канд. дисс. Иркутск, 1966.
7. Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. Оптика и спектроскопия, 9, 425 (1960).
8. Е. С. Костюкова, Я. Д. Райхбаум, К. С. Герасимов, А. К. Климова. Ежегодник — 1971 СибГЕОХИ. Иркутск, 1972.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЧ-ПЛАЗМАТРОНА КАК ВОЗМОЖНОГО ИСТОЧНИКА ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ Порошкообразных проб

А. Г. Крестьянинов, В. В. Пластинин, В. Г. Дроков,
Н. И. Цемко, В. М. Перминова, В. Н. Морозов,
Л. К. Попяковская, А. Д. Корецкая, Г. П. Грачева

СВЧ-плазматрон как источник возбуждения спектра применялся в основном при спектральном анализе жидких аэрозолей [1—6]. В практике спектрального анализа минерального сырья большой интерес представляет возможность анализа с помощью СВЧ-плазматронов твердых аэрозолей.

Нами построен и испытывается безэлектродный СВЧ-плазматрон для анализа порошкообразных проб. Расчет плазматрона про-

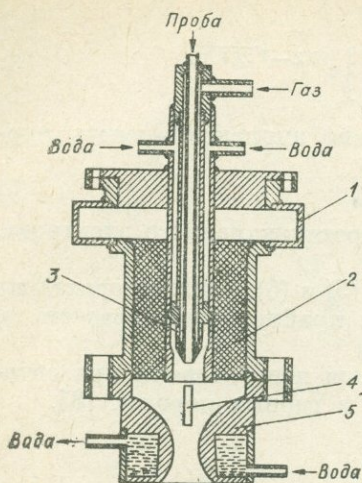


Схема СВЧ-плазматрона факельного типа.

веден по методу эквивалентных схем [7]. Плазматрон обеспечивает хорошее вхождение порошка в плазму и стабильность разряда при введении пробы. Схема устройства такого плазматрона приведена на рисунке.

Подвод СВЧ-мощности от магнетронного генератора (магнетрон М-571 с номинальной мощностью 2,5 кВт, работающий на частоте 2375 МГц) к плазматрону осуществляется с помощью прямоугольного волновода сечением 10×72 мм (1) и коаксиального перехода. Пространство между внутренним проводником подводящего коаксиала и внешним проводником заполнено диэлектриком (фторопласт) (2).

Плазмообразующая камера (5) представляет собой цилиндр с плавно меняющимся внутренним диаметром. Подача плазмообразующего газа (10—15 л/мин) осуществляется тангенциально к стенкам камеры через два отверстия (на рисунке не показано). Охлаждение камеры проводится проточной водой. Для вывода излучения вдоль оси плазматрона прорезаны два окна (4) длиной 15 мм и шириной 3—4 мм. Окна закрываются кварцевыми стеклами. Запыление окон частицами порошкообразной пробы предотвращается обдувом их небольшим расходом газа.

Представляет собой цилиндр с плавно меняющимся внутренним диаметром.

Подача пробы в виде аэрозоля, который готовится в специальном распылителе, производится через внутренний канал центрального проводника коаксиала, заканчивающегося вольфрамовым наконечником. Центральный проводник коаксиала при входе в плазмообразующую камеру заканчивается запредельным переходом, который обеспечивает затухание электромагнитной волны порядка 8 дБ. Запредельный переход препятствует соприкосновению плазменного шнура с наконечником трубки, подающей пробу. Внутри запредельного перехода создается также тангенциальный обдув газом питающей трубки через отверстия (3). Это предупреждает взаимодействие плазмы со стенками запредельного перехода.

Шнур плазмы проникает внутрь запредельного перехода на глубину порядка 4—5 мм. Охлаждение центрального проводника осуществляется проточной водой. Струя плазмы, генерируемая плазматроном, направлена вниз и входит в специальную вентиляционную воронку, охлаждаемую проточной водой.

Пока нами были проведены только первые предварительные исследования струи СВЧ-плазмы с целью оценить температуру газа, зависимость ее от скорости подачи пробы, состава основы и буферной смеси, электронное давление и чувствительность анализа на ряд элементов.

Температуру плазмы определяли, предположив локальное термодинамическое равновесие по относительным интенсивностям пар линий цинка: 307,2—307,6 и 307,6—328,2 нм. Для измерений была приготовлена проба на спектрально-чистом угольном порошке с концентрацией цинка 2%. Участок плазмы, вырезаемый окном плазматрона, проектировался на коллиматор спектрографа, при этом температура плазмы характеризуется некоторым средним, эффективным значением $T_{эф}$. Излучение регистрировалось на фотопластинке, тип СС, чувствительность 7 ед. ГОСТ.

Результаты измерений таким методом показали, что температура плазмы находится в интервале 5500—5700°K и не зависит от скорости подачи пробы в пределах 50—250 мг/мин. Это вызвано тем, что регистрируемая в данном случае среднеоптическая температура определяется максимальной температурой от крайних областей плазменного шнура, которая действительно слабо зависит от расхода пробы и является лишь приближенной оценкой средне-массовой температуры плазмы.

Добавление NaCl (10% по Na) в буферную смесь понижает температуру плазмы на 400—500°.

Были проведены также измерения температур при введении в плазму проб, приготовленных на различных основах (кварц, мрамор, полевой шпат), смешанных с угольным порошком в отношении 1:1. Для всех изученных основ температура оказалась примерно одинаковой в пределах ошибок измерений и близкой к температуре плазмы с чистым угольным порошком.

Электронная плотность определялась по отношению интенсивностей ионной и атомной линий магния 2795 (II) и 2852 (I) нм и составила для плазмы с чистым угольным порошком $1,5 \times 10^{14}$, повышаясь до $3,5 \times 10^{14}$ при добавлении в пробу NaCl.

Пределы обнаружения оценивались фотографическим путем для элементов Ta, Nb, Pb, Ni, Al, Mo, Ag, Cd, Mn. С этой целью были приготовлены пробы, содержащие эти элементы в интервале концентраций, начиная с «холостой» пробы ($C=0$) до 0,3%. Основой служили в одном случае кварц, в другом — полевой шпат, смешанные с угольным порошком в отношении 1:1 (для улучшения качества работы распылителя).

Для нахождения стандартной ошибки измерений снимали по 20 спектров «холостых» проб и по 7 спектров каждой аналитической пробы. Ошибка воспроизводимости, характеризуемая коэффициентом вариации, на уровне «холостой» пробы составила $\sim 5\%$. Граница обнаружения определялась нахождением величины минимально обнаружимого сигнала по критерию «гарантированной чистоты» Кайзера:

$$a_{ан \min} = a_{хол} + 2U_p \sigma_{хол},$$

где U_p было принято равным 2. Полученные результаты представлены в таблице. Чувствительность наших определений совпадает с чувствительностью определений тех же элементов в угольной дуге

в тех случаях, когда применяются одни и те же аналитические линии.

В заключение можно сказать, что даже первые поисковые опыты по применению СВЧ-плазматрона как источника возбуждения спектра при спектральном анализе порошкообразных проб показали его несомненные достоинства. По чувствительности определения ря-

Пределы обнаружения элементов, %

Элемент	Длина волн, нм	СВЧ-плазма		Угольная дуга (метод просыпки) [8]
		кварц+уголь	полевой шпат+уголь	
Mn	257,6	}0,0007	0,007	0,0001
	260,5			
	279,5			
Ni	305,0	}0,001	0,001	0,0005
	310,1			
	341,5			
Mo	313,2	0,001	0,001	0,0001
	317,0			
Nb	309,5	}0,002	0,007	0,001
	313,0			
	316,3			
Cd	326,1	0,002	0,006	0,001
Ta	263,5	0,03	0,3	0,01
	268,5			

да элементов он не уступает обычной дуге при введении материала методом просыпки, но значительно превосходит ее по стабильности работы и воспроизводимости определений.

СВЧ-плазматрон можно считать весьма перспективным источником возбуждения спектра при анализах порошкообразных материалов. Для внедрения его в аналитическую практику необходимо ускорить проведение работ по конструированию и всестороннему испытанию СВЧ-плазматронов в спектральных лабораториях на самых разнообразных объектах анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Mavrodineanu, R. C. Hughes. Spectrochim. Acta, 19, 1309 (1963).
2. M. Yamamoto, S. Murayama. Spectrochim. Acta, A23, 773 (1967).
3. H. Goto, K. Hirokawa, M. Suzuki. Z. anal. Chem., 225, 121 (1967).
4. S. Murayama. Spectrochim., Acta. B25, 191 (1970).
5. Л. Г. Бачурина, И. И. Девяткин, В. М. Перминова, Н. И. Цемко. Труды IV Всесоюзной конференции по физике и генераторам низкотемпературной плазмы. Алма-Ата, 1970, с. 648.
6. Л. Г. Бачурина, И. И. Девяткин, А. Г. Крестьянинов, В. М. Перминова, Н. И. Цемко, Л. К. Чупринна. Тезисы докладов XVII Всесоюзного съезда по спектроскопии. Атомный спектральный анализ. Минск, 1971, с. 13.
7. Л. М. Балтин, В. М. Батенин, И. И. Девяткин, В. П. Кирюшин, Н. И. Цемко. Электроника СВЧ, 1, 26 (1972).
8. А. К. Русанов. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ НА ИХ ГРАДУИРОВОЧНЫЕ ГРАФИКИ

В. Р. Огнёв, Э. Я. Огнёва, Г. М. Заирова

Влияние скорости испарения на положение и наклон градуировочного графика при анализе порошковых проб методом полного испарения было обнаружено Райхбаумом и Черненко [1, 2]. В последнее время было установлено, что при изменении скорости испарения за счет начальной концентрации или геометрии электрода происходит перераспределение потока атомов по различным путям массопередачи в канале электрода, в частности меняется доля атомов примеси, уходящая из канала через его дно и стенки [3]. В связи с этим мы попытались связать наклон градуировочного графика со скоростью испарения элементов-примесей, рассмотрев хотя бы в общем виде условия переноса атомов в канале электрода.

Основным видом переноса паров к отверстию электрода и к его стенкам следует считать диффузию, если исключить взрывообразное испарение. Поэтому в качестве математической модели переноса можно использовать уравнение диффузии

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \tilde{\rho}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{\rho}}{\partial z^2} \right) + \frac{W(t)}{\delta_0}, \quad (1)$$

где $\tilde{\rho}$ — плотность паров, отнесенная к начальной концентрации элемента δ_0 ; D — коэффициент диффузии; $W(t)$ — мощность источника паров или локальная скорость испарения.

При записи граничных условий имеет смысл разделить поверхность, ограничивающую канал электрода, на две. Для открытой поверхности S_1 в качестве граничного условия можно принять пропорциональность между плотностью потока паров через эту поверхность и плотностью паров на поверхности:

$$-D \left. \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} \right|_{S_1} = \beta_1 \tilde{\rho}_{S_1}, \quad (2)$$

где β_1 — коэффициент массообмена, который зависит от конвективного потока и электрического поля в непосредственной близости от поверхности пробы. Плотностью паров в плазме можно пренебречь. Во втором граничном условии следует учесть сорбирующую способность стенок канала электрода. Поскольку сорбция происходит практически мгновенно, то плотность потока атомов через поверхность S_2 можно приравнять скорости накопления атомов в стенках электрода

$$-D \left. \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial r} \right|_{S_2} = \frac{\partial \tilde{a}}{\partial t}, \quad (3)$$

где \tilde{a} — концентрация сорбата, отнесенная так же, как и ρ , к начальной концентрации δ_0 .

Полученная система уравнения может быть дополнена кинетическим уравнением сорбции

$$\frac{\partial \tilde{a}}{\partial t} = \beta_2 (\tilde{\rho}_{S_2} - \tilde{\gamma} \tilde{a}), \quad (4)$$

где β_2 — коэффициент массообмена, $\tilde{\gamma} \tilde{a}$ — плотность паров, находящихся в равновесии с сорбированным количеством пара.

Этих уравнений достаточно для того, чтобы определить функцию распределения паров в канале электрода, а следовательно, и соотношение между потоками через отверстие канала электрода и через его стенки, которые можно найти, дифференцируя по r и z функцию

$$\tilde{\rho} = F\left(r, z, t, D, \beta_1, \beta_2, \frac{W(t)}{\delta_0}\right). \quad (5)$$

Уже из такой общей записи функции распределения можно выяснить условия, при которых скорость испарения будет влиять на распределение потока по различным путям массопередачи. В самом деле, если считать, что скорость испарения в каждый момент времени пропорциональна концентрации элемента в конденсированной фазе, т. е.

$$W(t) = -\frac{d\delta}{dt} = k\delta, \quad (6)$$

то легко показать, что при изменении начальной концентрации поля концентрации и соответствующие потоки остаются подобными. В этом случае

$$\delta = \delta_0 e^{-kt}, \quad \frac{W(t)}{\delta_0} = k e^{-kt}. \quad (7)$$

Следовательно,

$$\tilde{\rho} = F(r, z, t, D, \beta_1, \beta_2, k). \quad (8)$$

Это утверждение остается справедливым и в том случае, когда параметры переноса D , β_1 , β_2 и константа скорости испарения являются функциями координат и времени.

Однако многочисленные примеры исследования кинетики гетерогенных систем (к ним следует отнести и смесь пробы с угольным порошком) показывают, что переход конденсированной фазы в газобразную сопровождается сложными химическими процессами, в том числе и каталитическими, и в общем случае с достаточной степенью точности может быть описан нелинейным уравнением [3]

$$-\frac{d\delta}{dt} = k\delta^n, \quad (9)$$

где n рассматривается как эффективный порядок реакции; n чаще всего выражается дробным числом, которое может отличаться от единицы как в ту, так и в другую сторону. Из (5) следует, что при этом функция распределения зависит от начальной концентрации элемента.

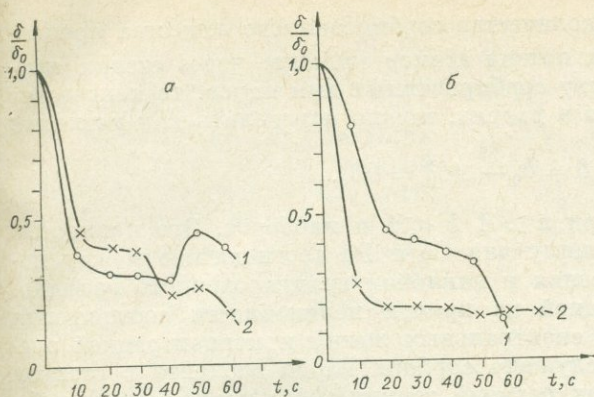


Рис. 1. Кривые испарения Co (а) и Ba (б).
1 — 0,01%; 2 — 0,1%.

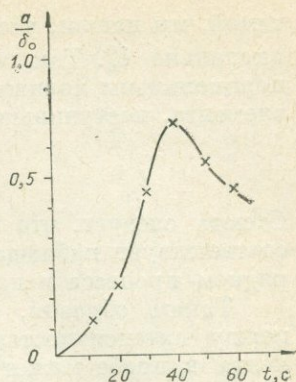


Рис. 2. Кривая накопления Co в стенках электрода ($\delta_0=0,01\%$).

Чтобы показать, что порядок реакции термического разложения пробы действительно связан с перераспределением атомов по различным каналам массопередачи, а следовательно, и с наклоном градуировочного графика, мы исследовали кривые испарения Co и Ba из смеси угольного порошка с 10% NaCl. Кривые испарения (рис. 1) получены в результате анализа извлеченной из канала электрода пробы после 10, 20, 30 с и т. д. горения дуги. Для того, чтобы уменьшить влияние случайных факторов и иметь достаточное для анализа количество материала, каждый опыт повторялся 10 раз.

Из рис. 1 видно, что для кобальта процесс испарения затягивается с увеличением его концентрации в пробе. Это характерно для реакций, порядок которых < 1 . Наклон градуировочного графика, полученного в тех же условиях, равен 1,18. Для бария процесс испарения сильнее затянут для меньших концентраций, что соответствует $n > 1$. Наклон градуировочного графика — 0,67.

Для этих элементов сорбирующая способность стенок электрода очень высока и связана, по-видимому, с образованием карбидов. На рис. 2 приводится кривая накопления кобальта в стенках электрода. Сорбция заканчивается приблизительно через 40 с после начала горения дуги. К этому моменту в пробе, содержащей 0,01% Co, остается 20—30% от начальной концентрации (см. рис. 1). В стенках накапливается к этому времени 60—80% от той же величины. Таким образом, основная доля паров кобальта уходит из электрода, предварительно сорбируясь в его стенках. Сорбция достигает максимума для любой начальной концентрации приблизительно в одно и то же время, после чего характер испарения резко изменяется. Поэтому при расчете количества сорбированного стенками вещества предел интегрирования по времени можно принять одинаковым для всех δ_0 . Моделируя процесс испарения с помощью уравнения (9), считая диффузию квазистационарным процессом, а сорбцию необра-

тимой, мы нашли, что количество сорбированного вещества пропорционально δ_0^n . Так как потери атомов элемента через стенки пропорциональны количеству сорбированных ими паров, то количество элемента, поступившего в разряд, можно определить как разность:

$$\delta = \delta_0 - A\delta_0^n = B\delta_0^b. \quad (10)$$

Отсюда следует, что при $n > 1$ $b < 1$ и наоборот. Это полностью соответствует наблюдаемому для Со и Ва соотношению между порядком процесса испарения и наклоном градуировочного графика.

Таким образом, одной из причин нелинейности соотношения между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элемента в пробе может служить сорбция паров элемента в стенках электрода, если порядок реакции термического разложения пробы отличается от единицы, т. е. скорость испарения или, точнее, кинетика испарения является косвенной причиной перераспределения потока атомов по различным путям массопередачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова, А. И. Черненко, В. Д. Малых. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Т. 2. Львов, 1958.
2. А. И. Черненко. Канд. дисс. Иркутск, 1960.
3. Ya. D. Raikhbaum, E. Ya. Ogneva, V. R. Ognev. Col. Spectr. Inter. XVI. 1. 389 (1971).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В ДУГЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Э. Я. Огнёва, В. Р. Огнёв, М. В. Пажитных

Изменчивость параметров градуировочных графиков при определении элементов-примесей в значительной мере снижает эффективность аналитического контроля химического состава горных пород. Поэтому развитие теории градуировочных графиков и выявление причин, вызывающих их изменения, являются в настоящее время одной из наиболее актуальных задач в спектральном анализе.

Нами изучалась зависимость наклона градуировочного графика от различных параметров аналитической линии — параметра поглощения, вероятности перехода, энергии ионизации атома, энергии верхнего и нижнего уровней [1].

При этом для дуги постоянного тока, стабилизированной парами натрия, горящей между угольными электродами, из которых нижний — анод — имеет канал размером $3,5 \times 4$ мм и полностью набит пробой, была обнаружена отрицательная корреляция между

угловым коэффициентом (b) в уравнении Ломакина — Шейбе и энергией возбуждения аналитической линии. Так как эта зависимость в условиях угольной дуги, объем которой в 4 раза превышает объем натровой дуги [2], не проявляется, был сделан вывод, что наклон градуировочного графика связан с объемом излучающей плазмы.

Наблюдаемые эффекты мы попытались объяснить тем, что при изменении концентрации примеси в пробе меняется топография ее атомов, а следовательно, и поле излучения света в плазме дуги постоянного тока.

Радиальные распределения плотности интенсивности находились с помощью преобразования Абеля, при этом использовались коэффициенты, предложенные Л. Т. Ларькиной [3]. Температура рассчитывалась по линиям цинка 3282,33 и 3075,90 Å. Ионизация атомов примеси не учитывалась, так как по расчетам степень их ионизации не превышала 1%. В качестве основы для приготовления стандартов использовалась смесь угольного порошка с хлористым натрием в отношении 10 : 1. Регистрация спектров начиналась через 7 с после зажигания дуги. Время экспозиции менялось от 1—3 с до времени полного испарения пробы. Усреднение производилось по 8—10 параллельным измерениям.

Было установлено, что функция распределения интенсивности линии в центральном сечении 5-миллиметровой дуги становится более равномерной с увеличением концентрации примеси, в частности цинка и кадмия, в пробе (рис. 1). Можно показать, что это происходит в результате деформации поля концентрации атомов.

Действительно, нормированную к максимуму на кривой распределения интенсивность можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит от распределения атомов по сечению дуги, другая — от параметров разряда:

$$\frac{I(r_j)}{I(0)} = \frac{n(r_j)}{n(0)} \cdot \frac{Z(0)}{Z(r_j)} \cdot e^{-\frac{E}{k} \left[\frac{1}{T(r_j)} - \frac{1}{T(0)} \right]}. \quad (1)$$

В рассматриваемых нами условиях можно с достаточным основанием считать, что параметры разряда, в том числе и температура, не зависят от концентрации примеси [4]. Отсюда следует, что изменения в распределении излучения происходят только за счет из-

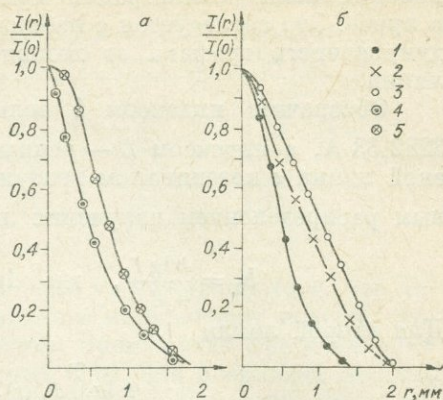


Рис. 1. Радиальное распределение интенсивности линии Zn 3282,33 Å (а) и Cd 3261,06 Å (б) в центральном сечении 5-миллиметровой натровой дуги.

Примеси в пробе: 1 — 0,001%; 2 — 0,003%; 3 — 0,01%; 4 — 0,03%; 5 — 0,1%.

менений поля концентрации при увеличении содержания примеси в пробе. Это согласуется с наблюдаемой зависимостью наклона градуировочного графика от потенциала возбуждения аналитической линии.

Обозначим индексом 1 величины, относящиеся к линии Zn 3282,33 Å, а индексом 2 — величины, относящиеся к гипотетической линии с потенциалом возбуждения 4 эВ. Пользуясь измеренным распределением излучения линии Zn 3282,33 Å, найдем

$$b_1 = \frac{\Delta \lg I_1}{\Delta \lg C}, \quad \text{где} \quad \lg I_1 = 2\pi \int_0^{\infty} I_1(r) r dr. \quad (2)$$

Для второй линии

$$b_2 = \frac{\Delta \lg \int_0^{\infty} I_1(r) \cdot z_1/z_2 \cdot e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}} r dr}{\Delta \lg C}. \quad (3)$$

Производя соответствующие расчеты, мы получили $b_1=0,89$ и $b_2=1,02$. Сравнение этого результата с наклоном градуировочных графиков, полученных обычным способом в тех же условиях ($b_1=0,72$ и $b_2=0,98$), подтверждает высказанное выше предположение о связи углового коэффициента в уравнении Ломакина — Шейбе с изменением топографии атомов в дуговом столбе.

Чтобы получить более полное представление о пространственном распределении атомов примеси, мы измерили радиальное распределение интенсивности линии Zn 3282,33 Å в пяти поперечных сечениях 10-миллиметровой дуги ($z=0,33; 1,0; 2,0; 3,0$ и $5,0$ мм) при двух концентрациях цинка в пробе: 0,03 и 0,1%. Измерения интенсивности в более удаленных сечениях дуги провести не удалось, так как уже при $z=5,0$ мм значение интенсивности падает по сравнению с максимальной в 100 раз. Результаты расчета полей концентрации, приведенные на рис. 2, показывают, что в рассматриваемых условиях при увеличении концентрации элемента в пробе поля концентрации в пределах зоны излучения становятся более однородными, т. е. скорость изменения интенсивности в различных точках дугового разряда зависит от концентрации элемента в пробе. Если скорость роста интенсивности в данной точке дугового столба характеризовать величиной, аналогичной наклону градуировочного графика $b = \Delta \lg T(r, z) / \Delta \lg C$, то, как это следует из таблицы, b увеличивается при удалении от электрода с пробой во всех направлениях и на больших расстояниях существенно больше единицы.

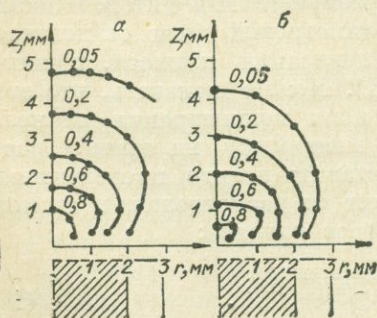


Рис. 2. Поле концентрации атомов цинка в разрядном промежутке 10-миллиметровой дуги постоянного тока.

r , мм	z , мм				
	0,33	1,0	2,0	3,0	5,0
0,0	0,42	0,30	0,61	0,64	1,35
0,5	0,30	0,30	0,63	0,69	1,54
1,0	0,23	0,30	0,68	0,77	1,35
1,5	0,47	0,45	0,71	0,77	1,42
2,0	0,66	0,73	0,7	1,15	1,72

Таблица показывает справедливость утверждения того, что наклон градуировочного графика связан с нарушением подобия полей концентрации атомов в разрядном промежутке при изменении содержания примеси в пробе. Кроме того, она позволяет сделать практический вывод: выбор зоны излучения с помощью промежуточной диафрагмы при фотографировании спектров может оказать существенное влияние на наклон градуировочного графика.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Огнев, Э. Я. Огнева. Материалы Третьего республиканского совещания по спектроскопии. Якутск, 1972.
2. А. И. Кузнецова, Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. ЖПС, 10, 393 (1969).
3. Л. Т. Ларькина. В кн.: Применение плазматрона в спектроскопии. Фрунзе, «Илим», 1970, с. 17.
4. P. W. J. M. Boumans. Theory of spectrochemical excitation. Pergamon Press, 1966.

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО СТОЛБА ГЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Н. Я. Шапарев

1. Поперечное распределение возбужденных атомов при наличии радиального катафореза. Исследованию катафореза в бинарных смесях посвящена работа [1], в которой показано, что поперечное распределение (плоская геометрия) концентрации нормальных атомов примеси $n_0(y)$ имеет вид

$$n_0(y) = \frac{P_0}{kT_g} - \frac{T_e}{T_g} n_e(y),$$

где P_0 — суммарное давление примеси, k — постоянная Больцмана; T_e , T_g — температура электронов и газа; $n_e(y)$ — концентрация электронов, которую можно выразить через эллиптические функции Якоби [1] или приближенно представить в виде

$$n_e(y) = n_e(0)(e^2 - y^2).$$

Поперечное распределение возбужденных атомов $n^*(y)$ в диффузионном приближении следует найти из уравнения

$$\frac{d^2 n^*(y)}{dy^2} + \frac{S n_e(y) n_0(y)}{D} = 0,$$

где D — коэффициент диффузии возбужденного атома; S — коэффициент возбуждения. С учетом условий симметрии задачи и граничных условий для возбужденных атомов [2] решения следующие.

а. Резонансные атомы:

$$n^*(y) = -\frac{S A n_e(0) l^2}{2D} y^2 + \frac{A S n_e(0)}{12D} y^4 + \frac{B S n_e(0) l^4}{2D} y^2 - \\ - \frac{B S n_e(0) l^2}{6D} y^4 + \frac{B S n_e(0)}{30D} y^6 + C;$$

$$C = K \left[\frac{2}{3} \frac{A S n_e(0)}{D} l^3 - \frac{8}{15} \frac{B S n_e(0)}{D} l^5 \right] - \frac{11}{30} \frac{B S n_e(0)}{D} l^6 + \frac{5}{12} \frac{A S n_e(0)}{D} l^4;$$

$$A = \frac{P_0}{K T_g}; \quad B = \frac{T_e n_e(0)}{T_g}$$

($2l$ — поперечные размеры системы).

б. Метастабильные атомы:

$$n^m(y) = -\frac{S n_e(0) A l^2}{2D} y^2 + \frac{A S n_e(0)}{12D} y^4 + \frac{B S n_e(0)}{2D} y^2 - \frac{B S n_e(0)}{6D} y^4 + \\ + \frac{B S n_e(0)}{30D} y^6 + C';$$

$$C' = \frac{S n_e(0)}{D} \left(\frac{5}{12} A - \frac{11}{30} B \right).$$

2. Влияние граничных условий на температуру электронов (T_e) и напряженность аксиального электрического поля (E). В [3] было показано, что правильный учет граничных условий для концентрации электронов приводит к уменьшению T_e по сравнению с нулевыми граничными условиями Шоттки. Следует учесть, что снижение T_e должно привести к снижению E .

Оценки показывают, что в области ($1 \div 3$) эВ скорость неупругих потерь превышает скорость упругих потерь (α) энергии электроном при разряде в парах ртути ($P < 10^{-1}$ мм рт. ст.).

Напряженность аксиального электрического поля (E) определяется тогда из следующего выражения:

$$e v E = \alpha,$$

где e — заряд электрона; v — скорость дрейфа электрона, определяемая упругими столкновениями.

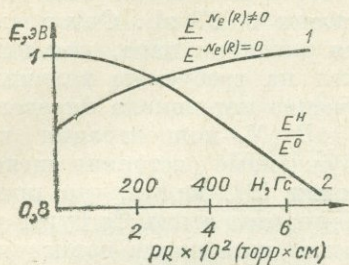


Рис. 1

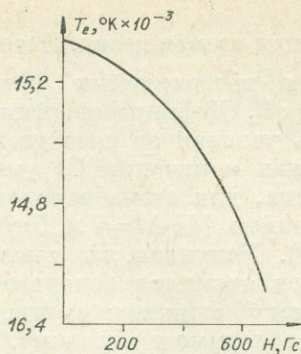


Рис. 2

На рис. 1 (кривая 1) представлена E при учете граничных условий.

Следует также отметить, что аксиальное магнитное поле (H), уменьшая коэффициент амбиполярной диффузии, должно привести к снижению граничного значения концентрации электронов при малых давлениях, что соответственно должно уменьшить T_e и E . На рис. 2. приведена зависимость T_e от напряженности магнитного поля. Рис. 1 (кривая 2) дает представление об уменьшении E с увеличением H . Расчет проведен для разряда цилиндрической конфигурации в парах ртути ($P=10^{-2}$ мм рт. ст., $R=1$ см).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Пекар. Канд. дисс. Тула, 1969.
2. M. A. Gayless. British Journal of Applied Physics., 14, № 12 (1963).
3. Н. Я. Шапарев. Труды IV Всесоюзной конференции по физике и генераторам низкотемпературной плазмы. Алма-Ата, 1970.

ОБ ОДНОЙ ИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ФОТОИОНИЗАЦИИ ПАРОВ Cs

Н. Я. Шапарев

При наложении сильного электромагнитного поля на газ (пар) последний ионизируется. Одним из характерных путей ионизации является многофотонный процесс [1]. Данный процесс возможен при наличии больших напряженностей электромагнитного поля. В экспериментах, проведенных в этом плане, всегда выполнялось условие $E \ll I$, где E — энергия фотона, а I — потенциал ионизации атома.

В связи с получением генерации излучения с длиной волны 3250 Å [2], по-видимому, появляется возможность однофотонной

ионизации атомов цезия. Потенциал ионизации Cs равен 3,877 эВ [3]. Энергия генерируемых фотонов, соответствующая 3250 Å, равна 3,81 эВ. Дефицит энергии составляет 0,067 эВ. Однако можно создать условия за счет увеличения давления пара, при которых потенциал ионизации Cs уменьшится на требуемую величину. В частности, для атома водорода снижение потенциала определяется выражением [4] $\Delta I = 7 \times 10^{-8} N^{1/3}$ эВ (N — концентрация частиц в 1 см^3). Учитывая, что высоковозбужденные состояния щелочных металлов являются водородоподобными [3], видим, что при $N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ снижение потенциала ионизации атома Cs будет достигать необходимого значения. (Снижение потенциала ионизации может быть вызвано другим газом.)

Пороговое сечение фотоионизации Cs $\sigma = 0,6 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ [4]. Излучение будет поглощаться на расстоянии l , при котором выполняется соотношение $N\sigma l \sim 1$. Отсюда получаем $l \simeq 2 \text{ см}$.

Мощность излучения на 3250 Å около 10 мВт [5]. Фотоионизационный объем $sl \sim 10^{-1} \text{ см}^3$ (s — поперечник луча). Преобладающим процессом гибели заряженных частиц, в данных условиях, является диссоциативная рекомбинация. Коэффициент диссоциативной рекомбинации для Cs $\alpha \sim 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ [6] при $P = 0,8 \text{ мм рт. ст.}$ и возрастает пропорционально P^2 [7]. Концентрация электронов будет определяться выражением $N_e = \sqrt{\frac{N\sigma Q}{\alpha}}$ (Q — поток квантов). При вышеперечисленных условиях число образованных электронов $\sim 10^9$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Райзер. УФН, 87, в. 1, 1965.
2. W. T. Silfvast. Appl. Phys. Let., 15, № 1, 23, 1969.
3. С. Э. Фриш. Оптические спектры атомов. М., ГИФМЛ, 1963.
4. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966.
5. Jon D. Tompkins. Laser Focus, 5, № 15, 32 (1969).
6. В. Б. Бродский, А. Т. Ворончев, С. Е. Загик, В. А. Лютомский, М. А. Татарinov, А. М. Хатуцкий. ЖТФ, XL, 1931 (1970).
7. L. V. Loeb. Basic processes of gaseous electrons. Los Angeles, Univ. of Calif. press, 1960.

РАДИАЛЬНЫЙ КАТАФОРЕЗ В ТРОЙНЫХ СМЕСЯХ

И. В. Краснов, Н. Я. Шапарев

Заметное проявление эффекта катафореза — одна из характерных особенностей положительного столба тлеющего разряда в присутствии примесей. Этот вопрос обстоятельно изучался в [1] для бинарных смесей. Между тем разряд в тройных смесях находит все бо-

лее широкое распространение, поэтому важно иметь представление о характере радиального разделения в таких системах.

Будем считать, что к основному газу с низкой степенью ионизации добавлены две легкоионизируемые примеси. При использовании диффузионного приближения потоки электронов и ионов запишутся в виде

$$J_e = -D_e \nabla n_e - \mu_e E n_e; \quad (1)$$

$$J_j = -D_j \nabla n_j^+ + \mu_j E n_j^+, \quad (2)$$

где E — напряженность электрического поля в столбе; n_j^+ , n_e — концентрация ионов сорта j и электронов соответственно. Используя условие квазинейтральности, легко получить следующее соотношение

$$\frac{J_e}{\mu_e} + \sum_{j=1}^N \frac{J_j}{\mu_j} = -\frac{D_e}{\mu_e} \nabla n_e + \sum_{j=1}^N \left(-\frac{D_j}{\mu_j} \right) \nabla n_j^+. \quad (3)$$

Заметим здесь, что при наших условиях $D_j^+ \approx D_j$ [1]. Частицы удовлетворяют следующим уравнениям непрерывности:

$$\operatorname{div} J_j = v_j n_j n_e; \quad (4)$$

$$\operatorname{div} J_e = \sum_{j=1}^N \operatorname{div} J_j; \quad (5)$$

$$\operatorname{div} J_j = \nabla (D_j \nabla n_j) = v_j n_j n_e, \quad (6)$$

где v_j — коэффициент ионизации нейтралов сорта j ; n_j — концентрация атомов. Из (3), (5), (6), считая, что μ , D не зависят от координат и температура атомов всех сортов одинакова и равна T , получаем следующее соотношение:

$$\nabla^2 \left[\frac{T + T_e}{T} n_e + \sum_{j=1}^N \left(1 + \frac{\mu_j}{\mu_e} \right) n_j \right] = 0, \quad (7)$$

или в другой форме для $N=2$:

$$\frac{T + T_e}{T} \nabla^2 n_e = - \left(1 + \frac{\mu_1}{\mu_e} \right) \frac{v_1}{D_1} n_1 n_e - \left(1 + \frac{\mu_2}{\mu_e} \right) \frac{v_2}{D_2} n_2 n_e. \quad (8)$$

Никакими преобразованиями нельзя добиться, чтобы в правой части (8) стояло число ионов, генерируемых в единицу времени, т. е. $v_1 n_1 n_e + v_2 n_2 n_e$, поэтому коэффициент при $\nabla^2 n_e$, вообще говоря, уже нельзя истолковывать как коэффициент диффузии. Будем рассматривать поперечное разделение в продольно-однородном столбе с плоской геометрией. Если столб имеет плоскую или цилиндрическую геометрию, получаем из (7), считая $\frac{\mu_j}{\mu_e} \ll 1$, следующее равенство:

$$n_e + \beta (n_1 + n_2) = \text{Const} = q, \quad (9)$$

где $\beta = \frac{T}{T_e + T}$.

Таким образом, (9) и (6) представляют собой математически замкнутую систему уравнений для определения n_j , n_e . Тривиально можно показать, что $\frac{d^2 n_j}{dx^2} \geq 0$, $\frac{dn_j}{dx} \geq 0$. Это означает, что соответствующие кривые монотонно возрастают и выпуклы вниз. Другими словами, наличие двух примесей не вносит никаких неожиданностей в характер распределения по сравнению со случаем одной примеси.

Из (6) видно, что $\frac{n_1(x)}{n_1(0)}$ и $\frac{n_2(x)}{n_2(0)}$ будут идентичны, когда $\frac{v_1}{D_1} = v_1' \approx v_2' = \frac{v_2}{D_2}$. Тогда $n_2(x) \approx \frac{n_2(0)}{n_1(0)} n_1(x)$ и решение системы (6), (9) легко выразить через эллиптический синус Якоби, как и для случая одной примеси.

Более интересна ситуация, когда $v_1 n_1 \sim v_2 n_2$ в некоторой области изменения переменных, но $v_1 \gg v_2$. Этот случай исследовался с помощью ЭВЦМ. Концентрация частиц в центре плазменного строя задавалась

$$n_{10} = n_1(0) = 10^{14} \text{ см}^{-3}, n_{20} = n_2(0) = 10^{15} \text{ см}^{-3}, n_{e0} = n_e(0) = 10^{13} \text{ см}^{-3}. \quad (10)$$

Коэффициенты v_j' брали в следующем виде:

$$v_1' = 4,7 \cdot 10^{-1} \left(\frac{9}{T_e} + 2 \right) \exp \left(-\frac{9}{T_e} \right) \text{ см}; \quad v_2' = 0,1 v_1'$$

Следует отметить, что $v_1 n_1(0) = v_2 n_2(0)$. В процессе вычислений задавался спектр наиболее вероятных значений T_e . Методом Рунге-Кутты для каждого значения T_e находилось решение дифференциальных уравнений (6) на отрезке 1 см при начальных условиях $\left. \frac{dn_j}{dx} \right|_{x=0} = \frac{dn_e}{dx} \Big|_{x=0} = 0$, $n_j(0) = n_{j0}$, $n_e(0) = n_{e0}$. Из полученной совокупности решений отбирались лишь такие, соответствующие определенным T_e , которые при некотором $L \leq 1$ удовлетворяли следующему условию:

$$n_e(L) = 0. \quad (11)$$

Таким образом получали распределение частиц и находили T_e для разных величин ширины плазменного слоя L . На рис. 1, 2 приведены результаты для $L=1$; 0,9; 0,7 см. Несмотря на то, что вклад в ионизацию на оси обеих примесей одинаков $v_1 n_1(0) = v_2 n_2(0)$ (при равных коэффициентах диффузии), примесь с большим коэффициентом ионизации разделяется сильнее и по мере приближения к стенкам становится справедливым неравенство $v_1 n_1 \gg v_2 n_2$. Это явление связано с тем, что относительная доля генерируемых в единицу времени ионов первого вида гораздо больше, чем второго. С уменьшением L

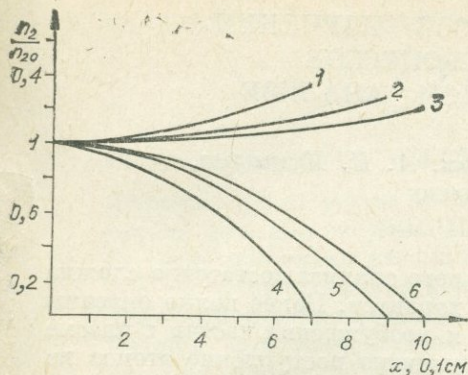


Рис. 1. Распределение относительных концентраций $\frac{n_2}{n_{20}}$ атомов второго вида (1, 2, 3) и электронов $\frac{n_e}{n_{e0}}$ (4, 5, 6) для ширины плазменного слоя: $L=1$; 0,9; 0,7 см. T_e равна соответственно 3,1; 2,5; 2,2 эВ.

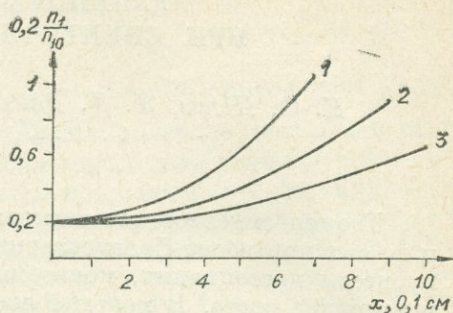


Рис. 2. Распределение относительных концентраций атомов первого вида для $L=1$ (1); 0,9 (2); 0,7 см (3); $T_e=3,1$; 2,5; 2,2 эВ.

растет T_g . Ввиду увеличения потерь на стенки увеличивается скорость ионизации и соответственно степень разделения $a = \frac{n_j - n_j(0)}{n_j(0)}$. Это отчетливо видно на рисунках. При условии слабого разделения уравнения решались методом разложения по параметрам v_j . Если ограничиться членами второго порядка, то для цилиндрической геометрии получаются следующие выражения:

$$n_1 = n_{10} + \frac{v_1' n_{10} n_{e0}}{4} r^2 + (v_1')^2 [n_{e0} - 2\beta n_{10}] \frac{n_{10} n_{e0}}{64} r^4 - v_1' v_2' \beta \frac{n_{10} n_{20} n_{e0}}{64} r^4;$$

$$n_2 = n_{20} + v_2' \frac{n_{e0} n_{20}}{4} r^2 + (v_2')^2 [n_{e0} - 2\beta n_{20}] \frac{n_{20} n_{e0}}{64} r^4 - v_1' v_2' \beta \frac{n_{10} n_{20} n_{e0}}{64} r^4.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Пекар. Канд. дисс. Тула, 1969.

ИМПУЛЬСНЫЙ СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

*К. Ф. Попов, Я. Д. Райхбаум, А. И. Кузнецова,
С. И. Прокопчук*

Теория эмиссионного спектрального анализа достаточно сложна и до сих пор носит фрагментарный характер. Более полно описаны процессы диссоциации, ионизации и возбуждения частиц в плазме источников света. В меньшей мере изучено поступление атомов из анализируемой пробы в зону возбуждения, но и здесь накоплен значительный экспериментальный материал. Для дальнейшего развития теории метода представляется необходимым выявление взаимосвязи этих основных процессов. С этой целью нами сделана попытка использовать методы теории управления и анализа динамики линейных систем.

При использовании методов анализа динамики линейных систем последовательность основных процессов при спектральном анализе представляется как система, для которой ток дуги является входной функцией $i(t)$, или входным сигналом, а интенсивность линии $i(t)$ — выходным сигналом, или откликом.

Информацию о поведении и свойствах рассматриваемой системы можно получать, если изучать ее отклик на входные сигналы определенного типа, например функцию единичного скачка, $\delta(t)$ -импульс или синусоидальное колебание $\exp(i\omega t)$ [1, 2].

При анализе поведения системы и отдельных ее звеньев используется метод преобразования Лапласа [1]. При применении преобразования Лапласа—Карсона [3] связь между откликом и входным сигналом выражается через передаточную функцию $W(p)$ в виде

$$J(p) = W(p) \cdot i(p); \quad (1)$$

при

$$i(p) = 1 \quad J(p) = W(p) \quad (2)$$

($W(p)$ называется общей передаточной функцией системы и представляет собой средство для определения свойств системы). При последовательном соединении звеньев системы общая передаточная функция равна произведению передаточных функций отдельных звеньев:

$$W(p) = \Pi W_i(p). \quad (3)$$

Передаточные функции могут быть найдены экспериментально или об их форме могут быть сделаны предположения, доступные опытной проверке. При этом в первом приближении нелинейные элементы схемы аппроксимируются линейными. Так, нагрев электрода и пробы, испарение и вынос паров представляются инерционными

ми звеньями с передаточными функциями

$$W_i(p) = \frac{k_i a_i}{p + a_i}, \quad (4)$$

где k_i — коэффициент усиления; $\tau_i = \frac{1}{a_i}$ — постоянная времени звена.

Формула (3) приводит к сложному выражению для общей передаточной функции системы. Но если переходные процессы в каком-либо звене протекают весьма быстро по сравнению с другими, то данное звено можно считать усилительным, и порядок системы, определяемый порядком высшей производной в уравнении, описывающем процесс, понижается. Так, принимая во внимание, что постоянные времени процессов возбуждения 10^{-7} — 10^{-8} с и переноса паров 10^{-2} — 10^{-3} с малы по сравнению с постоянными нагревания электрода, пробы и испарения материала, систему процессов можно рассматривать как систему третьего порядка. В этом случае передаточная функция будет иметь вид

$$W(p) = k_1 k_2 k_3 \frac{a_1 a_2 a_3}{(p + a_1)(p + a_2)(p + a_3)}, \quad (5)$$

а выходная функция системы при единичном входном сигнале запишется в виде

$$y(t) = 1 - A \frac{\beta - 1}{\alpha(\alpha - \beta)} \exp\left(-\frac{\alpha t}{\tau_3}\right) + A \frac{\alpha - 1}{\beta(\alpha - \beta)} \exp\left(-\frac{\beta t}{\tau_3}\right) - A \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right), \quad (6)$$

где $\tau_1 = \frac{1}{a_1}$, $\tau_2 = \frac{1}{a_2}$, $\tau_3 = \frac{1}{a_3}$ — постоянные времени нагревания электрода, пробы и испарения материала, $\alpha = \frac{\tau_1}{\tau_2}$, $\beta = \frac{\tau_1}{\tau_3}$, $A = \frac{\alpha \cdot \beta}{(\alpha - 1)(\beta - 1)}$.

Таким образом, подавая на вход системы ступенчатую функцию $i(t)$ и получая на выходе кривые интенсивности различных порядков, мы можем проводить приближенный анализ всей системы или отдельных ее звеньев.

Исходя из рассмотренной теории, мы анализировали импульсы интенсивности спектральных линий, получаемые при ступенчатом изменении силы тока. При этом в зависимости от температуры кипения исследуемого элемента применялись две схемы включения зонда. При использовании первой схемы (рис. 1, а) во время горения дуги замыкалась цепь тонкого угольного зонда, соединенного с анодом, и ток зонда скачком изменялся на величину i_0 . На зонде находилось вещество, пары которого образовывались при импульсе тока и поступали в разрядный промежуток. Изменение силы тока зонда и интенсивности в спектре паров регистрировались с помощью монохроматора ЗМР-3, ФЭУ-19 и иллейфового осциллографа Н-102.

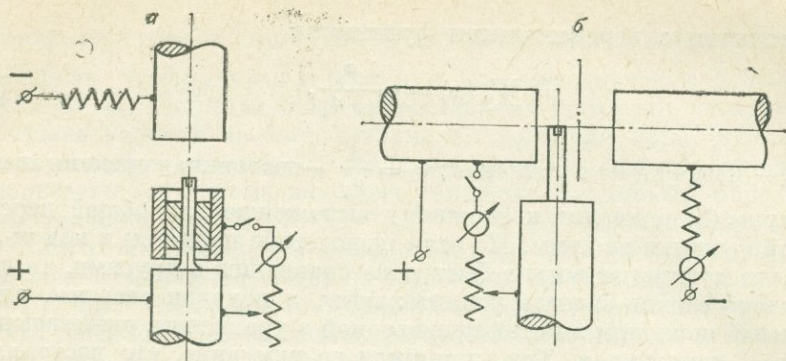


Рис. 1. Схема включения зонда.

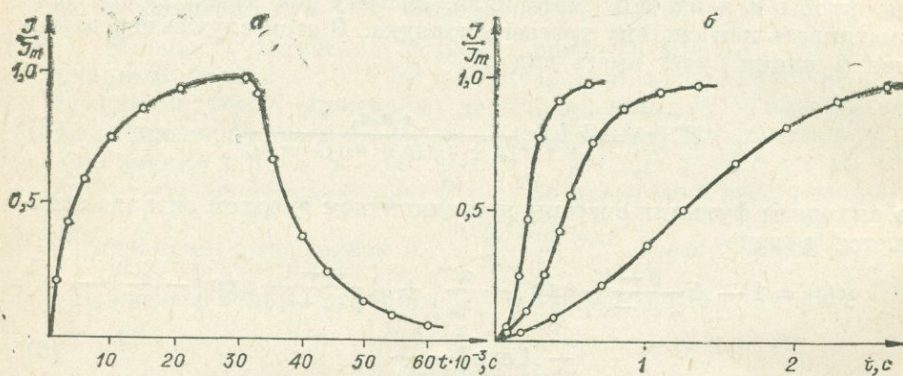


Рис. 2.

a — кривая интенсивности линии Pt 444,2 нм, рассчитанная по формуле $J = J_m (1 - e^{-130t})$; *б* — изменение формы импульсов интенсивности линии Ag 338,2 нм с увеличением массы образца. Кривые рассчитаны по формуле (6). Точки — экспериментальные данные.

Эта схема использовалась для изучения испарения металлов с высокими температурами кипения.

Рассматривая процессы при испарении труднолетучих металлов Pt и Zr с помощью схемы 1, *a*, можно предполагать, что постоянные времени для всех звеньев, кроме звена испарения, пренебрежимо малы, так как Pt и Zr, находясь на зонде в дуге, не испаряются без импульса тока: вероятно, испарение происходит лишь в случае, если анодное пятно непосредственно опирается на металл. При этом ток зонда практически мгновенно разогревает зонд и образец до температуры кипения. Действительно, наблюдаемые экспериментальные импульсы интенсивности хорошо аппроксимируются кривыми первого порядка. На рис. 2, *a* показан импульс интенсивности для Pt 444,2 нм.

Схема включения зонда для более летучих элементов показана на рис. 1, *б*. Импульсы интенсивности серебра отличаются от рас-

смотренных для платины. Прежде всего, они не аппроксимируются кривыми первого порядка. Форма импульсов зависит от массы образца. В этом случае следует рассматривать систему из трех последовательно соединенных звеньев — нагревание электрода, нагревание вещества и испарение — и для анализа кривых интенсивности использовать формулу (6).

Экспериментальные кривые аппроксимировались кривыми третьего порядка. На рис. 2, б приведены пример расчета и экспериментальные кривые для импульсов серебра, полученных при изменении массы образца. Как следует из этих результатов, увеличение массы сопровождается возрастанием постоянных времени нагревания электрода, вещества и его испарения, и с возрастанием массы вещества кривая становится более пологой. Таким образом, в первом приближении можно предполагать, что форма импульсов интенсивности при термическом испарении определяется условиями испарения, нагревания электрода и пробы.

Рассмотренные примеры показывают, что применение методов динамики линейных систем и теории регулирования дает удовлетворительную аппроксимацию для описания и интерпретации основных процессов спектрального анализа. Нами рассмотрены простейшие случаи, но они позволяют сделать вывод, что метод может быть использован при развитии общей теории спектрального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воронов. Основы теории автоматического управления. М.—Л.; «Энергия», 1965.
2. Г. Дёч. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М., «Наука», 1971.
3. Ф. Гродинз. Теория регулирования и биологические системы. М., «Мир», 1966.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ФАКЕЛЬНОГО РАЗРЯДА

А. А. Пупышев, В. Н. Музгин, В. Л. Золотавин

В работе исследовались характеристики высокочастотного двух-электродного факельного разряда, стабилизированного и сжатого промежуточной пластиной-соплом. Мощность генератора 0,5 кВт, частота 20 МГц; растворы распылялись ультразвуковым генератором.

Изучение условий возбуждения спектра при введении аэрозолей растворов в разряд (расход аргона 1,5 л/мин, диаметр выходного отверстия сопла D 5 мм) показало, что наиболее сильное влияние оказывают и испытывают элементы с малыми значениями потенциала

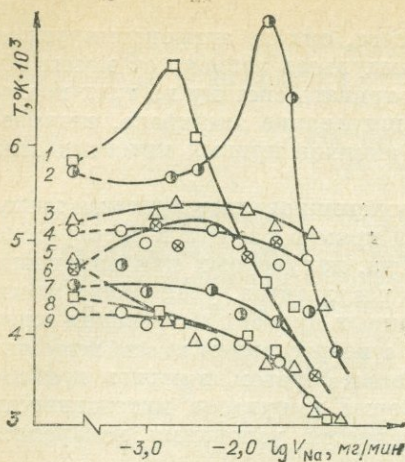


Рис. 1. Зависимость температуры возбуждения и газа от скорости введения натрия в разряд при различных расходах пробы:

1, 2, 5 — 0,330 мл/мин; 3, 6, 8 — 0,240 мл/мин; 4, 7, 9 — 0,156 мл/мин.

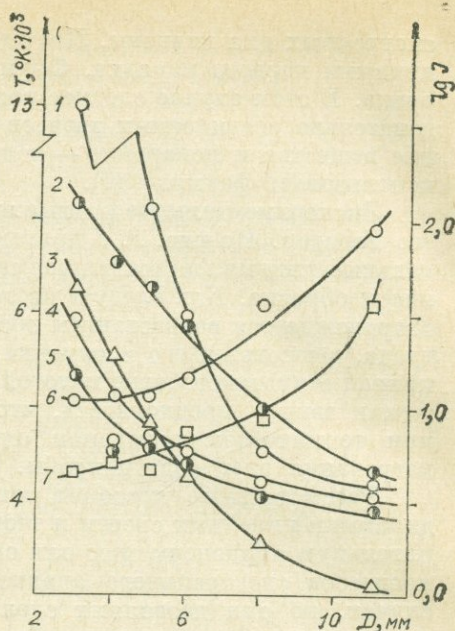


Рис. 2. Изменение интенсивности спектральных линий и температуры возбуждения от диаметра выходного отверстия сопла при различных расходах пробы:

1 — 0,330 мл/мин; 2, 3, 5, 6, 7 — 0,156 мл/мин; 4 — 0,240 мл/мин; 3 — Fe 305,74 нм; 6 — Al 394,40 нм; 7 — Sr 460,73 нм.

ионизации. При этом было обнаружено, что вид функциональной зависимости интенсивности спектральных линий и средней температуры возбуждения, определяемой методом Орнштейна по линиям Fe 305,74 и Fe 305,91 нм, определяется не только количеством легкоионизируемого элемента в плазме разряда, но и в значительной степени зависит от расхода пробы. Так, для малых содержаний натрия (калия, лития) в плазме разряда наблюдается возрастание температуры возбуждения, тем большее, чем выше расход раствора (рис. 1, кривые 2, 3, 4). При скорости введения натрия в разряд $V_{Na} > 10^{-3} - 10^{-2}$ мг/мин, температура возбуждения падает, причем начиная с $(4-5) \cdot 10^{-2}$ мг/мин эти зависимости полностью совпадают для различных расходов пробы.

Так же изменяется и интенсивность спектральных линий элементов, находящихся в растворе.

Определение вращательной температуры, приблизительно соответствующей температуре газа в разряде, по распределению интенсивности компонент Q_1 -ветви перехода $2\Sigma - 2\Pi_i$ полосы радикала OH 306,4 нм [1] показывает обычное снижение температуры при введении легкоионизируемого компонента в разряд (рис. 1, кривые 5, 8, 9). Но различие газовых температур для различных расходов пробы наблюдается.

Расхождение данных значений температуры возбуждения и средней газовой температуры очень большое. Необходимо отметить, что определение температуры по вращательным линиям в этом случае связано с большими трудностями, так как иногда наблюдается изгиб градуировочного графика, отмеченный в [2, 3], что соответствует большому диапазону газовых температур (от 1000 до 10 000°K).

Температура в разряде и интенсивности спектральных линий помимо скорости введения пробы в плазму разряда определяются также расходом и видом плазмообразующего газа, так как при этом изменяются эффективный ионизационный потенциал смеси, условия транспортировки аэрозоля и время пребывания его в разряде.

Так, в плазме азота при небольших содержаниях натрия в растворе расход пробы также определяет температуры возбуждения и газа, значения которых в данном случае близки, но ниже, чем в аргоне. Это позволяет значительно увеличить интенсивность спектральных линий легкоионизируемых элементов (алюминий, стронций и т. д.).

Вследствие того, что скорость осаждения частиц аэрозоля в гелии приблизительно на порядок выше, чем в аргоне, использование этого газа для транспортировки аэрозоля затруднено. Но высокий потенциал ионизации гелия позволяет получать узкий факел, имеющий гораздо более высокую температуру возбуждения (до 17 000°K), чем аргоновый, что обеспечивает соответствующее усиление трудновозбудимых линий. Зависимость температуры возбуждения от расхода пробы сохраняется и в гелии.

Увеличение степени сжатия шнура плазмы (при изменении диаметра выходного отверстия сопла от 11 до 3 мм), не изменяя характера вышеприведенных зависимостей, приводит к резкому возрастанию температуры возбуждения, достигающей в случае большого расхода пробы (0,33 мл/мин) в аргоновой плазме 13 000°K (рис. 2, крив. 1, 4, 5), и вызывает при этом очень сильное повышение интенсивности спектральных линий железа, кадмия, цинка. Линии легкоионизируемых элементов испытывают при этом сильное ослабление.

Если предположить, что ход зависимости температуры возбуждения от скорости введения натрия в разряд, наблюдаемый для различных газов, связан в первую очередь с изменением проводимости разрядного промежутка и, соответственно, распределением электрического поля, то изменение проводимости растворов без введения легкоионизируемых элементов должно привести к похожим зависимостям.

Действительно, введение растворов азотной кислоты в плазму разряда при различных расходах пробы вызывает почти аналогичное изменение температуры возбуждения. А введение натрия в растворы, содержащие азотную кислоту, вызывает значительное смещение максимума температуры возбуждения в сторону меньших скоростей введения натрия в плазму разряда (см. рис. 1, крив. 1, 6, 7).

Изучение радиального распределения излучения (переход от интенсивности излучения к коэффициенту эмиссии для различных

слоев плазмы осуществлялся с помощью Абелевского интегрального уравнения) показывает, что непрерывный фон, линии аргона и водорода излучают в канале факела, линии элементов с большими потенциалами ионизации (железо, кадмий) — в непосредственной близости к каналу, а линии легкоионизируемых элементов и полосы радикала ОН возбуждаются в периферийных областях факела («полое пламя» Ленарда). Увеличение скорости введения натрия и воды в плазму разряда ведет к существенному изменению пространственного распределения интенсивности излучения и объема факела: в точках, где отмечалось повышение температуры возбуждения, наблюдается максимальный объем факела, исчезновение фона, появление максимумов интенсивности спектральных линий железа и кадмия в центре разряда, более равномерное распределение интенсивности спектральных линий элементов и полосы ОН по радиусу факела, низкий радиальный градиент температуры возбуждения.

Это свидетельствует о том, что введение легкоионизируемого элемента увеличивает концентрацию электронов (которая первоначально была максимальной в токопроводящем канале) во всем объеме факела, что вызывает вследствие амбиполярной диффузии изменение радиального электрического поля. Учитывая радиальный градиент концентрации электронов, коррелирующий с ходом температуры возбуждения, можно заключить, что происходит увеличение доли электронного возбуждения именно во всем объеме факела, вызывающее повышение определяемой температуры возбуждения, а на газовой температуре это практически не сказывается. Возрастание температуры возбуждения при увеличении расхода пробы связано с большим значением величины электроотрицательности молекул воды [4].

Таким образом, изменение расходов и проводимости пробы может вызвать значительные изменения температуры возбуждения и интенсивности спектральных линий, что необходимо учитывать в практической деятельности.

Отмеченные особенности влияния были использованы для понижения предела обнаружения элементов с малыми значениями потенциала ионизации, таких как барий, стронций и т. д., до $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-7}\%$ и повышения точности анализа основных компонентов магнитного сплава лантан—кобальт (относительная ошибка определения кобальта 0,6%).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Михалевский, В. В. Прокофьева. ЖЭТФ, 20, 584 (1950).
2. А. А. Ануфриев, Л. В. Лесков. В кн.: Физические проблемы спектроскопии. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. J. Janca. Folia prirodoved fak. UJEP Brne, 12, 41 (1971).
4. Ж. Жеенбаев. Оптика и спектроскопия, 9, 288 (1960).

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ В ДУГОВОМ ИСТОЧНИКЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

Е. В. Смирнова, И. А. Крипберг

С целью повышения чувствительности при спектральном анализе широко используют различные приемы, позволяющие воздействовать на процессы переноса вещества в разряде. Это, например, введение различных легкоионизируемых добавок, использование искусственного струйного течения паров и прикатодного эффекта. Однако при этом выбор оптимальных условий осуществляется в основном экспериментально, путем подбора наилучших условий, или на основе качественного рассмотрения процесса. Для более обоснованного количественного расчета величины и характера распределения атомов в плазме в зависимости от различных параметров разряда нами [1—4] была предложена математическая модель поля концентрации атомов в дуговой плазме. В отличие от известных в литературе моделей [5—7] она учитывает: 1) конвективный вынос частиц по радиусу во внешних областях разряда [1]; 2) изменение продольной скорости переноса частиц вдоль оси [2]; 3) влияние верхнего электрода на перенос частиц [3].

Движение частиц (атомов и ионов) элемента-примеси, концентрация n которых достаточно мала, чтобы не влиять на свойства разряда, описывается уравнением

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} \left(n \frac{v}{D} \right) = 0 \quad (1)$$

(D — коэффициент диффузии), решение которого осуществляется при следующих условиях.

Частицы исследуемого вещества выходят из канала нижнего положительного электрода, имеющего форму диска (радиусом a), в количестве Q атом/с

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + vn \Big|_{z=0} = \begin{cases} \frac{Q}{\pi a^2} & \text{при } z \leq a \\ 0 & \text{при } z > a \end{cases} \quad (2)$$

Скорость v_0 частиц в сечении диска $z=0$ складывается из суммы скоростей под действием электрического поля (v_E), конвекции (v_R) и струйного течения паров (v_c):

$$v_0 = (v_R + v_c + v_E) \Big|_{z=0}$$

При движении вдоль оси убывает скорость в основном за счет уменьшения составляющих v_E и v_c приблизительно по формуле

$$v(z) = \frac{v_0}{1 + \beta z}, \quad (3)$$

где коэффициент β оценивается из условия, что при некотором $z=z_{\text{ст}}$ скорость равна $v_{\text{ст}} = (v_k + v_E)|_{z_{\text{ст}}}$.

Вблизи верхнего электрода движение частиц тормозится. При этом практический интерес представляют два случая: I) поток атомов уже диаметра верхнего электрода, так что частицы практически полностью задерживаются в сечении верхнего электрода $z=l$ (l —длина дуги); II) поток частиц достаточно широк и может проникать за пределы верхнего электрода. Соответственно этому различаются I и II способы учета верхнего электрода:

$$\text{I} - D \frac{\partial n}{\partial z} + vn \Big|_{z=l} = 0, \quad n = n_1; \quad (4a)$$

$$\text{II} - D \frac{\partial n}{\partial z} + vn = -D \frac{\partial n_1}{\partial z} + v_1 n_1 \Big|_{z=l}, \quad (4б)$$

где n_1 — решение уравнения (1) при $v=\text{const}$; v_1 — скорость в области $z \gg l$. Выбор способа учета верхнего электрода определяется конкретными условиями задачи и, в первую очередь, составом плазмы и формой верхнего электрода. Как показали оценки, условием сильного влияния верхнего электрода является неравенство

$$\frac{Rv_1}{D} \gg 1, \quad (5)$$

где v_1 — скорость вблизи верхнего электрода, оцениваемая согласно формуле (3).

Боковое граничное условие, выражающее непрерывность потока частиц, вызванного во внутренней области ($r < R$) диффузией, а во внешней ($r > R$) диффузией и радиальной конвекцией, имеет вид

$$\left(-D \frac{\partial n}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} = knR, \quad (6)$$

где коэффициент массоотдачи $k = 22 \sqrt{D}$ (см/с), а радиус R соответствует температуре $T_0/2$ (T_0 — температура на оси).

При условиях (2)–(4) и (6) было найдено решение уравнения (1) в виде соотношения для поля $n(r, z) = f(l, a, Q, v_0, D, \beta, R, v_1)$ [3, 4], с помощью которого производились расчеты на ЭВМ полей концентраций при различных параметрах. Результаты вычислений показали, что при определенных соотношениях между параметрами происходит образование максимума в средней части дугового промежутка (чего нельзя получить при постоянной скорости, например, по модели Бауманса [5]) и повышение концентрации атомов вблизи верхнего электрода. Вследствие этого возникла возможность количественной интерпретации ряда явлений, используемых в спектральном анализе для повышения чувствительности и связанных с процессами переноса. К ним относятся действие буфера и носителя, явление струйности и прикатодный эффект.

Для повышения чувствительности в плазму разряда вводят различные легкоионизируемые добавки, называемые в зависимости от концентрации буфером или носителем. Следует отметить, что

термин «носитель» не имеет четкого определения, и поэтому механизм его действия часто объясняют по-разному. Иногда к носителям относят добавки соединений, влияющих на процессы в электроде и кинетику испарения. Мы же будем рассматривать лишь носители, оказывающие воздействие в основном на транспорт вещества в зоне разряда. Влияние же этих добавок на функцию возбуждения выражено сравнительно слабее, так как носители вводят в небольших концентрациях, слабо изменяющих условия возбуждения. В отличие от них буфер влияет как на транспорт паров, так и на функцию возбуждения.

Таким образом, буфер и носитель в различной степени влияют на условия возбуждения и ионизации, но механизм их действия на транспорт паров, на наш взгляд, примерно одинаков. Многочисленными экспериментами показано [8—11], что при введении в плазму буфера и носителя происходит смещение максимума концентрации атомов от катодной области к средней части дугового промежутка, и только величина и положение его будут различны в зависимости от рода добавки. Формирование максимумов в нашей модели объясняется изменением скорости вдоль оси $v(z)$, а положение и величина определяются параметрами переноса v_0 , β и D . С введением буфера и носителя смещение максимума может произойти по следующей причине. Буфер, а также носитель (в качестве которого обычно используются соединения NaCl , LiF , Ga_2O_3 , AgCl и др.) в различной степени изменяют условия разряда, а именно, понижают температуру T , напряженность электрического поля E и степень ионизации x , что приводит к уменьшению скорости v_0 в основном за счет составляющей $v_E = x \frac{eD}{kT} E$. При этом возможно одновременное увеличение коэффициента β , так как при уменьшении скорости электрического переноса v_E вклад струйного течения v_c в полную скорость v становится больше, и благодаря довольно быстрому затуханию струи полная скорость уменьшается быстрее. Понижение v_0 и увеличение β , согласно расчетам (рис. 1), приводит к смещению максимума в сторону нижнего электрода и одновременному повышению концентрации атомов, подобно тому, как это наблюдается на опыте.

Положительное влияние струйного движения паров в зависимости от силы струи объясняется следующим образом. Если к стационарному потоку атомов, обусловленному, на-

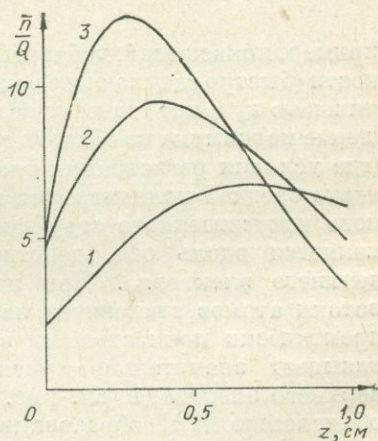


Рис. 1. Осевое распределение средней по сечению разряда концентрации атомов $\bar{n}(z) \cdot 10^3$ с/см³, рассчитанное при $D=15$ см²/с, $a=0,2$ см, $R=0,4$ см. 1 — $v_0=1000$ см/с, $\beta=5$ см⁻¹; 2 — соответственно 500 и 5; 3 — 500 и 10.

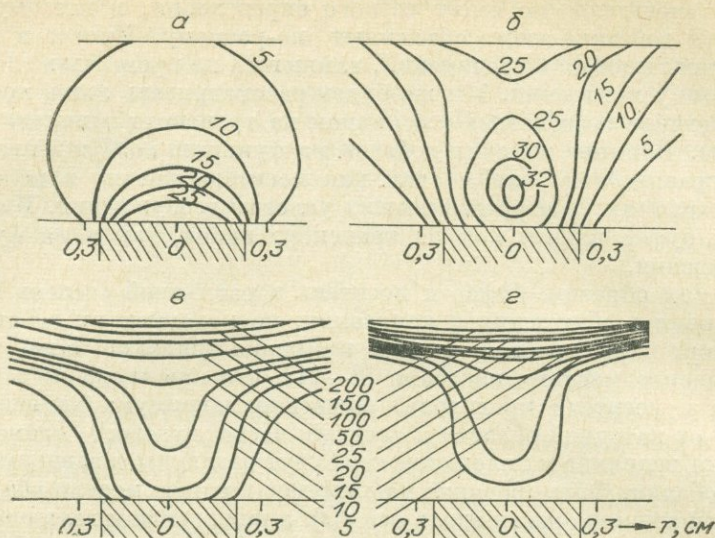


Рис. 2. Поле концентрации атомов $n(r, z) \times 10^{-12} \text{ см}^{-3}$ ($a = 0,15 \text{ см}$, $l = 0,5 \text{ см}$, $Q = 10^{15} \text{ атом/с}$, $D = 15 \text{ см}^2/\text{с}$), рассчитанное при постоянной скорости $v_{\text{const}} = 200 \text{ см/с}$ (а) и при переменной по оси (б, в, г): $\beta = 10 \text{ см}^{-1}$; $v = 700 \text{ см/с}$ (б), 1500 (в), 3000 (г).

пример, конвекцией, добавить струйное течение паров небольшой мощности (быстро затухающее вследствие вязкости), то это приведет к увеличению v_0 и практически не изменит $v_{\text{ст}}$. Следствием этого будет смещение максимума из области $z=0$ к средней части дугового промежутка (где условия регистрации благоприятней), а также некоторое увеличение средней концентрации атомов (рис. 2, а, б). В случае же сильного искусственного струйного течения паров, когда скорость мало меняется вдоль оси, действие струи можно объяснить влиянием верхнего электрода. При подобных больших скоростях переноса потоки атомов становятся настолько узкими, что верхний электрод практически полностью их задерживает. Расчет в этом случае показывает значительное увеличение концентрации атомов вблизи верхнего электрода (см. рис. 2, в), что эквивалентно качественному объяснению [12] образования застойной зоны при искусственном струйном течении. При этом увеличению интенсивности будет способствовать еще более эффективное использование паров ввиду сужения поля концентрации вблизи источника атомов. Однако при очень больших скоростях переноса (см. рис. 2, г) концентрация атомов увеличивается лишь в узком приэлектродном слое (где условия регистрации малоблагоприятны), а в центре промежутка существенно падает. Поэтому с ростом скорости струи величина интенсивности линии должна пройти через максимум, что и наблюдалось на опыте [12].

Настоящая модель довольно правильно отражает также наблюдаемые на опыте закономерности увеличения концентрации атомов вблизи катода с увеличением степени ионизации и напряженности поля. Возрастание этих величин способствует возрастанию скорости переноса, а значит и увеличению отношения $\frac{Rv_1}{D}$, что, согласно условию (5), является признаком сильного влияния верхнего электрода. Подобные большие скорости v_1 возникают в угольной дуге при испарении вещества из анода главным образом вследствие высокой напряженности поля. Концентрация атомов у катода при таких скоростях увеличивается в десятки раз по сравнению с центром дугового промежутка, обеспечивая тем самым значительное повышение интенсивности линии, наблюдаемое в катодном слое угольной дуги (рис. 3).

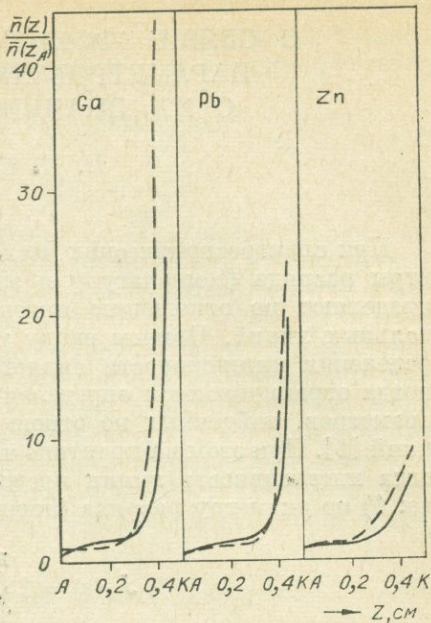


Рис. 3. Осевое распределение концентрации атомов в С-дуге (сплошная линия — расчет; штриховая — эксперимент [4]).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Крикберг, Е. В. Смирнова. ЖПС, 10, 400 (1969).
2. Е. В. Смирнова, И. А. Крикберг. ЖПС, 13, 5 (1970).
3. Е. В. Смирнова, И. А. Крикберг. ЖПС, 16, 17 (1972).
4. Е. В. Смирнова. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1971.
5. P. W. J. M. Boumans. The Theory of Spectrochemical Excitation. London, Hilger and Watts, 1966.
6. A. E. Pobson. E. R. A. Report Ref., L—T, 340 (1955).
7. H. G. Kloss, K. Ragemacher. Beitr. Plasmaphys., 4, 221 (1964).
8. Э. Е. Вайнштейн, Ю. И. Беляев. ДАН СССР, 134, 322 (1960).
9. В. М. Гольдфарб, Е. В. Ильина. ЖПС, 5, 381 (1966).
10. З. Н. Самсонова. Оптика и спектроскопия, 12, 466 (1962).
11. Н. Ф. Захария, С. В. Щегольков. В кн.: Спектроскопия. Методы и приложения. М., «Наука», 1969.
12. Я. Д. Райхбаум, Е. С. Костюкова. ЖПС, 4, 190 (1966).

О СВЯЗИ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ С ИХ ЗНАЧЕНИЯМИ НА ОСИ

Е. В. Смирнова

При спектроскопических исследованиях плазмы основные параметры разряда (температуру и электронную концентрацию) часто определяют по отношению интенсивностей двух или более спектральных линий. Причем ввиду того, что расчет радиального распределения интенсивности является довольно трудоемкой задачей, иногда ограничиваются определением так называемых эффективных параметров, найденных по отношению интегральной интенсивности линий [1]. При этом на практике чаще всего встречаются два случая, когда интенсивность линии представляет собой суммарное излучение: 1) по диаметру разряда (проекция дуги на щель спектрографа)

$$J_s(z) = 2 \int_0^R i(r, z) dr; \quad (1)$$

2) по сечению плазмы (проекция на коллиматор)

$$J_c(z) = 2 \int_0^R \pi r i(r, z) dr. \quad (2)$$

Соответственно этому различают эффективные значения температуры \hat{T}_s и \hat{T}_c и электронной концентрации \hat{N}_{es} и \hat{N}_{ec} . Очевидно, что в условиях пространственной неоднородности плазмы эффективные параметры зависят от радиального распределения коэффициента излучения $i(r)$, и поэтому для линий с различными энергиями возбуждения E_* могут существенно различаться. В связи с этим интересно выяснить, как влияет радиальная неоднородность плазмы на значения эффективных параметров и какова их связь с истинными параметрами T_0 и N_{e0} на оси дуги. Для этого в настоящей работе эффективные значения параметров \hat{T} и \hat{N}_e рассчитывались для различных типов дугового разряда с заранее известными параметрами на оси T_0 и N_{e0} , а затем находилась между ними зависимость.

Необходимые для расчетов интенсивности линии J_s и J_c определялись по уравнениям (1) и (2), где

$$i(r) = \text{const } n(r) \frac{1-x(r)}{Z_a(r)} e^{-\frac{E_*}{kT(r)}} \quad \text{для атома;}$$

$$i(r) = \text{const } n(r) \frac{x(r)}{Z_i(r)} e^{-\frac{E_*}{kT(r)}} \quad \text{для иона.} \quad (3)$$

Здесь n — концентрация частиц в плазме; x — степень ионизации;

$Z_{a,r}$ — статистическая сумма атома и иона; k — постоянная Больцмана. Радиальные распределения входящих в (3) величин устанавливались следующим образом.

Распределение $T(r)$ находилось из соотношения

$$T(r) = T_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (4)$$

полученного ранее [2] путем приближенного решения уравнения баланса энергии и показавшего хорошее согласие как с более точными расчетами, так и с экспериментальными данными (здесь R — радиус, соответствующий температуре $T_0/2$).

Для электронной концентрации подобной простой зависимости, аппроксимирующей с достаточной степенью точности распределение $N_e(r)$, получить не удалось [2]. Анализ известных в литературе формул также показал [3], что они подобраны лишь для некоторых частных случаев и не пригодны для плазмы произвольного состава. Поэтому в настоящей работе распределение $N_e(r)$ рассчитывалось по более сложной схеме с помощью приближенного соотношения для $N_e(T)$ [4]

$$N_e(T) = \frac{1}{kT} \sqrt{p_{e1}^2 + p_{e2}^2} \quad (5)$$

и формулы (4) для $T(r)$. Здесь p_{e2} — парциальное давление электронов, которое имело бы место при отсутствии ионизации основных компонентов воздуха; p_{e1} — парциальное давление электронов в воздухе без примеси. Способы расчетов величин p_{e1} и p_{e2} описаны в работе [3].

Радиальное распределение концентрации атомов рассчитывалось по предложенной ранее [5] формуле

$$n(r) = n_0 e^{\alpha \frac{v_{ct}}{D} r^2}, \quad (6)$$

где n_0 — концентрация частиц при $z=0$; D — коэффициент диффузии; $\alpha=0,85 \text{ см}^{-1}$, v_{ct} — стационарная скорость переноса под действием конвекции и электрического поля. Как видно из рис. 1, эта формула неплохо согласуется с точными расчетами $n(r)$ для столба дуги и с экспериментом [3]. Так как при расчетах \hat{T} и \hat{N}_e необходимы отношения интенсивностей линий одного и того же элемента, концентрацию атомов n_0 в формуле (6) можно взять произвольную, например, равную единице.

С помощью найденных таким образом значений интенсивностей J_c и J_s эффективные параметры $\hat{T}_{c,s}$ и $\hat{N}_{ec,s}$ можно найти по формулам:

$$\hat{T}_{c,s} = \frac{5040 (E_1 - E_2)}{\lg \frac{J_2}{J_1}}, \quad (7)$$

$$\hat{N}_{ec,s} = 15,68 - \frac{5040}{\hat{T}} (E_i + E_*^+ - E_*) + \frac{3}{2} \lg \hat{T} - \lg \frac{J^+}{J}. \quad (8)$$

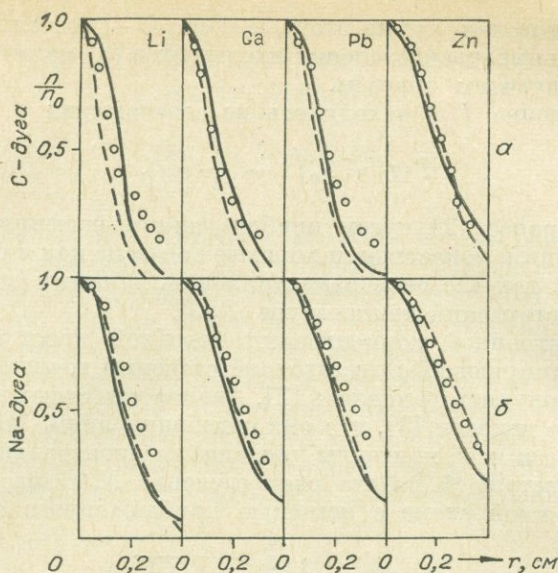


Рис. 1. Радиальное распределение концентрации атомов (сплошная линия — теоретический расчет [3]; штриховая — аппроксимация формулой (6); точки — эксперимент [3]).

В отличие от обычно используемых для определения T и N_e формул выражения (7) и (8) не содержат величины $\lg \frac{(Agv)_1}{(Agv)_2}$ (A — вероятность перехода; g — статистический вес; v — частота). Это вызвано тем, что произведение Agv входит в const формулы (3), так что логарифм отношения const пары линий как раз соответствует величине $\lg \frac{(Agv)_1}{(Agv)_2}$. Поэтому при расчетах температуры и электронной концентрации подобным способом знание вероятностей переходов не обязательно, т. е. const в формуле (3) может быть взята произвольно.

Вычисления эффективных параметров \hat{T} и \hat{N}_e производились для пар линий цинка и магния* (Zn 3072 и Zn 3076; Zn 3282 и Zn 3076; Mg I 2796 и Mg II 2852), которые в последнее время довольно широко используются. Были выбраны несколько различных типов дуг с заранее известными значениями T_0 , N_{e0} , E^{**} и R [6, 7], на основании которых оценивались параметры переноса D и $v_{ст}$, представленные в табл. 1. Здесь же приведены результаты расчетов эффективных параметров, а на рис. 2 представлена их зависимость от истинных значений параметров на оси. Для используемых пар

* Для этих элементов статистические суммы слабо зависят от температуры, что позволяет при расчетах не учитывать зависимость $Z(r)$.

** E — напряженность поля в столбе дуги.

линий цинка значения \hat{T} практически совпали (до третьей значащей цифры), поэтому данные в табл. 1 и рис. 2 относятся к обоим параметрам. Как показал корреляционный анализ, связь между эффективными параметрами и значениями параметров на оси линейна с коэффициентом линейной корреляции, близким к единице. Коэффициенты регрессии в формулах:

$$T_o = b_s \hat{T}_s + a_s; T_o = b_c \hat{T}_c + a_c, \quad (9)$$

найденные способом наименьших квадратов, равны: $b_s = 1,03$, $a_s = 5^\circ\text{K}$; $b_c = 1,04$, $a_c = 90^\circ\text{K}$. Соответственно, для электронной концентрации имеем

$$N_{eo} = c_s \hat{N}_{es} + d_s; N_{eo} = c_c \hat{N}_{ec} + d_c, \quad (10)$$

где $c_s = 1,15$, $d_s = 0,03 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $c_c = 1,38$, $d_c = 0,04 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Следует отметить, что подобные расчеты эффективных параметров производились ранее Боумансом [1]. Однако при этом для аппроксимации зависимостей $T(r)$ и $N_e(r)$ были взяты слишком произвольные формулы, не пригодные для описания плазмы произвольного состава. Кроме того, совершенно не учитывалось радиальное распределение концентрации атомов $n(r)$, т. е. полагалось $n = \text{const}$. Вот почему расчет по \hat{T} и \hat{N}_e по модели Боуманса дает более низкие значения (см. рис. 2), что особенно проявляется для

Таблица 1

Расчет эффективных температуры и электронной концентрации по линиям цинка и магния

Элемент-буфер	Концентрация буфера, %	$T_o, ^\circ\text{K}$	$N_{eo} \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	Zn		Mg		$\times 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$			
				$D, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$v_{\text{ст}}, \frac{\text{см}}{\text{с}}$	$D, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$v_{\text{ст}}, \frac{\text{см}}{\text{с}}$	$\hat{T}_s, ^\circ\text{K}$	$\hat{T}_c, ^\circ\text{K}$	\hat{N}_{es}	\hat{N}_{ec}
K	1	4800	10,0	12,5	150	15,0	150	4670	4580	8,9	7,4
Na		5300	8,1	14,5	150	17,4	160	5150	5010	6,9	5,8
Ca		5600	7,5	15,7	150	18,9	190	5430	5280	6,3	5,1
Mg		6000	3,7	17,5	160	21,0	330	5810	5650	2,9	2,2
K	0,1	5200	1,4	14,1	150	16,9	170	5060	4920	1,30	1,40
Na		5600	1,3	14,4	150	17,3	250	5450	5300	1,20	1,05
Ca		5800	1,2	15,7	160	18,9	330	5620	5470	1,05	0,89
Mg		6200	1,0	18,3	190	22,0	620	6020	5850	0,79	0,65
С-дуга		6600	0,45	20,2	540	24,3	1150	6450	6330	0,34	0,29

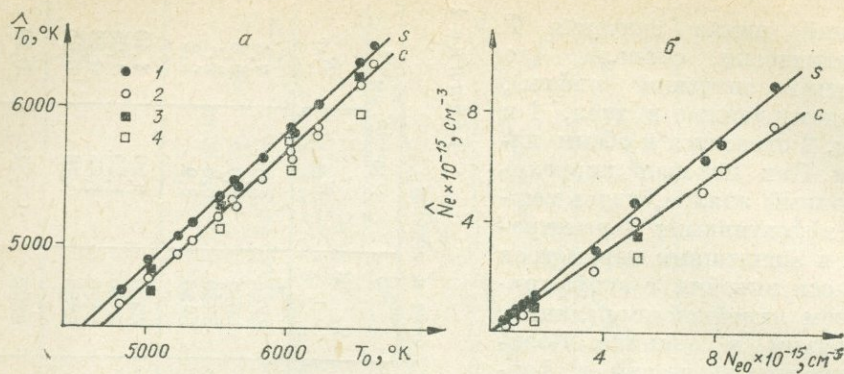


Рис. 2. Зависимость эффективных значений параметров от их значений на оси для температуры (а) и электронной плотности (б):

1 — проекция дуги на коллиimator; 2 — то же, на щель спектрографа; 3, 4 — расчет по [1].

дуг с повышенной температурой, обладающих, как видно из рис. 1, более крутым спадом кривой $n(r)$.

Зависимости (9) и (10) проверялись экспериментально для С- и Na-дуг (табл. 2). Для этого сравнивались параметры T_0 и N_{e0} , рассчитанные по формулам (9) и (10) при известных из опыта значениях \hat{T}_s и \hat{N}_{es} , и величины T_0 и N_{e0} , найденные экспериментально.

Настоящие зависимости (9) и (10) могут оказаться весьма полезными на практике, так как они позволяют найти параметры T_0 и N_{e0} (минуя трудоемкие преобразования Абеля) по эффективным значениям \hat{T} и \hat{N}_e , которые легко определяются непосредственным измерением относительной интенсивности линии. Параметры T_0 и N_{e0} в нашей модели являются основными: зная их, можно далее по формулам (4), (5) найти радиальное распределение параметров, а также распределение интенсивности линии.

Следует заметить, что приведенные коэффициенты регрессии в выражениях (9) и (10) справедливы лишь для соответствующих линий цинка и магния. При использовании других линий их необходимо предварительно рассчитать.

Таблица 2

Сравнение расчетных и экспериментальных значений параметров на оси

Дуга	Эксперимент		Расчет по (9)	Эксперимент		Расчет по (10)
	\hat{T}_s , °К	T_0 , °К	T_0 , °К	$\hat{N}_{es} \cdot 10^{-15}$, см ⁻³	$N_{e0} \cdot 10^{-15}$, см ⁻³	$N_{e0} \cdot 10^{-15}$, см ⁻³
С	6400	6600	6600	1,3	2,0	1,5
Na	5700	5870	5900	4,0	5,2	4,6

1. P. W. J. M. Boumans. The Theory of Spectrochemical Excitation. London, Hilger and Watts, 1966.
2. И. А. Кринберг, Е. В. Смирнова. Изв. СО АН СССР. Сер. техн., вып. 3, № 13 (1968).
3. Е. В. Смирнова. Канд. дисс. Иркутск, 1971.
4. И. А. Кринберг. Ж. прикл. механики и техн. физики, № 1, 84 (1965).
5. Е. В. Смирнова. Тезисы докладов VIII Сибирского совещания по спектроскопии. Атомная спектроскопия и спектральный анализ. Иркутск, 1972.
6. И. А. Кринберг. ЖПС, 7, 555 (1967).
7. И. А. Кринберг. ЖТФ, 37, 1705 (1968).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ В РАСПЛАВАХ

*А. Ф. Лосева, М. А. Лужнова, Я. Д. Райхбаум,
А. И. Альмухамедов*

Эмиссионный оптический спектральный анализ в настоящее время достиг высокой степени совершенства и точности. Это позволяет использовать его не только для определения химического состава вещества, но и для изучения закономерностей некоторых процессов. Известные перспективы в этом отношении представляет применение спектрального анализа при исследовании кинетики высокотемпературных реакций и фазовых превращений. В связи с этим нами была сделана попытка применить спектральный анализ для оценки термодинамических свойств расплавов.

Все термодинамические свойства равновесной системы можно определить, если найти значения химических потенциалов для отдельных компонентов. Активность i -го компонента a_i играет роль эффективной концентрации c_i , и при введении ее реальные системы, состоящие из взаимодействующих частиц, описываются уравнениями того же вида, что и идеальные. Так, если для идеальной системы химический потенциал равен

$$\mu_i = \mu_{oi} + RT \ln c_i, \quad (1)$$

то для реальной

$$\mu_i = \mu_{oi} + RT \ln a_i. \quad (2)$$

Значение активности может быть получено рядом независимых способов, например, из измерения упругости паров, ЭДС концентрационных элементов, из диаграмм состояний и т. п. [1]. Так, при достаточно высоких температурах и небольших давлениях, когда

пар по своим свойствам приближается к идеальному газу,

$$a_i = \gamma_i f_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (3)$$

и активность находится как отношение парциального давления пара компонента p_i к упругости пара над чистым веществом этого компонента p_i^0 .

С этой целью можно использовать измерение скорости испарения. I. Согласно Лэнгмюру [2], скорость парообразования небольших по размерам тел равна

$$I = - \frac{dm_i}{dt} = S \int D_i dp_i, \quad (4)$$

где S — фактор формы; D_i — коэффициент диффузии.

Для тел сферической формы, учитывая (3) и (4), имеем [3, 4]*:

$$I_i = 4\pi r D_i p_i \gamma_i f_i, \quad (5)$$

где r — радиус тела; γ_i — молярная концентрация; f_i — коэффициент активности.

Из (5) следует, что активность можно определить из отношения скоростей испарения компонента в расплаве и чистого вещества

$$a_i = f_i \gamma_i = \frac{r^0 I}{r I^0}. \quad (6)$$

При существенных отклонениях формы образца от сферической формула (6) видоизменяется [5].

Метод измерения упругостей паров или скоростей испарения в обычных вариантах имеет ряд ограничений, связанных с трудностями определения парциальных давлений одновременно для всех компонентов. Описываемый спектроскопический способ основан также на соотношениях (3)–(6). Исследуемые вещества (5–50 мг) помещаются в угольный испаритель или канал дугового электрода. Возможно также применение камерного электрода, нагреваемого газовой горелкой, и специализированных испарителей. Температура испарителя или электрода измеряется одним из методов оптической пирометрии, в случае камерного электрода может быть применена термопара.

Образующиеся пары поступают в разряд, где возбуждаются к свечению. Спектр разряда регистрируется на фотопластинке спектрографа, перемещаемой через определенные интервалы времени (1–10 с). Интенсивность линий различных компонентов измеряется методом фотографической фотометрии, и по изменениям ее во времени (кривые испарения) устанавливается кинетика поступления паров в разряд. Разработанный нами способ преобразования «кривых испарения» позволяет рассчитывать относительное изменение массы

* При больших числах Рейнольдса следует учитывать ветровой множитель [3].

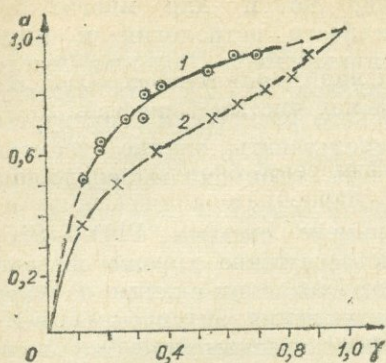


Рис. 1. Термодинамическая активность свинца в жидких расплавах Sn—Pb.

1 — $T=1300^{\circ}\text{C}$ (экспериментальные данные); 2 — $T=450^{\circ}\text{C}$ [14].

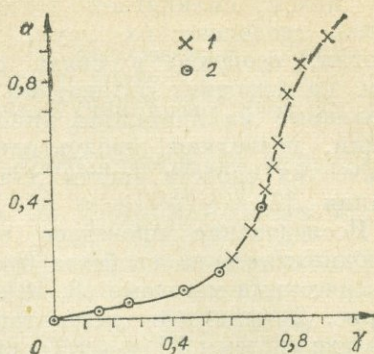


Рис. 2. Активность PbO в зависимости от мольной доли SiO_2 (система $\text{PbO}-\text{SiO}_2$).

1 — по данным G. G. Charette, N. S. Tiengas [8]; 2 — экспериментальные данные.

каждого компонента во время испарения по формуле

$$\frac{m_t}{m_0} = 1 - \frac{\int_0^t J dt}{\int_0^{t_n} J dt} \quad (7)$$

и графическим дифференцированием определять скорость испарения в каждый момент времени. По графикам испарения и известным начальным массе и составу образца рассчитываются молярные концентрации компонентов в каждый момент времени.

Синхронно проводимая рентгенография испарителя дает возможность определять теньвым методом геометрию образца. Во многих случаях вещество после расплавления принимает сферическую форму и это позволяет измерять радиус r в (6) для любого момента во время испарения.

Таким образом по результатам измерений и расчетов находятся все величины, необходимые для вычисления активностей компонентов. При фракционированном испарении компонентов состав образца непрерывно меняется. Это дает возможность определять коэффициент активности компонента в зависимости от его молярной концентрации. На рис. 1 приведены результаты измерений a_i для бинарных расплавов Sn — Pb.

Воспроизводимость определений, рассчитываемая по расхождению параллельных измерений, характеризуется коэффициентом вариации, равным 5%.

Помимо определений термодинамических активностей компонентов в бинарных металлических расплавах сделана первая попытка определения активности окиси металла в силикатных расплавах типа $\text{MeO} - \text{SiO}_2$ описанным выше методом. Это важно не только

для целей силикатной технологии, но и для многих областей геологических наук, в частности петрологии и минералогии, особенно в связи с появившимися новыми взглядами на строение силикатных расплавов [6, 7]. Эти взгляды, основанные на принципах динамического равновесия структурных единиц, позволяют продуктивно использовать знание термодинамических свойств систем для расчета процессов минералообразования [7].

Исследование проведено на примере системы $PbO - SiO_2$, термодинамические свойства которой достаточно хорошо изучены классическими методами [8, 10]. В сопоставлении с этими данными на рис. 2 приведены результаты определения активности PbO в расплаве системы $PbO - SiO_2$ спектроскопическим методом. Сходимость величин a_{PbO} достаточно высокая, однако следует иметь в виду, что цифры, полученные нами, необходимо расценивать лишь как предварительные.

Описанный спектроскопический метод требует дальнейшего развития и совершенствования, а также детального анализа возможностей его применения к тем или иным расплавам.

Как показали Л. Н. Филимонов [11] и Н. А. Макулов [12], требования, предъявляемые к измерениям a_i по способу измерения упругости паров, в основном удовлетворяются при описанных условиях спектрального анализа. Испарение проб в угольном испарителе или канале электрода имеет термический характер и общие условия полностью соответствуют тем, которые имеют место при термодинамических исследованиях. Исследования Н. А. Макулова [13] привели также к выводу, что в условиях канала электрода другие процессы, идущие параллельно с испарением (химические реакции, эрозия, диффузия), не искажают заметным образом линейной связи между равновесным парциальным давлением компонентов и скоростью их поступления в дуговой разряд.

Конечно, в каждом отдельном случае должно учитываться то обстоятельство, что пары могут реагировать компонентами плазмы и стенками канала. Когда это необходимо, следует изменить состав атмосферы, в которой происходит разряд, применяя, например, инертный газ. Кроме того, можно использовать испаритель из инертного материала или испаритель с автономным нагревателем.

Особое внимание следует обратить на точность измерения температуры испарителя и уменьшение постоянной времени его разогрева до стационарного состояния.

В настоящее время нами изготовлена стационарная установка, представляющая собой испаритель, по своим параметрам и конструкции вполне удовлетворяющий требованиям термодинамических исследований.

Все это позволит, по-видимому, сделать спектроскопический метод ценным дополнением к применяемому в настоящее время способу измерения термодинамических свойств расплавов. Особенно перспективна при этом возможность одновременного определения свойств всех или большей части компонентов системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курс физической химии. Под ред. Л. И. Герасимова. М., «Химия», 1960.
2. J. Langmuir. J. Amer. Chem. Soc., 37, 426 (1915).
3. Н. А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. А. А. Равдель, В. В. Данилов. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 11, 8 (1968).
5. M. Bentwick, U. Landau, S. Sideman. Int. J. Heat Mass Transfer, 13, 6, 945 (1970).
6. C. R. Masson, I. B. Smith, S. G. Whiteway. Canad. Journ. Chem., 48, 9 (1970).
7. В. Н. Анфилогов, А. И. Альмухамедов. Геохимия, 5 (1970).
8. G. G. Charette, S. N. Flengas. Canad. Met. Quart., 7, 191 (1968).
9. F. D. Rickardson, L. E. Webb. Trans. Inst. Mining Met., 64, 529 (1955).
10. R. Sridhar, J. H. E. Jeffes. Trans. Inst. Mining Met., 76, с. 44 (1967).
11. Л. Н. Филимонов. Материалы X совещания по спектроскопии. Т. II. Львов, Изд. Львовск. ун-та, 1958.
12. Н. А. Макулов. Материалы X совещания по спектроскопии. Т. II. Львов, Изд. Львовск. ун-та, 1958.
13. Н. А. Макулов. В кн.: Спектральный анализ в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА АТОМОВ В ИСКРОВОМ РАЗРЯДЕ

М. А. Серд

Перенос атомов в источнике возбуждения спектров оказывает существенное влияние на интенсивность линий, чувствительность определения, параметры градуировочных графиков. Этот процесс изучался нами применительно к искровому разряду. Использовался разряд, получаемый от генератора ИГ-3.

Среднее время нахождения атомов в разрядном промежутке определялось с помощью способа вращающихся зондов [1, 2]. В разряд между чистыми угольными электродами на короткое время ($\sim 0,01$ с) вводился тонкий стержень ($d=0,1$ мм), изготовленный из исследуемого вещества, и изучалось изменение интенсивности линий металла в спектре искры. Для регистрации линий использовался фотоэлектрический стилометр ФЭС-1 с фотоэлектронным множителем ФЭУ-18. Сигналы ФЭУ через катодный повторитель подавались на шлейфовый осциллограф Н-102 и записывались при скорости движения пленки 5 см/с.

Отдельные импульсы на осциллограммах соответствовали излучению линии $\text{Ti } 535,046$ нм за время одного цуга разряда [3]. Предварительной проверкой было установлено сохранение линейности при усилении сигнала, и амплитуду его мы полагали пропорциональной интенсивности линии.

Измерение сигналов и обработка результатов с помощью корреляционного анализа показали наличие линейной связи между логарифмами интенсивности и временем. Изменение интенсивности линии J можно было представить соотношением

$$J = J_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где J_0 — интенсивность в начальном цуге.

По результатам обработки осциллограмм на основе формулы (1) находилась величина τ . Измерения показали, что значение τ в искровом разряде возрастает на 1,5—2 порядка по сравнению с другими источниками света [3]. Это связано с переносом атомов на электроды и повторным прохождением их через разрядный промежуток.

Мы провели также опыты, используя в качестве нижнего электрода вращающийся графитовый диск (диаметр диска 3,25 см, толщина 0,25 см). Таллий вводился в разряд описанным ранее способом. Вследствие вращения диска пары таллия, осажденные на его поверхности, выводились из разрядного промежутка. По мере увеличения скорости вращения диска τ уменьшалось, и при 8 об/мин ($v_{\text{диска}} = 0,22$ см/с) спад интенсивности происходил значительно быстрее — в течение 2—3 последовательных цугов разряда. Средняя продолжительность пребывания атомов в разрядном промежутке при этом приближалась к значению τ для дуги переменного тока.

С увеличением длины разрядного промежутка растут потери вещества при его транспорте с одного электрода на другой и ухудшаются условия электроискрового переноса. Наши измерения показали, что τ убывает с длиной промежутка. Для интервала изменения l от 2 до 5 мм зависимость τ от l имела линейный характер, и, например, для $C=0,005$ мкФ и $z=0,01$ МГц (генератор ИГ-3, сложная схема) эта зависимость выражалась формулой

$$\tau = 0,56 - 1,03l,$$

где τ выражено в с и l в мм.

Существенный интерес представляет изучение влияния процесса массопереноса на параметры градуировочных графиков. С этой целью были проведены опыты со сплавами Pt — Ag, содержание платины в которых изменялось от 0,1 до 10%.

Изображение разряда проектировалось на щель спектрографа, и градуировочные графики строились для различных зон разряда, расположенных на разных расстояниях от электрода, содержащего платину. В качестве другого электрода использовался угольный стержень. Измерения показали, что графики, построенные по излучению отдельных зон, имеют различные параметры. Эти параметры изменяются, проходя через максимум в середине разрядного промежутка (рис. 1, 2).

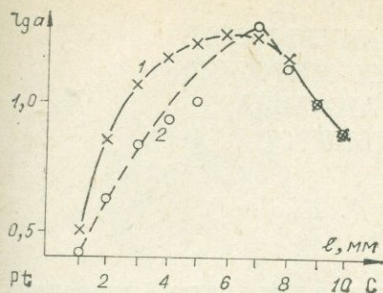


Рис. 1. Изменение параметра $\lg a$ вдоль разрядного промежутка. Скорость вращения диска $\approx 0,007$ см/с (1) и 0,05 см/с (2).

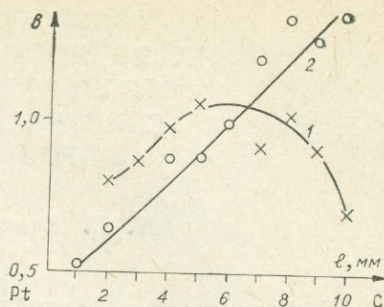


Рис. 2. Изменение наклона градуировочного графика b вдоль разрядного промежутка. Усл. обозн. см. на рис. 1.

Это говорит о том, что концентрация атомов в электроде оказывает существенное влияние на конфигурацию поля атомов в разрядном промежутке, что особенно сказывается в приэлектродных областях. По-видимому, имеет место влияние процессов на электродах, находящихся в зависимости от концентрации Pt в сплаве.

Такие же измерения были проведены нами для случая, когда второй угольный электрод представлял собой вращающийся диск и обеспечивал удаление продуктов переноса из разрядного промежутка. Вращение диска приводило к существенному изменению поля концентрации в зоне разряда. Наряду с общим ослаблением линий, вызванным тем, что τ уменьшается, и определяющим уменьшение $\lg a$, имеет место изменение параметра b для различных зон разряда (см. рис. 2). У нижнего угольного электрода (вращающийся диск) происходит резкое возрастание параметра b . При небольшом изменении $\lg a$ это означает, что перенос атомов зависит от концентрации и происходит более эффективно при меньших концентрациях. Тогда удаление продуктов переноса существенно сказывается при малых концентрациях: происходит более сильное ослабление при малых C . Это в конечном итоге соответствует зависимости τ от концентрации (убывает с концентрацией). В связи с этим представляет интерес разработка прямых способов измерения τ при различных концентрациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. Оптика и спектроскопия, 9, 425 (1960).
2. В. Д. Малых, М. А. Серд. Оптика и спектроскопия, 16, 368 (1964).
3. М. А. Серд, Я. Д. Райхбаум, В. Д. Малых. ЖПС, 4, 606 (1970).

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ТОЧНОСТЬ И ПРАВИЛЬНОСТЬ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Н. В. Арнаутков, А. Д. Киреев

Эффективность применения квантометра для анализа природных объектов определяется основными его качествами: экспрессность, более высокая точность и оперативный контроль за правильностью анализа. Указанные качества могут быть полностью реализованы лишь в унифицированной методике анализа при работе спектрометра в режиме прямого считывания. В этом случае точность анализа будет зависеть как от выбранной аналитической схемы анализа, так и от фотоэлектрических параметров прибора и его калибровки.

Длительное применение квантометра для определения основных компонентов в горных породах, минералах, почвах и других природных объектах показало, что наибольшая производительность, простота и удобство обслуживания достигаются использованием специализированных аналитических программ. Выбранная схема анализа с переводением пробы в раствор и с последующим возбуждением его в разряде низковольтной униполярной искры позволила практически исключить влияние «третьих» элементов и минералогического состава на точность анализа [1—3].

В настоящей работе рассматриваются в основном особенности применения квантометров и те факторы, влияющие на точность анализа, которые в определенной мере зависят от правильного выбора параметров фотоэлектрической установки. К этим факторам в первую очередь следует отнести юстировку вторичных щелей, тепловой дрейф спектра, режим работы фотоумножителей, величину аналитического сигнала, количество каналов регистрации аналитических линий и их калибровку.

Ниже приводятся результаты исследования указанных факторов и меры по их устранению или контролю.

Если смещены одна или несколько выходных щелей относительно положения аналитических линий спектра, то это ведет к ухудшению воспроизводимости и чувствительности определения. На рис. 1 и 2 приведены наблюдаемые контуры аналитических линий до юстировки и после. Степень точности юстировки и фокализации щелей определяется шириной щелей, а также интервалом определяемых концентраций. Узкие щели (37,5 и 50 мкм) устанавливаются строго по центру аналитических линий. Щели 75 и 100 мкм могут иметь допуск ± 5 мкм. Юстировка выходных щелей с указанной точностью позволяет избежать ряд возможных погрешностей в процессе проведения анализа.

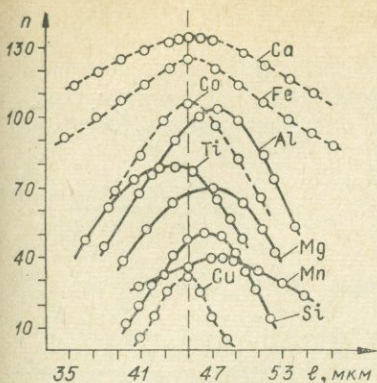


Рис. 1. Наблюдаемые контуры аналитических линий при смещении выходных щелей (l — деление винта сканирования).

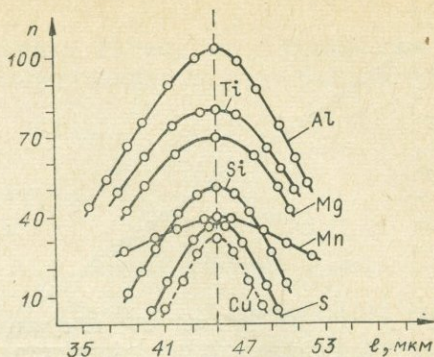


Рис. 2. Наблюдаемые контуры аналитических линий и их положение после настройки и фокусировки (l — деление винта сканирования).

Весьма важным условием также является поддержание постоянства температуры в корпусе спектрометра. Колебания температуры, как известно, приводят к тепловым деформациям деталей спектрометра и отсюда к дрейфу спектра. На рис. 3 приведена зависимость положения спектра от температуры. Изменение температуры в корпусе спектрометра на 1°C вызывает смещение спектра на $7,5\text{ мкм}$, что для узких выходных щелей уже неприемлемо. Термостатирование с чувствительностью регулятора $\pm 0,1\text{--}0,3^\circ\text{C}$ в состоянии практически исключить дрейф спектра при перепаде температуры в помещении до 10°C . Снижение тепловой инерции легче всего достигается потоком подогретого воздуха, принудительно распределяемого по всему корпусу спектрометра [4].

При работе по твердому графику важно в процессе анализа контролировать положение спектра. Как показал наш опыт работы, наиболее просто и надежно это осуществляется с помощью лампы с полым катодом. Контроль должен осуществляться по элементу, имеющему узкую выходную щель.

При работе спектрометра в режиме прямого считывания число каналов регистрации на одну аналитическую линию должно выбираться в зависимости от интервала определяемых концентраций и характера самой аналитической линии. На рис. 4 в качестве примера приведен градуировочный график для определения кремния. Штриховой линией показана линейная зависимость, если калибровку осуществить по двум стандартам, т. е. вести регистрацию по одному каналу. В данном случае диапазон концентрации необходимо разбить на две линейные шкалы, т. е. задействовать два канала. Разбить можно на 3, 4 и более участков в зависимости от требований к анализу.

При фотоэлектрических методах чувствительность анализа, а отчасти и точность зависят от правильного выбора параметров ФЭУ.

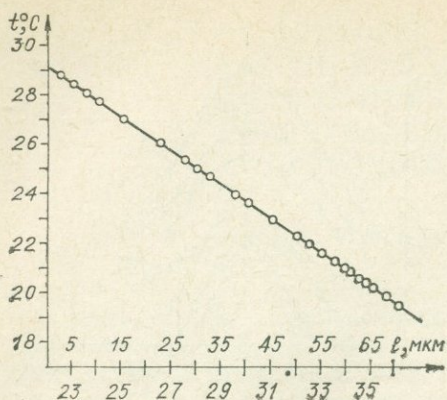


Рис. 3. Зависимость положения спектра от температуры в корпусе спектрометра (l — деление винта сканирования).

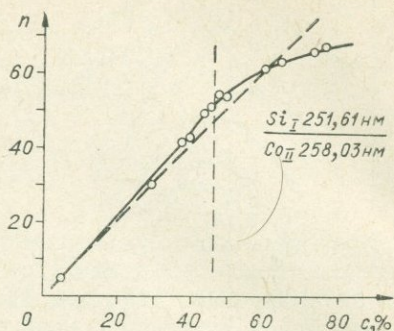


Рис. 4. Градуировочный график для определения кремния по линии $\lambda = 251,61$ нм.

Выбор осуществляется по отношению чувствительности к темновому току при разных напряжениях на ФЭУ. Фотоумножители в процессе работы должны быть отстабилизированы по световой нагрузке с помощью лампы подсветки. Свет, излучаемый линией внутреннего стандарта, в паузах должен уравниваться освещенностью от лампы подсветки. Это позволяет сохранить чувствительность ФЭУ внутреннего стандарта на устойчивом уровне.

Фотоэлектрическая воспроизводимость измерительной схемы квантометра от стабильного источника света по всем каналам регистрации не должна превышать величину 0,1—0,3% (отн.).

Точность анализа при работе в режиме прямого считывания также будет зависеть от правильно выполненной калибровки спектрометра и от качества эталонов.

С тем, чтобы вести определение в широком диапазоне концентраций (2—3 порядка) с сохранением минимальной инструментальной ошибки, необходимо при калибровке выбирать соответствующий масштаб линейной шкалы. На рис. 5 показаны вариационные кривые для кремния и магния при

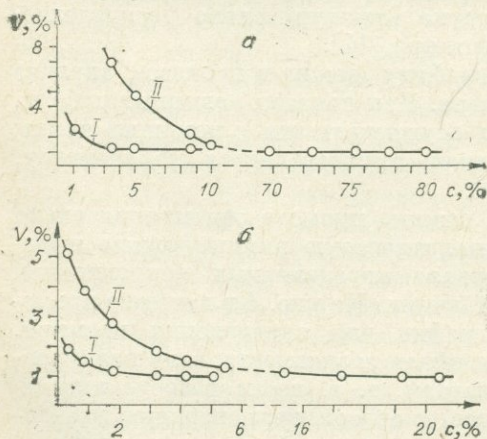


Рис. 5. Зависимость коэффициента вариации от содержания компонентов в пробах (I и II каналы).
а — SiO_2 ; б — MgO .

работе по двум каналам. Из рисунка видно, что коэффициент вариации зависит не только от концентрации, но и от выбранного масштаба калибровки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Арнаут, М. И. Зеркалова, А. Д. Киреев. Геология и геофизика, 10 (1968).
2. Н. В. Арнаут, М. И. Зеркалова, А. Д. Киреев. В кн.: Спектроскопия. Методы и приложения. М., «Наука», 1969.
3. Н. В. Арнаут, М. И. Зеркалова, А. Д. Киреев. В кн.: Вопросы атомной и молекулярной спектроскопии. М., «Наука», 1970.
4. А. Д. Киреев. В кн.: Проблемы региональной геологии и петрографии Сибири и методы геохимических и геофизических исследований. (Материалы конф. молодых ученых и аспирантов, ИГиГ СО АН СССР). Новосибирск, 1970.

РАСЧЕТ СОСТАВОВ ПЛАЗМ И ФУНКЦИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛИНИЙ ДЛЯ РАЗРЯДОВ, РАЗВИВАЮЩИХСЯ В ЗАКРЫТЫХ ОБЪЕМАХ

Н. А. Бокова, Н. Ф. Ивасенко

Большинство расчетов составов плазм, известных из литературы [1—4], выполнено в предположении, что давление p во время развития плазмы постоянно и равно первоначальному давлению холодного газа. Результаты этих расчетов можно использовать для свободно развивающихся разрядов.

В последнее время в связи с использованием импульсных ламп широко исследуются разряды в закрытых объемах. В литературе расчеты составов плазм при $V = \text{const}$ практически не представлены, за исключением воздушной [4, 5] и ксеноновой плазм [6, 7].

Нами выполнен расчет концентраций компонентов равновесных плазм, развивающихся в закрытых объемах при условии $T(V) = \text{const}$, для наполняющих газов Хе, N_2 и H_2 в области температур 6000—30 000°К (для Хе до 40 000°К) при начальном давлении 100 торр соответствующем температуре 293°К. Полученные результаты применимы для квазистационарных стадий импульсных разрядов в лампах.

Системы уравнений для расчета концентрации составлялись с учетом закона действующих масс для реакций диссоциации и ионизации, электронейтральности плазмы и условия, что все реагирующие частицы остаются в объеме разряда. Так, для расчета состава азотной плазмы при условии $V, T(V) = \text{const}$ система уравнений

имеет вид:

$$\frac{n_{N_2}^2}{n_{N_2}} = \frac{u_N^2}{u_{N_2}} \left(\frac{\pi m_N}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} e^{-\frac{E_D N_e}{kT}} = F_1(T);$$

$$\frac{n_{N_2^+} \cdot n_e}{n_{N_2}} = \frac{2u_{N_2^+}}{u_{N_2}} \cdot \left(\frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{3/2} e^{-\frac{E_j N_2}{kT}} = F_2(T);$$

$$\frac{n_{N^{++}} \cdot n_e}{n_N} = F_3(T);$$

$$\frac{n_{N^{++}} \cdot n_e}{n_{N^+}} = F_4(T);$$

$$n_{N^+} + n_{N_2^+} + 2n_{N^{++}} - n_e = 0;$$

$$n_{N_2} + n_{N_2^+} + \frac{1}{2}(n_N + n_{N^+} + n_{N^{++}}) = \frac{p_0}{kT_0}.$$

Здесь u_i — статистические суммы; E_D и E_j — соответственно энергии диссоциации и ионизации.

Последнее уравнение системы в общем случае должно отражать неизменность массы в объеме, для приведенного случая $T(V) = \text{const}$ оно перешло в условие сохранения плотности в объеме.

Двойную ионизацию целесообразно учитывать только при температурах выше 20 000°K, а присутствием молекул при этих температурах можно пренебречь.

Для температур ниже 20 000°K константы равновесия брались из [8], а для температур выше 20 000°K (для Хе во всем диапазоне температур) рассчитывались на ЭВМ М-20. При расчете статистических сумм атомов и ионов предел суммирования выбирался на основании критерия, приведенного в [8].

Системы нелинейных уравнений решались методом Ньютона на ЭВМ М-20. Результаты расчета представлены на рис. 1—3. Изменение состава Хе-плазмы (рис. 1) хорошо согласуется с работой [6], в которой приведена степень ионизации Хе-плазмы при том же начальном условии $p_0 = 100$ торр, но в более узком температурном диапазоне.

Для сравнения развития плазмы в разных условиях были рассчитаны составы свободно развивающихся водородной и азотной плазм при постоянных давлениях 100 торр, 1 атм и 10 атм в области температур 6000—20 000°K. В этом случае последнее уравнение приведенной выше системы заменялось уравнением состояния идеальной плазмы.

Сравнение результатов расчета составов плазм для $V = \text{const}$ и $p = \text{const}$ показало, что характеристики плазмы при одних и тех же начальных параметрах очень сильно зависят от условия развития плазмы. При развитии плазмы при $p = \text{const}$ концентрация

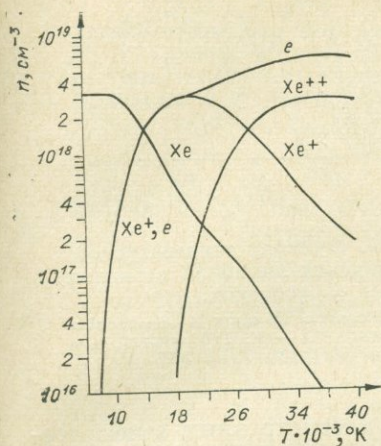


Рис. 1. Изменение концентраций компонент ксеноновой плазмы с температурой при $V, T(V)=\text{const}$, $p_0=100$ торр, $T=293^\circ\text{K}$.

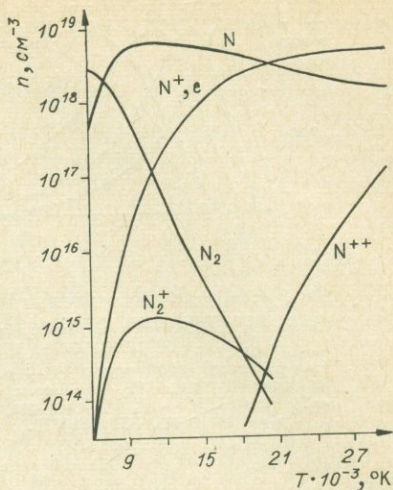


Рис. 2. Изменение состава азотной плазмы с температурой при $V, T(V)=\text{const}$, $p_0=100$ торр, $T_0=293^\circ\text{K}$.

частиц каждого сорта из-за теплового расширения меньше, чем при развитии плазмы в замкнутом объеме, где все возникающие частицы остаются в данном объеме. Это видно из рис. 3, где для сравнения помещены составы водородной плазмы, развивающейся в разных условиях.

Разный характер изменения состава плазмы в зависимости от условий развития должен сказаться на физических свойствах плазмы и прежде всего на положении максимума функции температурного возбуждения спектральных линий.

Имеющиеся в литературе функции возбуждения ряда линий соответствуют случаю $p=\text{const}$ [9, 10]. В данной работе рассчитаны функции возбуждения линий H_α , H_β и некоторых линий NI XeI

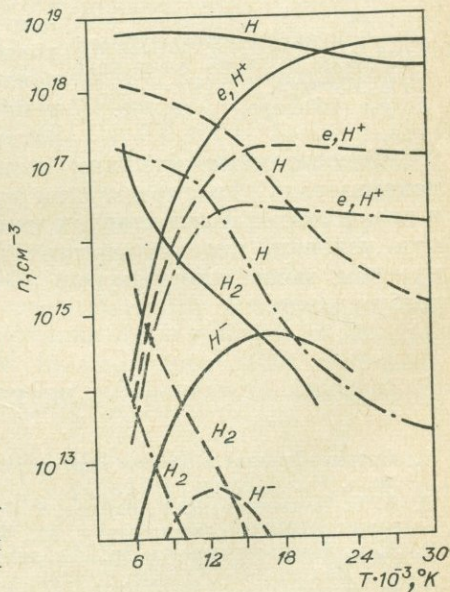


Рис. 3. Изменение состава водородной плазмы с температурой в разных условиях.

1 — $V, T(V)=\text{const}$, $p_0=100$ торр, $T_0=293^\circ\text{K}$; 2 — $p=\text{const}=1$ атм; 3 — $p=\text{const}=100$ торр.

1 —
2 — — —
3 — - - -

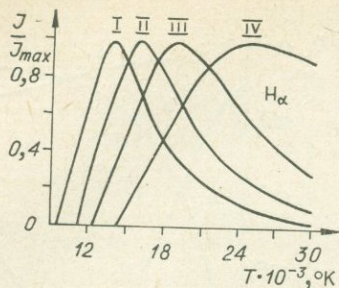


Рис. 4. Функции температурного возбуждения линии $H\alpha$ в разных условиях.

I — $p = \text{const} = 100$ торр; II — $p = \text{const} = 1$ атм; III — $p = \text{const} = 10$ атм; IV — V, $T(V) = \text{const}$, $p_0 = 100$ торр, $T_0 = 293^\circ\text{K}$.

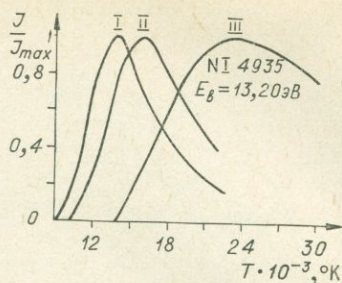


Рис. 5. Функции температурного возбуждения линий NI в разных условиях.

I — $p = \text{const} = 100$ торр; II — $p = \text{const} = 1$ атм; III — V, $T(V) = \text{const}$, $p_0 = 100$ торр, $T_0 = 293^\circ\text{K}$.

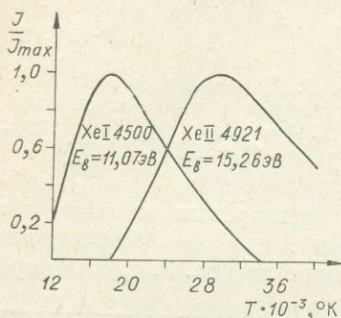


Рис. 6. Функции температурного возбуждения линий XeI и XeII при условии $V, T(V) = \text{const}$, $p_0 = 100$ торр, $T_0 = 293^\circ\text{K}$.

и XeII для рассмотренных выше составов плазм при $V = \text{const}$ и, для сравнения, при $p = \text{const}$.

Как видно из рис. 4—6, положение максимумов зависит от начальных условий и характера развития плазмы. Для плазмы, развивающейся при $V = \text{const}$, максимумы функций возбуждения значительно смещены в сторону высоких температур по сравнению со случаем $p = \text{const}$ при одинаковых начальных условиях, что обусловлено различиями в зависимости концентраций компонентов от температуры.

Рассчитанные функции температурного возбуждения можно использовать для определения изменения температуры во времени в квазистационарных стадиях импульсного разряда методом Лоренца при условии, что температура в импульсе в какой-либо момент времени выше температуры, обеспечивающей максимум функции возбуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы. Под ред. Л. С. Полака. М., «Наука», 1971.
2. А. С. Плешанов, С. Г. Зайцев. В кн.: Физическая газодинамика и термодинамика высоких температур. М., Изд-во АН СССР, 1962.
3. А. С. Предводителев и др. Таблицы термодинамических функций воздуха. М., Изд-во АН СССР, т. I, 1952; т. II, 1957; т. III, 1959.
4. Н. М. Кузнецов. Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах. М., «Машиностроение», 1965.
5. В. В. Селиванов, И. Я. Шляпникох. ЖФХ, 32, 670 (1958).

6. И. С. Маршак. В кн.: Сб. материалов по вакуумной технике. Госэнергоиздат, 1955.
7. А. А. Щербаков. ЖПС, XV, 4, 1971.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1, 2. Под. ред. В. П. Глушко. М., «Наука», 1962.
9. A. Petrakiev, T. Vörös. Spectrochimica Acta, 24B, 369 (1969).
10. A. Petrakiev, T. Vörös. Science of light, 18, 2, (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВО ВРЕМЕНИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ НЕКОТОРЫХ ЛИНИЙ ГАЗА НАПОЛНИТЕЛЯ И ПАРОВ КРЕМНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ В ТРУБКЕ

*В. В. Поздеев, С. С. Смоляков, Ю. Н. Гуляев,
В. Н. Грязнов, В. С. Мельченко, Ю. П. Андреев*

В работе исследованы временные зависимости состава излучения импульсных разрядов в кварцевых трубках, наполненных газами H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 и Хе.

В процессе развития разряда оболочка канала достигает стенок трубки и взаимодействует с ней. С этого времени в излучении разряда присутствует спектр материала стенок, который существенно сказывается на составе излучения импульсного источника света. Испарение стенок трубки уменьшает прочность и срок службы импульсных ламп.

В работе экспериментально измерялись временные зависимости интенсивностей некоторых линий исследуемых газов и кремния, а также зависимости интенсивности линий кремния от числа импульсов.

Параметры исследуемых разрядов одинаковы для всех газов и имеют следующие значения: $U=2$ кВ, $C=300$ мкФ, $L=20$ мкГн, $p=100$ торр. Скорость расширения канала и момент контактирования его с трубкой определялись из фоторазверток, полученных с помощью СФР-2М в режиме фоторегистратора. В работе применены фото- и электрорегистрация спектров.

Фон сплошного излучения может исказить временной ход интенсивностей линий, так как непрерывный спектр обнаруживается в сильноточной стадии разряда. Методика эксперимента не предусматривает отделения интенсивности линии от фона. Как показали измерения, наложение фона повышает интенсивность изучаемых линий на 30%.

По развитию интенсивностей линии кремния $SiI \lambda=3905 \text{ \AA}$ сравнивались с линиями исследуемых газов. Выбор линии $SiI \lambda=3905 \text{ \AA}$ обусловлен ее достаточной интенсивностью и присутствием в разрядах во всех исследованных газах. Для сравнения временного развития интенсивностей линий газа наполнителя выбирались длины волн, близкие к линии $SiI \lambda=3905 \text{ \AA}$, чтобы не вносить поправок на спектральную чувствительность ФЭУ.

Максимум интенсивности $\text{SiI } \lambda=3905 \text{ \AA}$ при разряде в H_2 приходится на момент времени $t=175 \text{ мкс}$ от начала разряда, а интенсивность линии H_α изменяется со временем, не повторяя форму токовой кривой. В первом полупериоде тока у кривой интенсивности H_α наблюдается два резко выраженных максимума, во втором полупериоде тока различие между максимумами сглаживается. В первом полупериоде тока минимум интенсивности приходится на $t=130 \text{ мкс}$ и совпадает с максимумом тока. Во втором полупериоде минимум интенсивности H_α приходится также на максимум тока (400 мкс). При уменьшении начального напряжения на емкости разрядного контура остается один максимум.

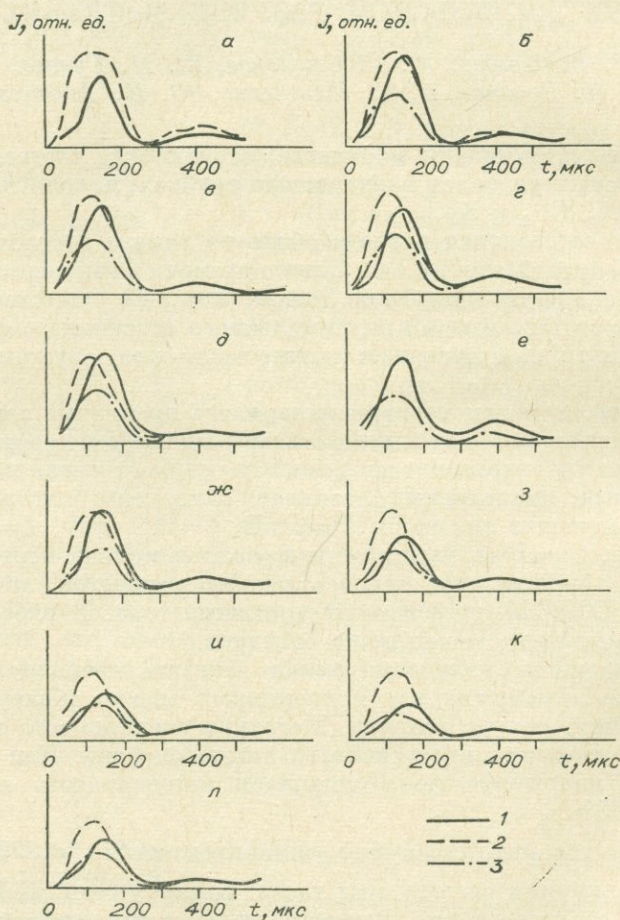
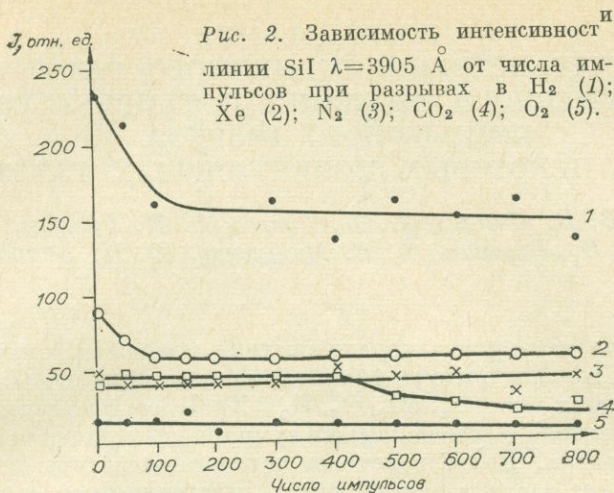


Рис. 1. Осциллограммы интенсивности линий Si, O и C при разряде в CO_2 .

1 — $\text{SiI } \lambda=3905 \text{ \AA}$; 2 — $\text{SiI } \lambda=4267 \text{ \AA}$; 3 — $\text{OI } \lambda=4349 \text{ \AA}$ (2 и 3 ослаблены в 10 раз). Число импульсов: 0 (а); 50 (б); 100 (в); 150 (г); 200 (д); 300 (е); 400 (ж); 500 (з); 600 (и); 700 (к); 800 (л).



Максимум интенсивности SiI $\lambda=3905 \text{ \AA}$ при разряде в N_2 приходится на 150 мкс.

Временные зависимости интенсивности линий SiI $\lambda=3905 \text{ \AA}$ при разряде в CO_2 приведены на рис. 1. Максимум интенсивности линии OII $\lambda=4349 \text{ \AA}$ совпадает с максимумом тока. Максимум интенсивности линии CII $\lambda=4267 \text{ \AA}$ наступает несколько раньше — при 110—130 мкс. Максимум интенсивности кремния стабильно приходится на 150 мкс.

При разряде в O_2 использовались те же линии; временные зависимости интенсивностей, аналогичные описанным выше. На рис. 2 приведена зависимость интенсивности линии кремния от числа импульсов, предшествующих данному разряду в разных газах.

Экспериментальные данные позволяют сделать ряд заключений о характере излучения газов в импульсных разрядах. Во всех исследованных газах свечение линии кремния появлялось с 80 мкс после начала разряда, что соответствует времени достижения каналом разряда стенок трубки. Максимум интенсивности линии кремния в O_2 , N_2 , CO_2 приходится приблизительно на одно и то же время от начала разряда — 150 мкс.

Позже, чем в других газах, максимум линии кремния наблюдается при разряде в H_2 (175 мкс). Характер свечения исследованных линий в поздних фазах разряда ($t > 300$ мкс) соответствует форме токовой кривой.

Результаты эксперимента показывают, что интенсивность линии кремния с увеличением числа импульсов при разряде падает в H_2 , а затем стабилизируется. Максимальная интенсивность линии кремния наблюдается при разряде в H_2 и убывает при переходе к другим газам в следующем порядке: N_2 , CO_2 и O_2 .

ИССЛЕДОВАНИЕ
ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОГО РАЗВИТИЯ
СУММАРНОГО СВЕЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ
ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА
В НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

*В. В. Поздеев, Ю. Н. Гуляев, В. Н. Грязнов,
Н. Н. Латышев, В. С. Мельченко, Ю. П. Андреев*

В работе измерялись характеристики плазмы и излучения при одних и тех же электрических параметрах для импульсных разрядов в молекулярных газах N_2 , CO_2 , O_2 , H_2 и Xe . Проведено осциллографирование силы тока и интенсивности суммарного излучения в видимой области спектра. Были измерены также температуры плазмы для отдельных фаз разряда на различных расстояниях от оси разряда.

Разряд осуществлялся в цилиндрической кварцевой трубке с внутренним диаметром 11 мм, длина разрядного промежутка 30 мм, использовались электроды от лампы ИФП-5000. Электрические параметры разряда: $U=2$ кВ, $C=300$ мкФ, $L=20$ мкГн. Начальное давление $P=100$ торр. Иницирование разряда проводилось внутренним поджигом. Использовался спектрограф ИСП-51 с камерой $F=270$ мм. Осциллограммы получались с помощью осциллографа С1-29. При фотографировании спектров на щель спектрографа проектировалось резкое изображение центральной части разряда, ось которого была перпендикулярной щели спектрографа.

Затвор, представляющий собой вращающийся цилиндр с двумя прорезями на противоположных образующих его, позволял фотографировать отдельные фазы разряда. Контроль выделяемых фаз осуществлялся с помощью синхронизатора фоторегистратора СФР-2М. Длительность экспозиции для выделенных фаз разряда составляла около 10 мкс. При осциллографировании суммарного излучения использовался фотоумножитель ФЭУ-38.

Осциллограммы тока разряда получались путем осциллографирования падения напряжения на безындуктивном сопротивлении $R=0,0045$ Ом, включенном в цепь последовательно с разрядной трубкой. Оказалось, что осциллограммы тока во всех исследованных газах при заданных начальных условиях разряда в пределах ошибок измерений повторяют друг друга. Это быстро затухающие синусоиды. На осциллограммах хорошо проявляются три полупериода, каждый из которых имеет длительность около 270 мкс. В первом максимуме ток достигает величины около 9 кА.

Осциллограммы суммарного излучения во всей видимой области спектра для импульсных разрядов в разных газах приведены на рис. 1. Сопоставление этих осциллограмм с осциллограммами тока показывает, что для суммарной интенсивности всех газов наблюдается такая же периодичность с затуханием, как и для силы тока разряда. Оказалось, что для всех исследованных молекулярных

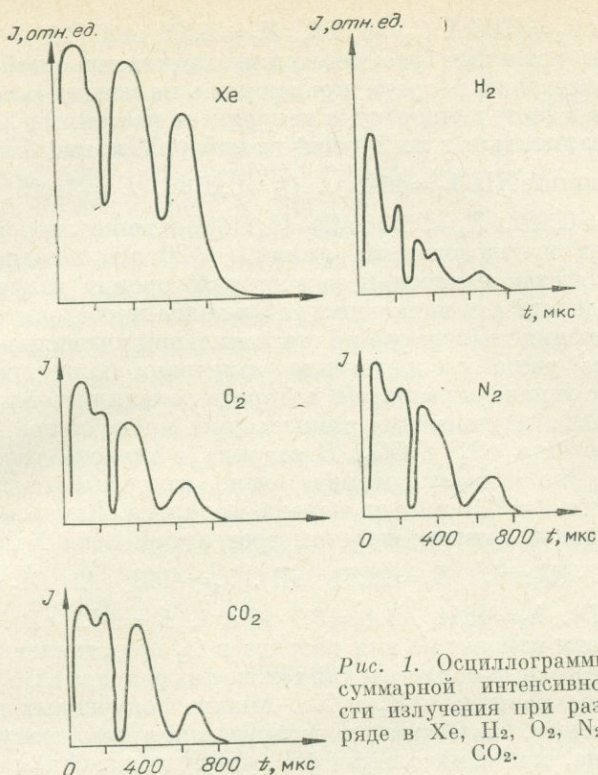


Рис. 1. Осциллограммы суммарной интенсивности излучения при разряде в Xe, H₂, O₂, N₂, CO₂.

газов интенсивность излучения за первый полупериод тока имеет два максимума. Во втором полупериоде два максимума явно выражены только для излучения водородной плазмы. Разряд в ксеноне дает в пределах каждого полупериода по одному максимуму. Однако в первом полупериоде наблюдается характерная выпуклость на падающей части осциллограммы, вид которой говорит о том, что в этом случае максимумы просто не разрешены. Заметим также, что в момент прохождения силы тока через нуль интенсивность излучения во всех молекулярных газах снижается почти до нуля. Для ксенона же излучение в этот момент времени хотя и уменьшается более чем в два раза, но остается значительным.

Температура измерялась для 4—5 фаз разряда в пределах первого полупериода. В каждой фазе находилось распределение температуры по поперечному сечению разряда. При разряде в O₂ и CO₂ температуры определялись по относительной интенсивности линий ионов кислорода OII. Вначале использовались пары из 5 линий OII в разных комбинациях. Предварительные измерения показали, что по разным парам линий температуры совпадают в пределах 1000°. Поэтому в дальнейшем все измерения проводились по наиболее удобной для измерений паре линий OII $\lambda_1 = 4641 \text{ \AA}$ ($f_1 = 0,278$, $E_1 =$

$=25,65$ эВ) и $\lambda_2=4596 \text{ \AA}$ ($f_2=0,386$, $E_2=28,36$ эВ) [1,2]. Результаты измерений к истинным распределениям интенсивностей линий по поперечному сечению разряда приводились по методу Бокастена [3]. При разряде в азоте температура измерялась по ионным линиям NII. После предварительных измерений из набора 8 линий была выбрана одна пара линий NII $\lambda_1=4643 \text{ \AA}$ ($f_1=0,0796$, $E_1=21,15$ эВ) и $\lambda_2=4803 \text{ \AA}$ ($f_2=0,102$, $E_2=23,24$ эВ) [1,2]. Большие энергии нижних уровней всех использованных линий (~ 20 эВ) исключают искажение результатов измерений за счет реабсорбции излучения. При разряде в водороде для начальных фаз разряда проведены только оценочные измерения температур по относительной интенсивности линий H_α и H_β без учета распределения излучения по радиусу разряда. После 80 мкс от начала разряда в водороде появлялись ионные линии кислорода OII, и измерения температуры проводились по тем же линиям, что и в O_2 и CO_2 . В разряде в ксеноне распределение температуры по радиусу разряда было измерено только для момента времени $t=220$ мкс от начала импульса. Измерения велись по относительным интенсивностям трех линий иона XeII: $\lambda_1=5122 \text{ \AA}$ ($A_1=2,47 \cdot 10^{8} \text{ с}^{-1}$, $E_1=16,51$ эВ), $\lambda_2=4921 \text{ \AA}$ ($A_2=7 \cdot 10^{8} \text{ с}^{-1}$, $E_2=15,26$ эВ), $\lambda_3=4844 \text{ \AA}$ ($A_3=3,7 \cdot 10^{8} \text{ с}^{-1}$, $E_3=14,1$ эВ).

Результаты измерений для разряда в O_2 представлены на рис. 2. Аналогичные кривые получены для тех же фаз разряда в CO_2 и N_2 и для отдельных фаз разряда в H_2 и Хе. Анализ полученных данных показал следующее. Все кривые распределения температуры по радиусу разряда, кроме начальных фаз, имеют пологий ход с заметным спадом температуры, начиная с 3 мм от оси разряда. В начальных фазах (до 70 мкс) спад заметен начиная с двух и менее миллиметров

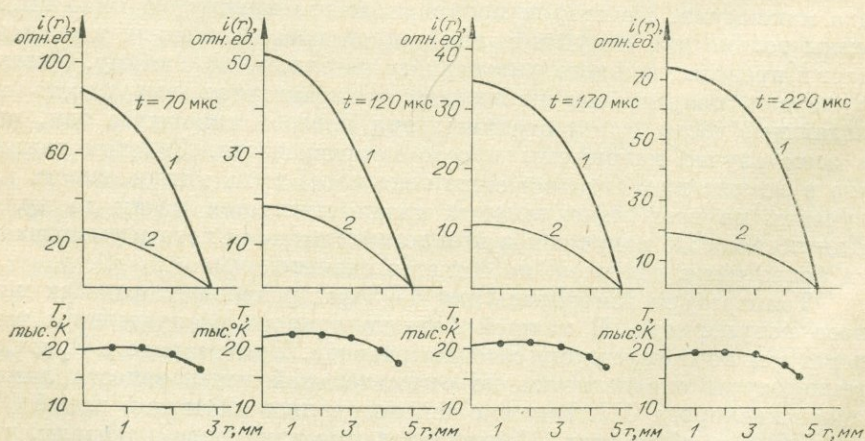


рис. 2. Распределение интенсивностей линий OII $\lambda_1=4641 \text{ \AA}$ и $\lambda_2=4596 \text{ \AA}$ и температуры по сечению разряда в кислороде в различные моменты времени от начала разряда.

от оси разряда. Оказалось, что температуры для соответствующих фаз разряда в разных газах близки и в пределах ошибок измерений их можно считать одинаковыми. Поэтому можно было построить одну общую для всех газов кривую зависимости температуры от времени в первый полупериод. Такая кривая для точки, находящейся на оси разряда, представлена на рис. 3. Видно, что максимум температур (T) и тока (I) достигается примерно в один и тот же момент времени. Максимальная температура на оси разряда около $24\ 000^\circ\text{K}$. Чтобы объяснить двойной максимум тока за первый полупериод, а также универсальность изменения силы тока со временем и температурные зависимости, предполагается провести дополнительные осциллографические измерения излучения в разных областях спектра и определение электронных концентраций в разряде.

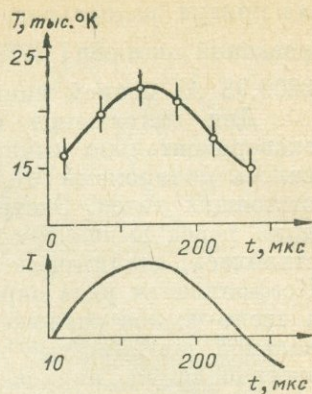


Рис. 3. Изменение температуры плазмы разряда со временем и осциллограмма тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Грим. Спектроскопия плазмы. М., Атомиздат, 1969.
2. А. Р. Стриганов, Н. С. Свентицкий. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М., Атомиздат, 1966.
3. К. Bockasten. J. Opt. Soc. Am., 51, № 9, 943 (1961).

РАДИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАШИННОЙ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ

Л. А. Синельникова, Л. А. Спекторов

Изучалось радиальное распределение температуры, концентрации атомов и молекул в дуге постоянного тока с силой тока 10 А, стабилизированной большим количеством кальция.

При определении радиального распределения интенсивностей спектральных линий, полос необходимо осуществить обратное преобразование Абеля. Конечная же чувствительность регистрации спектров не позволяет измерить интенсивности линий на их периферии. Это вызывает необходимость экстраполяции до нуля наблюдаемых значений интенсивностей. Для исследования возможности такой экстраполяции выбран ряд различных по фор-

ме кривых радиального распределения интенсивностей неабсорбированной линии Sn I 2779,81 Å; сильно реабсорбированной линии Ca I 3209,93 Å; ионной линии Sn II 2486,99 Å.

Для нахождения истинных радиальных интенсивностей $i(r)$ экспериментально измеренное распределение $J(x)$ аппроксимировалось полиномами Чебышева, ортогональными на системе равноотстоящих точек. Экстраполяция наблюдаемых интенсивностей до нуля перед выполнением обратного преобразования Абеля осуществлялась аналитически продолжением аппроксимирующего ряда. Коэффициенты ряда определялись способом наименьших квадратов, а число членов разложения выбиралось в соответствии с функциональной зависимостью и точностью исходных данных $J(x)$. Такая экстраполяция, аппроксимация и выполнение обратного преобразования Абеля производились по методике, разработанной в лаборатории физики газового разряда Академии наук Киргизской ССР.

Исследовалась область экстраполяции до нуля наблюдаемых значений интенсивностей. В программу экстраполяции, составленную на языке ФОРТРАН для ЭЦВМ «Минск-22», вводились все значения почернений выбранных спектральных линий на всем их протяжении. Так были рассчитаны средние радиусы для исследуемых спектральных линий: Ca I — 6 мм, Sn I — 4, Sn II — 2,5 мм. Далее исходные значения почернений спектральных линий обрывались на 1 и 2 мм от края линий. В первом случае кривая распределения интенсивностей хорошо восстанавливалась на расстоянии до 1 мм от границы обрыва, во втором случае на конце участка экстраполяции отклонения в сторону меньших значений достигали 50—70%. На рис. 1 приводится типичная исходная кривая распределения интенсивностей с выделенной областью экстраполяции, а также различные случаи обрыва приводимой кривой интенсивностей. Эти исследования

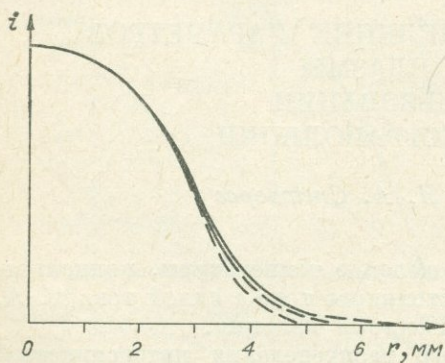


Рис. 1. Типичная исходная кривая (сплошная) распределения интенсивностей с областью экстраполяции (штриховые участки кривых) и кривые распределения с различными областями экстраполяции.

показали, что принятым методом можно хорошо экстраполировать наблюдаемые значения интенсивностей до 2 мм за пределы фотометрирования.

В исследуемой дуге экспериментально определено по относительной заселенности энергетических уровней атомов олова радиальное распределение температуры, приведенное на рис. 2. Согласно заложенному в самом методе критерию существования бoльцмановского распределения (БР) атомов по возбужденным состояниям установлено существование БР в исследованном сечении столба дуги. По полученному распределению

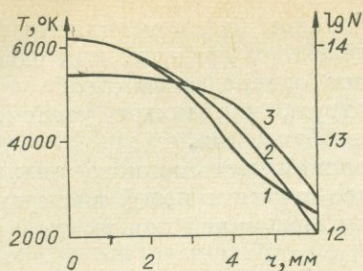


Рис. 2. Экспериментальное радиальное распределение температуры (1), теоретическая кривая температуры (2), кривая распределения концентрации атомов олова (3).

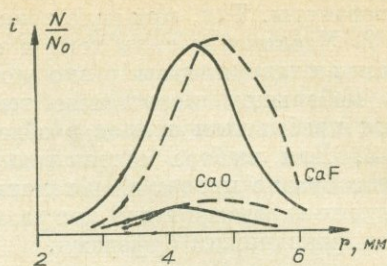


Рис. 3. Относительное распределение интенсивности свечения (сплошная линия) и концентрации молекул (штриховая линия) CaF и CaO .

температуры и по абсолютной интенсивности рассчитано абсолютное радиальное распределение концентрации атомов олова. Концентрация атомов олова на оси $N_0 = 5,26 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. На рис. 2 также приводятся полученная кривая распределения концентрации атомов олова и теоретическая кривая радиального распределения температуры, вычисленная по формуле, предлагаемой И. А. Крикбергом и Е. В. Смирновой [1]. Из рисунка видно, что до $r \approx 3$ мм экспериментальные значения температуры в пределах точности метода совпадают со значениями, полученными по формуле. На расстоянии $r = 4$ мм от оси расхождения достигают $\sim 15\%$.

Рассчитано также радиальное распределение интенсивностей молекулярных полос и относительной концентрации молекул CaF и CaO . Из рис. 3 видно, что максимум интенсивности полоса молекулы CaF имеет на расстоянии $\sim 4,5$ мм от оси разряда, а молекулы CaO — 4 мм от оси. Это различие отражает относительное радиальное распределение молекул CaF и CaO по радиусу столба дуги, имеющих существенно различные энергии диссоциации ($E_D(\text{CaO}) = 5,9$ эВ, $E_D(\text{CaF}) = 2,34$ эВ). На рисунке также приведено относительное распределение концентрации молекул CaF , CaO . Максимумы кривых концентрации, как и следует ожидать, располагаются несколько ($\sim 0,5$ мм) дальше максимумов кривых интенсивностей свечения.

Для изучения влияния мощности, атомно-молекулярного состава атмосферы на поле температур в столбе дугового разряда было найдено радиальное распределение температуры в дуге постоянного тока (сила тока $i = 10$ А, расстояние между электродами $d = 10$ мм), стабилизированной натрием, алюминием и в чисто угольной дуге. Для дуги с силой тока $i = 5$ А определено радиальное распределение температуры со стабилизирующими натрием, калием, алюминием, литием.

Рассмотрение кривых распределения температур в исследованных дугах позволяет сделать следующие выводы.

1. При определенных силах тока определенные буферы создают наиболее широкую область высвечивания атомов с медленным спадом

температуры. Так, при силе тока 10 А таким буфером является Са.

2. Увеличение силы тока в определенных пределах при одинаковом составе плазмы резко повышает однородность столба дуги при небольшом повышении температуры, что может увеличить время пребывания атомов в области возбуждения.

3. Для выбора оптимальных условий эмиссионного анализа целесообразно провести систематическое изучение полей температур и других параметров для дуг различных мощностей при их стабилизации различными буферами.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Кринберг, Е. В. Смирнова. Изв. СО АН СССР. Сер. техническая, № 13, вып. 3 (1968).

ОБ ОЦЕНКЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ ПО АСИММЕТРИЧНО САМООБРАЩЕННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ ЛИНИЯМ

Н. С. Терпугова

Как известно, параметры контура спектральной линии (сдвиг, полуширина, интенсивность) связаны однозначно с такими величинами, как температуры и концентрации атомов и электронов в плазме, и служат источником информации о последних. Но почти все хорошо известные методы измерений исключают влияние реабсорбции на форму спектральной линии. Однако существует довольно обширный класс источников света, где реабсорбции избежать практически не удается. Более того, спектральные линии получаются асимметрично самообращенными.

В последнее время создан ряд теорий, позволяющих математически описать форму контура спектральной линии, излучаемой неоднородной оптически плотной плазмой [1, 2]. В частности, параметрические представления контура дают возможность разработать экспериментально не слишком сложные методы диагностики плазмы по асимметрично самообращенным линиям.

Возьмем, к примеру, наиболее простое однопараметрическое приближение для распределения интенсивности по контуру спектральной линии [2]:

$$I(x) = A Q(\alpha x - \beta) \exp[-pQ(\gamma x - \delta)] \times \\ \times \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[pQ(\gamma x - \delta)]^{2i}}{2(2i+1)!} q(1+q^{i-1}) \right\}. \quad (1)$$

Здесь $Q(z)$ описывает форму нереабсорбированной линии; $x = v - v_0$; α^{-1} — полуширина линии излучения; β — сдвиг линии излучения; $\gamma = \frac{\sigma}{\alpha}$ — отношение полуширин линий излучения и погло-

щения; $\delta = \frac{\Delta}{\alpha}$ — отношение сдвига линии поглощения к полуширине линии испускания; p — оптическая плотность плазмы; g — степень неоднородности источника. Все эти параметры связаны простыми выражениями с температурой и концентрацией атомов и электронов плазмы. Степень неоднородности q изменяется от 0 до 1 и охватывает все типы источников от резко неоднородного (излучающие атомы сосредоточены на оси) до однородного слоя, когда излучатели распределены равномерно по всему источнику. В общем случае автором уже предлагалось использовать для оценки параметров контура небезызвестный метод наименьших квадратов [3]. Для этого на экспериментально построенном контуре спектральной линии берется 50—100 точек и составляются уравнения:

$$\sum_{i=1}^n [I_{\text{эксп.}}^i - I_{\text{теор}}^i(\alpha, \beta, \gamma, \delta, p, q, A)]^2 = \min_{\alpha, \beta, \gamma, \delta, p, q, A} \quad (2)$$

Эти уравнения численно решаются и в результате находятся величины $\alpha, \beta, \gamma, \delta, p, q, A$ и погрешности измерений. От этих параметров уже нетрудно перейти непосредственно к параметрам плазмы.

Расчеты производились на ЭЦВМ М-20, и оказалось, что решение данных уравнений требует довольно много машинного времени, особенно когда форма нереабсорбированного контура $Q(z)$ описывается функцией Фойгта. Большая часть машинного времени идет именно на счет интеграла Фойгта. В этом случае целесообразно аппроксимировать интеграл более простой функцией, а именно известным в математике распределением Стьюдента:

$$Q(z) = \frac{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{m-1}{2}\right)} \left(1 + \frac{z^2}{m}\right)^{-\frac{m}{2}} \quad (3)$$

Оно так же, как и интеграл Фойгта, в предельных случаях совпадает с доплеровским ($m = \infty$) и дисперсионным ($m = 0$) распределениями. Если положить параметр Фойгта $a = \frac{1}{m}$, то при конечных m графики обеих функций совпадают в пределах точности эксперимента.

Если же форма нереабсорбированной линии дисперсионная или доплеровская, а источник света резко неоднородный ($q = 0$), целесообразнее построить один раз номограммы и пользоваться ими сколько угодно.

Для этого на экспериментальном контуре надо измерить интенсивности в левом максимуме I_0 , в минимуме I_1 и в правом максимуме I_2 , а также расстояния между левым максимумом и минимумом $x_1 - x_0$ и между левым и правыми максимумами $x_2 - x_0$.

Условие экстремума $\frac{\partial I(x)}{\partial x} = 0$ преобразовывается в систему двух уравнений с двумя неизвестными δ и $\eta = \gamma(x_1 - x_0)$, по которым затем строятся номограммы для определения последних. На рисун-

как приведены номограммы для случая, если нереабсорбированная линия имеет доплеровскую форму. По оси абсцисс откладывается

величина $L = \frac{\ln \frac{I_0^2}{I_1 I_2}}{\ln \frac{I_1}{I_2}}$. Параметры α , β и p находятся из следующих соотношений:

$$\alpha^2 = \ln \frac{I_1}{I_2} \gamma \frac{(\gamma x_1 - \delta) e^{-(\gamma x_1 - \delta)^2} - (\gamma x_2 - \delta) \times}{(x_1 - x_2) \{ [\gamma (\gamma x_1 - \delta) (x_2 - x_1) + 1] e^{-(\gamma x_1 - \delta)^2} - [\gamma (\gamma x_2 - \delta) \times} \rightarrow \frac{\times e^{-(\gamma x_2 - \delta)^2}}{\times (x_2 - x_1) + 1] e^{-(\gamma x_2 - \delta)^2} \}; \quad (4)$$

$$\beta = \alpha \frac{x_2 (\gamma x_1 - \delta) e^{-(\gamma x_1 - \delta)^2} - x_1 (\gamma x_2 - \delta) e^{-(\gamma x_2 - \delta)^2}}{(\gamma x_1 - \delta) e^{-(\gamma x_1 - \delta)^2} - (\gamma x_2 - \delta) e^{-(\gamma x_2 - \delta)^2}}; \quad (5)$$

$$P = \ln \frac{I_1}{I_2} \frac{1}{e^{-(\gamma x_2 - \delta)^2} [\gamma (\gamma x_2 - \delta) (x_2 - x_1) + 1] - e^{-(\gamma x_1 - \delta)^2} \times} \rightarrow \frac{1}{\times [\gamma (\gamma x_1 - \delta) (x_2 - x_1) + 1]}. \quad (6)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Bartels. *Zs. Phys.*, **125**, 597 (1949).
2. Н. Т. Преображенский. Спектроскопия оптически плотной плазмы. Новосибирск, «Наука», 1971.
3. Н. С. Терпугова. *Изв. СО АН СССР. Сер. химическая*, № 3 (1968).

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ИССЛЕДОВАНИЯХ ЭРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМПУЛЬСНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО СВЕТА

Ю. П. Андреев, В. А. Кайгородов

В процессе разработки газоразрядных приборов и решения технологических задач возникает необходимость количественной и качественной оценки эрозии конструкционных материалов. При изучении этого процесса широкое распространение получили весовые и химико-аналитические методы исследования, недостатком которых является разрушение приборов. Поэтому в работе проведено исследование эрозии электродов и оболочки импульсных источников света путем прямой регистрации спектров излучения конструкционных материалов и дано сравнение с результатами, полученными другими физико-химическими методами исследования.

В импульсных лампах типа ИФП-800 при энергии разряда 800 Дж и длительности импульса $t \approx 500$ мкс испаряется $18 \cdot 10^{-6}$ г ($2 \cdot 10^{10}$ ат/см³) электродного материала [1], что значительно больше предельной чувствительности фотографического метода спектрального анализа ($1,6 \cdot 10^7$ ат/см³ для ИСП-30 и фотопластинок типа II [2]). Следовательно, метод прямой регистрации спектров излучения конструкционных материалов может быть использован для исследования процессов эрозии материалов в импульсных источниках света.

Опыты, поставленные на 20 лампах ИФП-800 с ксеноновым наполнением, показали, что разброс значений относительных интенсивностей линий вольфрама и кремния (коэффициент вариации) при одинаковых параметрах разряда обычно составляет 10—15%. Воспроизводимость спектров для одной и той же лампы, найденная на основании 20 измерений, равна 4—5%. Таким образом, с вероятностью 67% можно говорить о наличии значимого расхождения в эксперименте, если отклонение интенсивности спектральных линий составляет $\approx 15\%$.

В предположении локального термодинамического равновесия [3] интенсивность спектральной линии выражается формулой

$$J = N_0 \frac{g_e}{g_0} e^{-\frac{E_e}{kT}} h\nu \cdot A_{ei}. \quad (1)$$

Попадая на фотопластинку, излучение вызывает почернение:

$$S = \gamma \lg(Jt)^P - \gamma \lg H_i, \quad (2)$$

где J — интенсивность падающего света; S — почернение на фотопластинке в области нормальных почернений; t — время экспозиции; P — постоянная Шварцшильда, H_i — инерция фотоэмульсии.

Из уравнений (1) и (2) получаем

$$S = \frac{-\gamma R}{T} + \gamma \lg N_0 + C + B + P\gamma \lg t, \quad (3)$$

где

$$R = \frac{E_e}{k} \lg e; \quad C = \gamma \lg \left(\frac{g_e}{g_0} h\nu \cdot A_{ei} \right); \quad B = -\gamma \lg H_i.$$

Из выражения (3) видно, что интенсивность спектральной линии зависит от температуры, концентрации частиц, поступивших в разряд, и длительности разряда.

Экспериментальная часть. Процессы разрушения электродных материалов и кварцевой оболочки импульсных ламп типа ИФП-800 и ИФП-2000 регистрировались с помощью кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-30. Использовались однолинзовая и трехлинзовая системы. Спектры фиксировались на фотопластинках типа II чувствительностью 14 ед. ГОСТ. При этом для нормального экспонирования спектров требовались 1—2 вспышки.

Находилось изменение процесса эрозии в зависимости от 1) электрических параметров разряда, 2) природы газа, 3) времени работы ламп и 4) распределения испаряемых материалов вдоль оболочки.

На основании исследований можно сделать некоторые общие замечания, касающиеся спектральной регистрации процесса эрозии. Спектральные линии кремния обычно распределены вдоль всего электродного промежутка и усиливаются в средней части лампы. Эти линии имеют почти всегда более или менее выраженное самообращение.

Следует отметить, что контуры нормальных и самообращенных спектральных линий кремния иногда не совпадают (различие составляет $\sim 0,5 \text{ \AA}$). Это обстоятельство связано с проявлением доплеровского эффекта, возникающего при взаимодействии излучающих атомов кремния, находящихся в центральной области плазмы, с поглощающими атомами, испаряющимися с внутренней поверхности кварцевой трубки и движущимися от нее. Расчеты показали, что скорость паровых струй кремния во время вспышки достигает $\sim 50 \text{ км/с}$.

Линии вольфрама усиливаются в приэлектродных областях (рис. 1). Сравнивая интенсивности спектральных линий вольфрама в катодной и анодной областях, можно заметить, что интенсивности линий вольфрама в анодной области почти всегда больше, чем в катодной, особенно для случая кислородсодержащих молекулярных газов. Анализ распределения налета вдоль оболочки лампы, произведенный химико-спектральным методом, дает аналогичные результаты. Металлографический анализ электродных материалов также подтверждает большее разрушение анода по сравнению с катодом в среде кислородсодержащих газов.

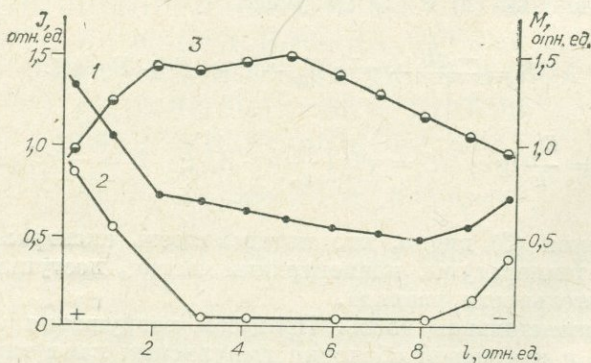


Рис. 1. Распределение вольфрама и кремния по длине оболочки лампы ($p_{\text{CO}_2} = 50$ торр, $U = 2,0$ кВ, $C = 150$ мкФ, $L = 140$ мгГн).

1 — прямой спектральный метод — W (2397 Å); 2 — анализ налетов — W; 3 — прямой спектральный метод — Si (2987,6 Å).

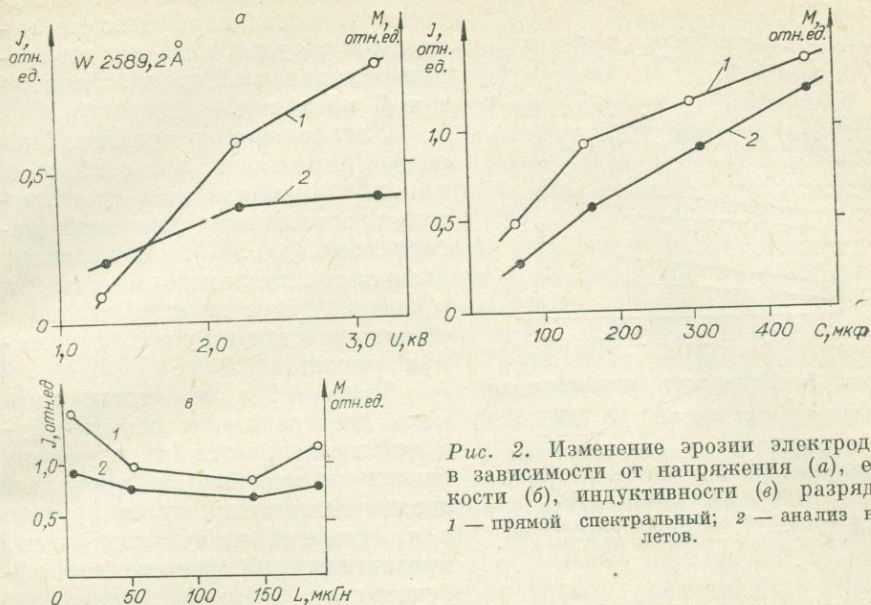


Рис. 2. Изменение эрозии электродов в зависимости от напряжения (а), емкости (б), индуктивности (в) разряда. 1 — прямой спектральный; 2 — анализ налетов.

По мере работы ламп и образования налетов на колбе наблюдается общее понижение интенсивности спектра, особенно в тех местах спектрограммы, которые соответствуют местам сосредоточения наиболее плотных налетов. Поэтому при проведении исследований накапливался значительный статистический материал.

Исследования влияния электрических параметров на эрозию конструкционных материалов показывают, что в интервале изменения напряжений 2—3,5 кВ, емкостей 150—450 мкФ и дополнительной индуктивности 0—150 мкГн метод дает качественно такие же зависимости, как и обычные химико-спектральные методы, применяемые для изучения эрозии посредством определения химического состава налетов на поверхности кварцевой оболочки и электродов (рис. 2).

Измерения температуры в плазме в среде O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 по длине лампы и при изменении электрических параметров показали, что температура изменяется незначительно и составляет $18\,000 \pm \pm 2000^\circ\text{C}$.

Следовательно, приведенные данные характеризуют эрозию материалов импульсных источников света.

Изучение эрозии в среде молекулярных газов и их смесей с ксеноном показало, что наибольшее разрушение вольфрама происходит в присутствии кислорода, наименьшее — в среде водорода. При этом кварцевая оболочка, наоборот, разрушается в наибольшей степени в среде водорода. Эти тенденции, выявленные прямым спектральным методом, хорошо согласуются с данными, полученными

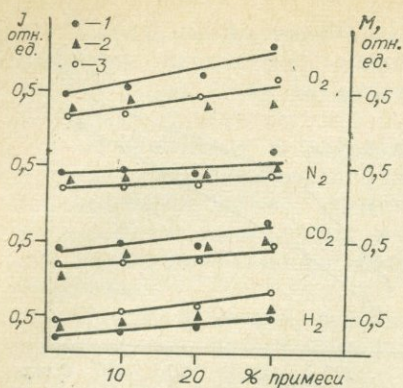


Рис. 3. Изменение интенсивности спектральных линий W (2397,6 Å) и Si (2987,6 Å) от содержания молекулярных газов в ксеноновом наполнении ламп ИФП-800.

1, 2 — прямой спектральный метод (1 — W, 2 — Si); 3 — анализ налетов (W).

Полученные данные по эрозии материалов в лампах используются для решения некоторых технологических задач, оценки качества приборов, определения физико-химических процессов на границе плазмы с электродами и оболочкой ламп.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Кубышкин. В кн.: Сильноточные электрические контакты. Киев, «Наукова думка», 1970.
2. С. Л. Мандельштам. ЖПС, 1, 1, 5 (1964).
3. И. С. Маршак. Импульсные источники света. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.

СТАБИЛИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ В ДУГЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

М. А. Алексеев, Е. С. Шестакова,
С. П. Попова, В. А. Дмитриева

Один из способов стабилизации условий возбуждения атомов — введение в плазму дуги спектроскопических «буферов». В качестве буфера используются различные соединения, чаще всего галогениды щелочных и некоторых других элементов. Добавленные не-

химико-спектральным анализом налетов, металлографическим методом и результатами по измерению механической прочности кварцевой оболочки.

Увеличение содержания молекулярных газов в ксеноновом наполнении приводит к увеличению эрозии конструкционных материалов (рис. 3). Применение химико-спектрального метода для проверки полученных результатов также свидетельствует о возрастании эрозии.

Таким образом, метод прямого спектрального анализа, будучи примененным к изучению физико-химических процессов эрозии материалов, используемых в импульсных источниках света, представляется достаточно эффективным.

посредственно к пробам, в результате высокой летучести они испаряются в первые же моменты горения дуги. В этих условиях ожидать стабилизации разряда, в особенности при возбуждении атомов элементов средней и малой летучести, не следует. Р. Р. Швангирадзе, К. А. Оганезов и другие [1] предложили электрод со ступенчатым отверстием: в нижнее отверстие вносится смесь буфера с графитом, а в верхнее — проба с буфером. Применили дугу постоянного тока. Получили значительную стабилизацию температуры плазмы и улучшение воспроизводимости анализа.

Так как для аналитических линий большинства элементов оптимален в отношении чувствительности интервал температуры дуги 4800—5800°K, то «чистая» угольная дуга, а также дуга с высокой концентрацией щелочных металлов не являются оптимальным источником возбуждения спектров [2], поэтому необходимо обратить внимание на количественное содержание в смеси буферов, на способы их введения [3] и на состав самих буферов [4].

Задача нашей работы — изучение влияния ступенчатого электрода в сочетании с «носителем» на стабилизацию разряда дуги переменного тока и на интенсивность спектральных линий Li, K, Cu, Ag, Zn, Sr, Cd, Al, Si, Ti, V, Pb, Bi.

Исследование проводилось путем сравнения почернений и интенсивностей в спектрограммах, полученных в следующих трех вариантах.

1. Нижний электрод — ступенчатый, в верхнее отверстие (3×3 мм) помещается проба, а в нижнее (1,5×6 мм) NaCl+уголь (1 : 1 по весу). В верхний электрод помещен NaCl с графитом.

2. Верхний электрод — угольный. Нижний электрод — ступенчатый (проба в верхней и буфер в нижней части).

3. Верхний электрод — угольный. В нижнем электроде с обычным отверстием — проба.

Проба готовилась на чистом угольном порошке, исследуемые элементы вводились в виде окислов.

Температура разряда определялась по линиям Sn 3009 Å и 2850 Å, вероятности переходов которых взяты из [5]. Sn вводился в пробу в количестве 0,1%.

Спектры снимались на спектрографе ИСП-30 на движущейся кассете через каждые 30 с в течение 2,5 мин при силе тока в 10 А и дуговом промежутке 3 мм. Источник возбуждения — генератор дуговой ДГ-2.

Результаты измерений приведены в таблице.

Всего проведено и обработано 400 снимков спектра.

Из таблицы видно, что при введении NaCl у всех 13 элементов интенсивность атомных линий увеличивается, причем при применении ступенчатого электрода эффект увеличения интенсивности больше и сохраняется до последней минуты горения дуги. Это можно объяснить тем, что «носитель» NaCl из нижнего отверстия ступенчатого электрода поступает не сразу, а по мере того, как электрод разогревается, и действие свое как «носитель» сохраняет долго.

Почернения линий в течение экспозиции

Элемент	$\lambda, \text{Å}$	$V_i, \text{эВ}$	$E, \text{эВ}$	1 вариант					2 вариант					3 вариант				
				30	60	90	120	150	30	60	90	120	150	30	60	90	120	130
K	3217,1	4,3	3,86	112	56	53	64	28	100	160	117	120	122	99	102	105	106	113
Li	3232,4	5,4	3,83	67	31	23	28	19	124	82	41	33	35	127	95	59	39	36
Sr	3464	5,69	6,62	106	44	41	39	47	114	110	67	48	53	113	117	102	85	66
Al	3082	6,0	4,02	159	68	42	33	68	188	189	153	87	86	189	186	185	188	179
V	3184	6,73	3,9	138	60	48	56	88	176	179	147	118	124	178	181	182	183	182
Ti	2956	6,83	4,24	68	24	20	18	23	121	117	72	34	44	118	114	119	123	114
Bi	3067	7,0	4,0	167	—	—	—	—	190	178	106	—	—	188	182	147	88	—
Ag	3280	7,5	3,78	187	127	83	42	—	188	186	178	113	77	183	190	179	180	165
Cu	3247	7,7	3,87	170	142	115	86	91	187	179	172	138	119	187	183	182	181	176
Pb	2833	7,4	4,37	83	—	—	—	—	120	100	—	—	—	101	104	62	—	—
Si	2506	8,1	4,95	87	20	—	—	—	80	88	57	—	—	78	60	55	29	—
Cd	3261	9,0	3,80	140	58	48	56	89	186	143	124	117	163	129	130	126	109	106
Zn	3075,9	9,4	4,03	127	79	76	84	119	116	138	139	142	155	114	124	129	130	123

Наилучшая стабильность горения дуги достигается при применении ступенчатого электрода в сочетании с «носителем».

Если рассматривать типы спектров, то:

а) в 3-м варианте наблюдается самая плохая стабильность разряда. Температура плазмы в течение горения дуги колеблется от 6000 до 50 000°К. Спектры не богаты линиями, почернения линий слабые. У Zn, Sr, Sn, Ti, Pb, Bi наблюдается резкое ослабление линий и даже исчезновение через 30 с или 1 мин горения дуги;

б) во 2-м варианте дуга горит более стабильно, но только в течение первой половины времени (1—1,5 мин) горения дуги. Почернения линий в среднем возрастают в 1,5—3 раза;

в) в 1-м варианте дуга горит стабильно. Линии всех элементов появляются в течение всей экспозиции, спектр богат аналитическими линиями. Почернение всех линий в течение экспозиции равномерное. Температура за 3 мин горения колеблется от 4900 до 4700°, т. е. колебание температуры от 900—1000° в третьем варианте снижается до 200—300°, а относительная ошибка от 10% снижается до 3—3,5%.

Чтобы исследовать влияние «носителя» на интенсивность спектральных линий, сравнивались интенсивности линий соответствующего элемента, полученные в 1-м и 2-м типах спектрограмм. Интенсивности линий во 2-м варианте увеличиваются в среднем в 2—3 раза. Далее сравнивались интенсивности линий, полученных в 1-м и 3-м вариантах. В 3-м варианте интенсивность увеличивается в 3—4 раза, для Al даже доходит до 8 раз. Сравнение 2-го и 3-го вариантов показывает, что в 3-м варианте интенсивность увеличивается до 1,5 раз.

Таким образом, применение ступенчатого электрода в сочетании с «носителем» не только стабилизирует разряд, но и увеличивает интенсивность спектральных линий, повышает чувствительность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Р. Швангирадзе и др. ЖПС, 3, 5, 397 (1965).
2. Гольдфарб, Е. В. Ильина. ЖПС, 1 (1963).
3. М. А. Алексеев, Н. В. Лескова. Спектральный анализ в геологии и геохимии. Якутск, 1967.
4. О. П. Семенова, А. В. Дуркина. Оптика и спектроскопия, 2, 1 (1957).
5. Ч. Корлисс, У. Бозман. Вероятности переходов и силы осцилляторов элементов. «Мир», 1968.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ
РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ «НОСИТЕЛЯ»

*М. А. Алексеев, А. Н. Капитонов, Е. И. Васильева,
К. Д. Федорова, М. В. Варламова, Ю. С. Тарасов*

Повышение чувствительности спектрального анализа во многом связано с изучением свойств основного источника возбуждения — электрической дуги — и с процессами переноса частиц в плазме. Данная работа ставила целью изучить зависимость радиального распределения концентрации электронов от концентрации «носителя» в дуге переменного тока.

В связи с большой трудоемкостью работа проводилась в два этапа: исследовали распределение электронов N_e в среднем сечении дуги, затем в сечениях на расстоянии 1 мм от электродов.

Концентрации электронов определяли из уширения линий Ca I 4878Å ($3^1D_2 - 4^1F_2^0$) и 5189Å ($4^1P_1 - 5^1D_2$), используя нестационарную теорию уширения [1]. Необходимые для расчетов данные для этих линий Ca взяты из работы [2]. Указанные элементы вводились в виде окислов. Температура разряда определялась по относительной интенсивности линий Cu I 5106Å и 5218Å . При исследовании в среднем сечении дуги проба состояла из угольного порошка 5% Ca, 1% Cu, 5% Cd. При исследовании в других сечениях кадмий в пробе отсутствовал, так как наше первоначальное намерение проверить данные, полученные по линиям Ca, еще и по линиям Cd I 4678Å , $4799,9\text{Å}$, $5085,8\text{Å}$, испытывающим, согласно [3], уширение в неоднородных полях, не было выполнено из-за того, что эти линии получаются недостаточно широкими. «Носителем» служил хлористый цезий, вводимый в концентрациях 1 и 10%.

Пробу набивали в нижний угольный электрод с диаметром канала 3 мм, глубиной 4 мм. Верхний электрод был заточен на конус. Межэлектродный промежуток составлял 3,5 мм. Источником разряда служил генератор ДГ-2. Сила тока равнялась 6 А. Выбранное сечение разряда, повернутое на 90° системой зеркал, проектировалось на щель спектрографа ДФС-8 с обратной линейной дисперсией 6Å/мм . Обработку фойгтовского контура линий проводили по методу, описанному в [1] и [4]. Аппаратурную функцию считали равной $0,1\text{Å}$ (ширина щели спектрографа составляла $0,01\text{мм}$). Экспозиция равнялась 30 с. Спектры каждой пробы снимали 10 раз на фотоластинку типа «Изоорто» чувствительностью 45 ед. ГОСТ.

Контур линий строили по точкам. Концентрацию электронов определяли из интегральной полуширины. Интегральная температура $T(r)$ представлена на рис. 1.

Радиальное распределение $N_e(r)$, полученное по линиям Ca 5189 Å и 4878 Å, в пределах ошибок совпадает, поэтому на рис. 2 представлены результаты, полученные по линии Ca 4878 Å. Кривые 1, 2, 3 соответствуют концентрации Cs в пробе 0; 1; 10%. Графики а, б, в относятся к различным сечениям, расположенным соответственно у верхнего электрода, в середине промежутка и у нижнего электрода. При введении 10% Cs температура не определялась, так как линии меди сильно ослабляются. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. С введением «носителя» температура уменьшается, концентрация N_e увеличивается и имеет порядок $10^{+15} - 10^{+16}$ см⁻³.
2. Для области у нижнего электрода наблюдаются большие градиенты $N_e(r)$, чем в других сечениях.
3. Распределение $N_e(r)$ в центральных зонах становится более равномерным при введении 1% Cs и ухудшается при 10% Cs. Возможно, это связано с тем, что при малых содержаниях Cs «бегание» канала разряда приводит к мнимому улучшению равномерности распределения $N_e(r)$.

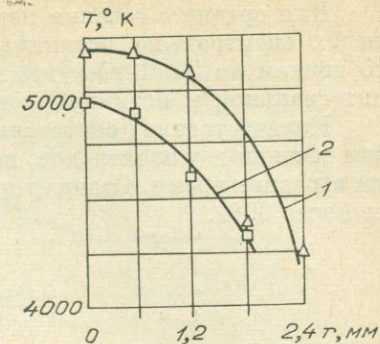
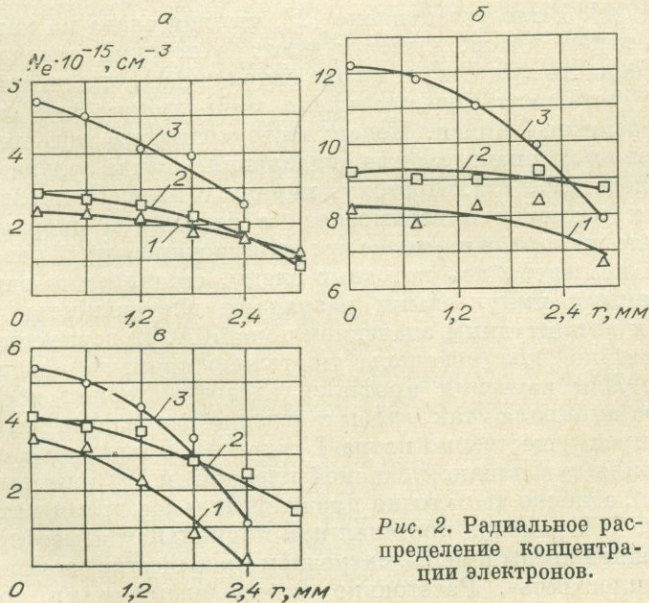


Рис. 1. Радиальное распределение температуры, измеренной по линиям Ca 4878 Å (1) и Ca 5189 Å (2).

Рис. 2. Радиальное распределение концентрации электронов.

Для среднего сечения пересчет интегральной полуширины в четырех спектрах на истинную полуширину методом Бокастена по 10 точкам на ЭВМ «Сетунь» не привел к существенному различию интегральной и истинной концентрации электронов.

Количественное сопоставление результатов, полученных в среднем сечении и у электродов, не проводили, так как они были получены в разное время. Стандартная ошибка определения N_e составляет не более 30%.

ЛИТЕРАТУРА

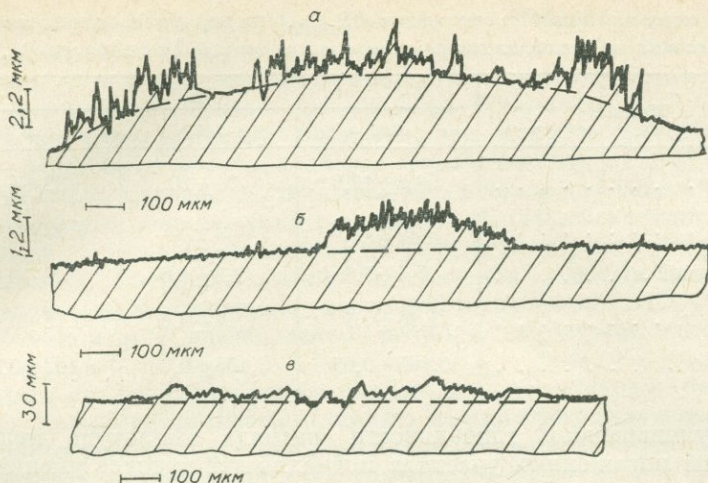
1. И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963.
2. М. А. Мазинг. Труды ФИАН, XXV, 55 (1961).
3. Л. И. Гречихин. ЖПС, XI, 2 (1969).
4. В. Ф. Китаева. Труды ФИАН, XI, 3 (1959).

ПРОФИЛИ СЛЕДОВ, ОСТАВЛЯЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ РАЗРЯДОМ НА КАТОДАХ

И. Ф. Селиверстова, Н. Ф. Цыганков

При протекании импульса тока между электродами происходит разрушение их поверхности. Поражение электрода в этих случаях обычно рассматривается как интегральная эрозия вещества малыми порциями [1]. Было установлено [2], что вид следа на катоде определяется типом пятен, существующих в течение разряда. Когда катодная область существует в виде пятен типа I, она на поверхности электрода оставляет большое число микролунок, как отдельных, так и перекрывающихся. Поверхность электрода под пятнами II типа может иметь значительные оплавления, иногда сравнимые с размерами следа (Sn, Zn). Поэтому, наряду с изучением общего вида следов, их размеров и взаимосвязи с динамикой опорных пятен, представляет интерес и изучение профиля эродированной поверхности.

Нами исследовались катодные следы, оставляемые одиночными однополярными импульсными разрядами длительностью 800, 200 и 10 мкс и амплитудным значением тока 70А. Поверхности катодов предварительно полировались, тщательно промывались и обезжиривались. Для изучения профилей следов материал исследуемых электродов выбирался так, чтобы в течение разряда на катоде существовали преимущественно пятна I типа (Al, покрытый в естественных условиях тугоплавкой окисной пленкой, и Pt) или пятна II типа (Sn, Zn), а также достаточно продолжительное время пятна обоих типов (Fe). Ток разряда протекал при нормальном атмосферном давлении внешней среды в межэлектродном промежутке конфигурацией «острие — плоскость». Расстояние между электродами составляло



Профилограммы следов на алюминиевом (*а*), железном (*б*) и оловянном (*в*) катодах. Длительность импульса тока 800 мкс.

3 мм. Профилограммы следов записывались на лабораторном профилографе (модель 201) с радиусом ошупывающей иглы 0,002 мм. Погрешность равна радиусу иглы.

При записи профилограмм пораженной разрядом поверхности электрода было замечено, что общая отличительная особенность следов на всех рассматриваемых металлах — колебательный характер их профилей. Но рельеф следов на железе, платине и алюминии существенно отличен от рельефа пораженной поверхности на олове и цинке. Для первой группы металлов хорошо заметен выход общего профиля следа над непораженной поверхностью электрода. Особенно четко это просматривается на алюминиевом катоде (см. рисунок, *а*). На профилограмме следа хорошо видно чередование пораженных и непораженных разрядом участков поверхности электрода. На всех рисунках штриховыми линиями указан уровень исходной поверхности под следом. Сложный рельеф следа свидетельствует о наличии большого числа лунок, оставляемых одиночными пятнами.

На железном электроде след от разряда состоит обычно из двух частей. Центральную, круглой формы, создают пятна II типа. Она располагается в пределах диффузной области, оставляемой пятнами I типа. Профиль поверхности, образованной пятнами I типа, трудно отличим от профиля чистой поверхности. В тех местах следа, где в течение разряда существовало пятно II типа, профиль поверхности существенно выступает над остальной частью следа и имеет большую амплитуду колебаний (см. рисунок, *б*).

Следы на олове и цинке определяются главным образом динамикой пятен II типа [3]. Их профили имеют плавные очертания. Преимущественного выхода следа над непораженной поверхностью электрода не наблюдается. На рисунке (*в*) приведена профилограмма следа, полученного на оловянном катоде.

Наибольшее вертикальное отклонение ($H_{\text{наиб}}$, мкм) профилей катодных следов, оставляемых на металлах импульсами тока различной длительности ($t_{\text{и}}$, мкс)

Металл	$t_{\text{и}}$		
	800	200	10
Олово	59,2±17,9	71±20	32±4,3
Цинк	70±11,4	18,8±5,1	4,32±0,91
Алюминий	7,4±7,6	2,3±1,6	1,8±0,012
Платина	1,16±0,7	1,16±0,8	0,78±0,11
Железо	0,165±0,05	0,155±0,08	0,162±0,06

С уменьшением длительности разряда амплитуда колебаний профилей пораженных участков поверхностей катодов уменьшается. Характерный рельеф следов при переходе к самому кратковременному разряду сохраняется на всех исследуемых металлах, кроме цинка. В последнем случае характер профиля становится аналогичным наблюдаемому на следах первой группы рассмотренных металлов. В таблице приведены значения $H_{\text{наиб}}$, характеризующие наибольшее вертикальное отклонение максимально выступающей части профиля следа от максимально углубленной. Указанные данные относятся к разрядам различной длительности. Значение $H_{\text{наиб}}$ для железного электрода соответствует следам, оставляемым пятнами I типа. Из анализа данных следует, что там, где большую часть длительности разрядного тока на катоде существуют пятна I типа, $H_{\text{наиб}}$ невелико и, как правило, мало меняется с изменением длительности разряда (платина, железо). При переходе к следам, оставляемым пятнами II типа, величина поражения значительно увеличивается (цинк, олово). В этом случае при сокращении (10 мкс) длительности разрядного тока $H_{\text{наиб}}$ может существенно уменьшиться (цинк).

Возвышение следов на железе, платине и алюминии над непо пораженной поверхностью электрода могло быть следствием наноса паров материала противоиэлектрода, результатом различных химических реакций, а также изменения структурных свойств поверхностного слоя металла.

Для выяснения влияния переноса материала противоиэлектрода на характер профиля катодного следа применялись аноды из вольфрама и угля, материалов с низкой упругостью пара. При этом отмеченные ранее особенности следов сохранялись.

Чтобы устранить влияние химических реакций на формирование катодного следа, разряд помещался в среду азота или гелия. Свойство выпуклости следа в этом случае также не нарушалось. На легкоплавких металлах олове и цинке при замене среды, в которой протекает разряд, на инертную поражение электрода существенно меняется. Наряду со следами, оставляемыми пятнами II типа, появляются следы от пятен I типа. Очертания пораженных участков становятся

все более извилистыми. Профиль следов, образованных пятнами I типа, и в этом случае также имеет преимущественно выступающий характер, хотя очертания его остаются по-прежнему более сглаженными, чем рельеф следа на тугоплавких металлах.

На железном электроде была замерена микротвердость (по Виккерсу) различных участков следа. Оказалось, что в области следа, образованного пятнами II типа, она более чем в два раза превышает микротвердость непораженного металла. Различие же микротвердостей следа, образованного пятнами I типа, и не пораженной разрядом поверхности электрода лежит в пределах ошибки измерения. Возможно, что образование выпуклости профиля следов связано с изменением под воздействием разряда структуры поверхности металла.

Были сняты рентгенограммы следов, оставляемых пятнами I типа на поликристаллическом железе и монокристаллическом никеле, близком к железу по свойствам и характеру поражения. Лауэграммы показали в месте контакта токопроводящего канала с поверхностью электрода наличие структурных изменений.

При наблюдении в микроскоп с большим увеличением ($\times 500$ — 1000) было замечено, что следы на железе, платине и алюминии состоят из большого числа микролунок. Их диаметры составляют 3—10 мкм (Al). Такие микролуночки могут быть образованы небольшими (диаметр порядка 0,01 мм) катодными пятнами с малым временем существования. Время их существования может составлять в начале разряда ~ 1 мкс, в конце — 5—15 мкс (пт).

Условия локального термического разогрева и быстрого охлаждения участка поверхности электрода могут способствовать его переходу в аморфное состояние [4]. С переходом вещества в аморфную модификацию не только увеличивается его объем (это свойство проявилось в выпуклом характере профилограмм), но и возрастает его удельное сопротивление [5]. Возрастание удельного сопротивления электрода в месте контакта токопроводящего канала должно привести к переходу катодного пятна на участок поверхности, не пораженной разрядом. Этот факт, по-видимому, также является одной из причин кратковременного существования пятна на одном месте, а следовательно, и колебательного характера профиля следа.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Некрашевич. Лекции всесоюзной школы по электрическим контактам и электродам. Ч. 1. Киев, ОНТИ ИПМ АН УССР, 1969.
2. Н. М. Зыкова, В. В. Канцель, В. И. Раховский, И. Ф. Селиверстова, А. П. Устимец. ЖТФ, XL, 11 (1970).
3. Н. М. Зыкова. Канд. дисс. Минск, 1968.
4. П. П. Кобеко. Аморфные вещества. М., Изд-во АН СССР, 1952.
5. W. Felsch. Zeitschrift für Physik, 195, 201 (1966).

МИКРОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

Л. И. Азарова, Т. В. Ланкова, Т. В. Сверкунова

Для проведения микроспектрального анализа нами используется установка, собранная по схеме, предложенной Н. В. Королевым [1—3]. Она состоит из спектрографа, искрового генератора, столика для установки электродов, приставки микроскопа для наблюдения за установкой электродов.

Источником возбуждения служит искровой генератор ИГ-3, в который внесены некоторые изменения для получения выпрямленной высоковольтной микроискры ($U = 6$ кВ). Для анализа используется «мягкий» режим работы генератора [1, 2].

Спектры регистрируются спектрографом СТЭ-1, с кварцевой оптикой и решеткой 600 штр/мм, шириной щели прибора 0,025 мм, однолинзовой системой освещения (ахроматический конденсатор с $F' = 96$ см). Спектр фотографируется на аэрофотопленку «изопанхром» типа 15—1000 чувствительностью 1000 ед. ГОСТ.

Выбранное для анализа зерно или порошок наносится на лейкосапфировую пластинку и под бинокляром вдавливается в плоскую поверхность электродов, изготовленных из медного или алюминиевого стержня. Медные электроды предварительно протравливаются в концентрированной азотной кислоте и промываются дистиллированной водой.

Электроды с нанесенным на них веществом закрепляются на столике в манипуляторах. Наблюдение за установкой и регулирование аналитического промежутка производится с помощью приставки от микроскопа [2]. Для большей стабилизации разряда и повышения чувствительности анализа диаметр площадки электрода выбирается близким к диаметру канала разряда — 0,5 мм. Для повышения чувствительности определения некоторых элементов на одно место на пленке фотографируются спектры двух разрядов с одной пары электродов или двух разрядов с двух пар электродов.

Круг вопросов, решаемых с помощью микроспектрального анализа, весьма разнообразен.

Диагностика зерен неизвестных минералов с целью установления их качественного состава [3, 4].

Полуколичественный анализ отдельных зерен различных минералов на ряд элементов с использованием эталонных образцов этих минералов.

Количественное определение основных элементов и элементов-примесей в минералах. Для этой цели используется метод, основанный на зависимости относительной интенсивности линий элементов от отношения их концентраций в образце [2, 3].

$$\frac{C_i}{C_{\text{осн}}} = \left(\frac{C_i}{C_{\text{осн}}} \right)_{\text{эт}} \cdot \frac{\frac{I_i}{I_{\text{осн}}}}{\left(\frac{I_i}{I_{\text{осн}}} \right)_{\text{эт}}}, \quad (1)$$

где C_i, I_i — концентрация и интенсивность линий любого определяемого элемента; $C_{осн}, I_{осн}$ — концентрация и интенсивность линий основного компонента в исследуемом минерале или эталоне.

Считая, что $\Sigma C_i + C_{осн} = 100\%$, устанавливают процентное содержание i -го элемента в минерале. Плотность почернений аналитических линий всех элементов, обнаруженных в спектре пробы, и фон около них измерялись на МФ-2, переход к интенсивностям осуществлялся, исходя из формулы

$$\frac{I_{л}}{I_{ф}} = 10^{\frac{S_{л}-S_{ф}}{\gamma}} - 1, \quad (2)$$

где γ — фактор контрастности фотопленки.

В качестве эталона использовались порошки минералов с известными содержаниями определяемых элементов.

Определение количественного содержания элементов-примесей в касситеритах и сульфидах.

При микроспектральном анализе требуется один эталон для каждого минерала со значениями определяемых элементов в середине интервала их концентраций в образцах. В качестве эталонов при анализе касситеритов, галенитов, пирротинов, арсенопиритов, халькопиритов использовались химически проанализированные пробы, а при анализе касситеритов также и механическая смесь основы (SnO_2) с окислами определяемых элементов или минералами.

В табл. 1 приведены аналитические линии и чувствительность определения элементов-примесей.

Таблица 1

Аналитические линии и чувствительность определения элементов

Элемент	Аналитические линии, Å	Чувствительность, %	Элемент	Аналитические линии, Å	Чувствительность, %	Элемент	Аналитические линии, Å	Чувствительность, %
	Касситерит		Mn	2933,06	$1 \cdot 10^{-3}$	Pb	3043,90*	
Sn	2913,54*		Fe	2753,28	$1 \cdot 10^{-2}$	Ti	3361,21	$3 \cdot 10^{-4}$
Ti	3075,22	$1 \cdot 10^{-3}$	Ga	2943,64	$6 \cdot 10^{-3}$	Ni	3414,77	$6 \cdot 10^{-3}$
V	3102,29	$6 \cdot 10^{-4}$	Cr	4254,35	$1 \cdot 10^{-3}$	Co	3453,51	$8 \cdot 10^{-3}$
W	4294,61	$5 \cdot 10^{-3}$	Zn	3345,02	$8 \cdot 10^{-3}$	Bi	3067,72	$1 \cdot 10^{-2}$
Zr	3391,98	$2 \cdot 10^{-3}$	Pb	4057,82	$1 \cdot 10^{-3}$	Ag	3382,89	$2 \cdot 10^{-4}$
Be	3131,07	$5 \cdot 10^{-5}$	Сульфидные минералы			Sb	2878,00	$3 \cdot 10^{-2}$
In	4511,32	$6 \cdot 10^{-4}$	Fe	3040,43*		Mn	2933,06	$1 \cdot 10^{-3}$
Sc	4246,83	$3 \cdot 10^{-4}$	As	3075,32*		Zn	3345,02	$8 \cdot 10^{-3}$
Nb	3094,11	$2 \cdot 10^{-3}$	Cu	3010,84*		Pb	4057,82	$1 \cdot 10^{-3}$

* Длины волн аналитических линий основ.

Зависимость коэффициента вариации от крупности проб

№ пробы	Размер частиц, мк	Коэффициент вариации, %							
		Sc	W	V	Cr	Be	Ti	Fe	Mn
1823к	30	30	32	27	23	18	33	26	30
	1—1,5	23	18	13	19	18	25	15	23
1762к	50	28	23	32	23	22	35	35	40
	1—1,5	14	35	15	20	22	17	17	15

Аналізу подвергались отдельные зерна и порошки. При анализе порошков очень важное значение имеет однородность распределения элементов, так как анализируется очень малое количество вещества. Проводилось изучение влияния крупности порошковых образцов на воспроизводимость результатов анализа [5]. Табл. 2 показывает, что мелкое истирание порошков для микроспектрального анализа значительно уменьшает ошибку.

Рассмотренный вид анализа позволяет работать с исключительно малыми объектами (0,02—0,2 мг), с чувствительностью, не уступающей количественному спектральному анализу. Воспроизводимость метода зависит от представительности проб, которая в свою очередь является функцией крупности частиц и распределения их в объектах. Полученные данные свидетельствуют о том, что этот метод вполне применим для диагностики минералов и количественного определения элементов-примесей в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Королев, В. В. Рюхин, С. А. Горбунов. Эмиссионный спектральный анализ. Л., «Машиностроение», 1974.
2. Н. В. Королев. Оптический эмиссионный микроанализ.— В кн.: Определение рудных минералов под микроскопом. Под ред. И. С. Вольнского. Л., «Недра», 1966.
3. Г. А. Осипова, Н. В. Королев, Ю. Г. Лаврентьев. ДАН СССР, 192, 2 (1970).
4. Г. А. Осипова. В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении Северо-Западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970.
5. Г. А. Осипова, Л. И. Азарова и др. Изв. АН СССР. Сер. геол., 5 (1972).

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ
В КРИСТАЛЛАХ CsJ(Tl)

И. А. Березин, Н. Е. Попович, И. Н. Стеньгач

Сцинтилляционные свойства и радиационная стойкость щелочно-галлоидных кристаллов существенным образом зависят от концентрации активатора. Поэтому методы анализа этих кристаллов на малые примеси имеют большое практическое значение [1].

Имеется ряд работ, посвященных химическим методам определения таллия в сцинтилляционных кристаллах: фотометрическому [2], флуориметрическому [3], иодометрическому [4], поляриграфическому [5—7], потенциометрического титрования [8]. В некоторых работах для увеличения чувствительности анализа применялось предварительное анионообменное концентрирование [6] и экстракционное отделение таллия [9, 10]. Чувствительность определения таллия в щелочно-галоидных кристаллах различными химическими методами составляет 10^{-4} — $10^{-3}\%$, а с предварительным обогащением достигает 10^{-6} — $10^{-5}\%$.

Известны спектральные методы определения таллия в рудах и минералах с чувствительностью до $10^{-4}\%$ [11—14]. В этих методах порошкообразные пробы исследуемых материалов смешивались с буферными смесями в отношении 1 : 1, набивались в кратеры угольных электродов и возбуждались в дуге переменного или постоянного тока.

Мы применили спектральный метод для определения таллия в кристаллах CsJ(Tl).

Эталоны с содержанием от 0,001 до 0,3 вес. % таллия готовились методом последовательного разбавления порошков особо чистых солей подистого цезия и иодистого таллия. Эталоны и анализируемые пробы в виде порошков смешивались в отношении 1 : 4 со спектрально-чистым угольным порошком и набивались в углубления нижних угольных электродов электрической дуги.

Спектры в области 450—550 нм снимались на фотопластинках типа «микро» с помощью спектрографа КСА-1 со стеклянной оптикой. Щель спектрографа освещалась равномерно с помощью трехлинзовой конденсорной системы. Электроды устанавливались в штативе методом теневой проекции на диафрагму промежуточной линзы конденсора. Межелектродный промежуток составлял 3 мм. Источником возбуждения служила дуга переменного тока силой 3 А при экспозиции 1 мин.

Так как концентрация таллия в кристаллах намного меньше концентрации цезия, то для получения сопоставимых почернений спектральных линий при съемке спектров применялся 3-ступенчатый ослабитель, и линии цезия и таллия фотометрировались в различных ступеньках спектра.

Градуировочные графики строились по разности почернений линий TlJ 535,046 нм и CsJ 459,318 нм. В интервале концентраций 0,01—0,1% таллия график представлял собой прямую линию. При концентрациях менее 0,01% таллия наблюдался изгиб графика за счет увеличения влияния фона. Для определения содержания таллия более 0,1% при построении графика необходимо пользоваться ступеньками спектра с меньшим почернением линий таллия.

Воспроизводимость результатов анализа была определена из 10 спектров эталона с содержанием 0,03% таллия. Средняя относительная квадратичная ошибка одного определения составила $\pm 16\%$.

Разработанный спектральный метод был использован для ис-

следования распределения таллия по объему кристаллов CsJ(Tl) и для изучения влияния концентрации таллия на радиационную стойкость сцинтилляционных кристаллов.

Для исследования распределения таллия отбирались и анализировались пробы из различных участков монокристалла CsJ(Tl) диаметром 39 мм и высотой 39 мм. Обнаружена сильная неоднородность в распределении таллия по высоте кристалла. Средние значения концентраций таллия в верхнем и нижнем сечениях кристалла различаются до 1,5 раз. Распределение таллия по поперечным сечениям оказалось более равномерным.

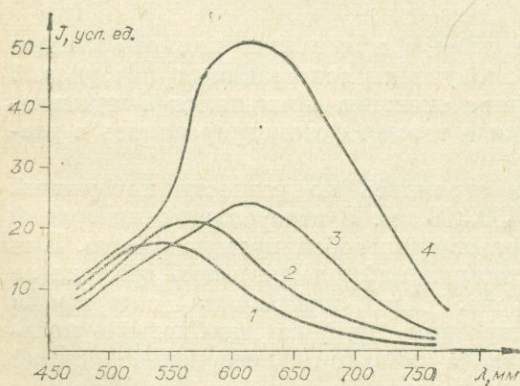
Неравномерность распределения таллия и серебра в активированных щелочно-галогидных монокристаллах была обнаружена ранее методом радиоактивных изотопов [15].

Неоднородность распределения таллия по высоте кристалла может быть объяснена неоднородностью расплавов или растворов, из которых выращиваются кристаллы, за счет гравитационного разделения их компонентов. Такое разделение ядер кристаллизации в гравитационном поле наблюдалось при выращивании кристаллов ZnS из паровой фазы: сверху кристалла наблюдался избыток серы, а внизу — цинка [16].

Под действием ионизирующей радиации кристаллы CsJ(Tl) окрашиваются, а в спектрах их люминесценции усиливается интенсивность свечения в оранжевой и красной областях [17—19].

Нами была исследована связь между концентрацией таллия в кристаллах и степенью радиационного окрашивания кристаллов. Были исследованы 4 монокристалла CsJ(Tl), изготовленные в 1969 г. Средние значения концентрации таллия в этих кристаллах были определены спектральным методом.

Исследование спектров люминесценции проводилось на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП. В резуль-



Изменение спектров люминесценции кристаллов после рентгеновского облучения дозой 0,03 Мрад.

1 — до облучения; 2—4 — после облучения (2 — № А — 327, 3 — № А — 197, 4 — № А — 273).

таты измерений вводились поправки на спектральную чувствительность фотоумножителя. Возбуждение спектров осуществлялось ультрафиолетовым светом от ртутной лампы ДРШ-250 с увиолевым светофильтром. Исследовались спектры люминесценции кристаллов до облучения и после облучения рентгеновскими лучами дозой 0,03 Мрад. Спектры всех кристаллов до облучения были одинаковы, а после облучения одной и той же дозой характер изменения спектра существенным об-

разом зависел от концентрации таллия в кристаллах (см. рисунок).

В таблице приведены значения концентрации таллия и степени радиационного окрашивания кристаллов. В качестве критерия степени радиационного окрашивания взято отношение интенсивностей люминесценции в оранжевой области спектра ($\lambda=620$ нм) после и до облучения кристаллов.

Соотношение концентрации таллия и радиационного окрашивания кристаллов CsJ(Tl)

№ кристалла	Концентрация таллия, вес, %	Отношение интенсивностей $\frac{J_{\text{обл.}}}{J_{\text{необл.}}}$ в области 620 нм
A-126—69	0,020	2,5
A-197—69	0,029	3,2
A-273—69	0,037	6,2
A-327—69	0,014	1,7

При одинаковой дозе облучения степень радиационного окрашивания кристаллов оказалась прямо пропорциональной концентрации таллия.

Убедительным доказательством зависимости радиационной стойкости кристаллов CsJ(Tl) от концентрации таллия явилось исследование этой зависимости для двух частей одного и того же кристалла № A-458-69, отпиленных от верхнего и нижнего торцов. Концентрация таллия в верхнем торце составляла 0,019, а в нижнем — 0,030 вес. %. Отношение интенсивностей люминесценции в области 620 нм после и до облучения для верхнего торца также оказалось примерно в 1,5 раза меньше, чем для нижнего.

Ухудшение радиационной стойкости кристаллов с повышением концентрации активатора связано, по-видимому, с увеличением числа катионных вакансий [20, 21] и с изменением структуры кристаллов [22].

В работе принимали участие члены студенческого научного общества Г. Васильев, А. Лудин, Г. Пошина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Ч. I и II. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1971.
2. И. К. Карпов, Г. К. Михальченко. В кн.: Проблемы чистоты и совершенства ионных кристаллов. Таргиз, ИФА АН ЭССР, 1969, с. 13.
3. K. Schmidt, H. Stande. Z. analyt. Chem., 234, 241 (1968).
4. Р. А. Гейц, А. М. Волкова. В кн.: Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов. Вып. 1. Харьков, 1962, с. 78.
5. V. T. Athevale, S. V. Burangey, R. G. Dhanswar. Analyst, 90, 635 (1965).
6. H. Kubota. Analyst. Chim. acta, 35, 534 (1966).
7. Г. А. Бабич, К. Ф. Кравцова, В. А. Науменко. В кн.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Ч. II. Харьков, 1971, с. 192.
8. А. П. Мирная, А. К. Тимченко. В кн.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Ч. II. Харьков, 1971, с. 199.
9. Е. А. Божевольнов, В. М. Янишевская. В кн.: Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. М., ИРЕА, 1960, с. 252.
10. Е. А. Божевольнов. В кн.: Методы анализа химреактивов и препаратов. Вып. 4. М., ИРЕА, 1962, с. 113.

11. С. А. Брунс. Науч. сообщ. Ин-та горного дела им. А. А. Скочинского, 47, 59 (1969).
12. З. М. Давыдова, Е. А. Пометук. ДАН ТаджССР, 12, 37 (1969).
13. M. Moise, Ch. Tacu. Bul. Inst. politehn. Iasi, 15, 1/157 (1969).
14. И. Г. Юделевич, И. Р. Шелпакова, Т. А. Чанашева, И. П. Соколовская. ЖПС, 14, 706 (1971).
15. Л. М. Беляев, В. А. Перльштейн, В. П. Панова. Кристаллография, 2, 437 (1957).
16. A. J. Horodecki, A. Kawaski, J. Czaiko, G. Karcz. Phys. status solidi, 3, K21 (1970).
17. З. Л. Моргенштерн, И. П. Щукин. Оптика и спектроскопия, 1, 190 (1956).
18. П. П. Феофилов. Оптика и спектроскопия, 1, 952 (1956).
19. А. Н. Писаревский, Е. Д. Тетерин. Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 23 (1958).
20. M. Ikeya, N. Iton, T. Okada, T. Suita. J. Phys. Soc. Japan, 21, 1304 (1966).
21. E. V. R. Sastry, T. M. Srinivasan. Phys. Rev., B. Solid State, 2, 3415 (1970).
22. Л. М. Шамоковский, Л. М. Родионова, А. Г. Сидоренко, Ю. Н. Жванко. ДАН СССР, 49, 235 (1954).

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТАХ МЕТОДОМ ВОЗДУШНОГО ДУТЯ

Э. Д. Голубева

На основе метода воздушного дутья [1, 2] нами разработан способ одновременного определения ряда микроэлементов (Ni, Co, Cu, Cr, V, Ti, Zn, Pb, Sn, Ca, Ag, Zr, B) в силикатных породах и минералах различного состава с использованием гомологичных линий (элементов сравнения) и единых эталонов, приготовленных на кварцевой основе.

Применение математических методов [3] позволило оценить вероятности появления аналитических ошибок при изменении дисперсности, химизма и форм вхождения элементов. Статистическому исследованию подвергались выборочные совокупности интенсивностей аналитических линий для различных типов пород и минералов при неоднократной их съемке ($n \geq 20$). Обработка аналитических измерений проводилась по статистической программе вычисления параметров распределения (среднего содержания, дисперсии, эксцесса, асимметрии и др.) и парных коэффициентов корреляции с доверительной вероятностью 0,95 [4]. Вычисления проведены на ЭВМ «Минск-22».

Применение F -критерия для сравнения дисперсий [4] показало, что дисперсии интенсивностей линий большинства анализируемых элементов для естественных проб существенно выше дисперсий интенсивностей линий для искусственных смесей, имитирующих состав соответствующих проб. Дополнительное измельчение с буферной смесью соответствующего состава уменьшает эти дисперсии до уровня дисперсий интенсивностей линий элементов для искусственных смесей.

Для анализа выбран следующий состав буферной смеси: 40% кварца + 50% угольного порошка + 10% SrCO_3 . Этому составу соответствует наименьшая дисперсия распределения интенсивностей

аналитических линий многих микропримесей, а также минимальная дисперсия изменения температурного режима плазмы для различных типов пород и силикатных минералов. Температура плазмы измерялась по методу Орнштейна по относительной интенсивности принадлежащих одному и тому же элементу спектральных линий. Во всех случаях вычислялся температурный коэффициент — отношение интенсивностей линий ванадия (искровой — 311,01 нм, дуговой — 318,5 нм).

В буферную смесь вводились элементы сравнения, имеющие низкие кларковые концентрации в силикатных породах In, Ta, La, Sc, Be; для анализа подбирались пары спектральных линий определяемых элементов и элементов, служащих внутренними стандартами. Изменения условий возбуждения атомов в плазме дуги (температурный режим, условия ионизации и др.) при просыпании пробы однозначно влияют на интенсивности тех пар линий элементов, которые показывают значимые положительные связи (коэффициенты корреляции) интенсивностей спектральных линий для всех типов силикатных пород и минералов. Кроме того, необходимо, чтобы величина дисперсии отношения интенсивностей линии определяемого элемента и элемента сравнения не превышала величину дисперсии интенсивностей линий определяемого элемента.

Правильность подобранных описанным способом элементов сравнения (Ta и In) проверялась методом «введено — найдено». Для этого в образцы пород и минералов различного состава последовательным разбавлением были введены 0,1, 0,01 и 0,001% концентрации анализируемых элементов. Смеси готовились для кислых пород — гранита и липарита; основных — базальта щелочного и толеитового; ультраосновных — оливинита, пироксенита, а также минералов — граната, пироксена, амфибола и др. При определении введенных концентраций в координатах $\Delta S - \lg C$ содержания Ni, Co, Cr, V, Ti, Pb, Ag, Zr занижаются на 20—50%; концентрации Sn, Ga, Cu завышаются на 15—40%. При расчете с использованием элементов сравнения в координатах $\lg I_{л}/I_{ср} - \lg C$ введенные концентрации определяются с ошибкой 5—7%.

Аналитические линии определяемых элементов и линии элементов сравнения

Элемент	λ , нм	Линия сравнения	Интервал определяемых концентраций
Ni	305,08	Ta I	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Co	345,35	Ta II	$3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Cr	301,48	Ta I	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-1}$
V	318,34	Ta I	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Ti	319,99	Ta I	$3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-1}$
	284,19	Ta I	$1 \cdot 10^{-1}$ —5%
Cu	327,40	In	$1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-2}$
Zn	334,51	Фон	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Pb	283,31	Ta I	$3 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Ag	328,07	Ta II	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}$
Sn	317,50	In	$5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Ga	294,36	In	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Zr	327,30	Ta II	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
B	249,77	Фон	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$

Примечание. Ta I — 296,33; Ta II — 331,12, In — 293,26.

Анализ проводился по следующей схеме: пробы пород и минералов, растертые до 180—200 меш, перед съемкой дополнительно растираются с буфером в отношении 1 : 1 в ступке со спиртом в течение 10 мин. Для пород берется навеска 200 мг, для минералов (оливин, пироксен, амфибол, биотит, гранат и др.) — 50 мг или 100 мг для двух определений, которая разводится 100 мг кварца и 200 мг буферной смеси. Для регистрации спектров использовался дифракционный спектрограф ДФС-8 и полуавтоматическая приставка УСА-5, экспозиция 30 с, сила тока 25 А, отсос 3 м/с, ширина щели спектрографа 0,02 мм. Пластинки спектральные типа П чувствительностью 15 ед. ГОСТ. Аналитические линии определяемых элементов и элементов сравнения приведены в таблице. Интервал определяемых концентраций увеличивается в несколько раз за счет того, что спектры проб и эталонов фотографируются через двухступенчатый ослабитель.

Результаты определений сравнивались с эталонными пробами ИГЕМа и стандартами ГДР. Отклонения определений элементов от их концентраций в эталонных пробах находятся в допустимых пределах (не более 25%), причем для пород различных составов ошибок, связанных с изменением состава, не возникает.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Лонцих, В. В. Недлер, Я. Д. Райхбаум, В. В. Хохлов. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. М., «Недра», 1969.
2. А. К. Русанов. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., «Недра», 1971.
3. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
4. Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. Таблицы математической статистики. М., «Наука», 1963

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ АТТЕСТАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

О. А. Денщикова, С. В. Лонцих

При выпуске стандартных образцов тантало-ниобиевых руд и концентратов, аттестованных по содержанию тантала и ниобия, использовались результаты анализа, полученные с помощью различных аналитических методов, в том числе и эмиссионного спектрального. Сравнительная оценка методик количественного спектрального определения тантала и ниобия, использованных при аттестационных исследованиях, показала, что они принципиально не отличаются друг от друга и характеризуются почти одинаковыми ошибками анализа. Для выяснения веса ошибок отдельных этапов и операций, составляющих суммарную ошибку анализа при спектральном оп-

Результаты дисперсионного анализа

Шифр образца	Опред. окислы	Концентрация, %	Среднеквадратичная ошибка					
			$\sigma_{\text{восп}}$	$\sigma_{\text{н}}$	$\sigma_{\text{т}}$	$\sigma_{\text{ф}}$	$\sigma_{\text{гг}}$	σ_{Σ}
СВТ-1	Nb ₂ O ₅	0,018	0,0017	0,00079	0,00162	0,00056	0,000198	0,00264
	Ta ₂ O ₅	0,012	0,0014	0,00030	0,000996	0,00036	—	0,0018
СВТ-3	Nb ₂ O ₅	0,080	0,0037	0,0023	0,0056	0,0012	—	0,0072
	Ta ₂ O ₅	0,030	0,0024	0,0013	0,0024	0,00105	—	0,0038

ределении тантала и ниобия, был поставлен эксперимент, который планировался так, чтобы его результаты могли быть обработаны с помощью многофакторного дисперсионного анализа [1]. При этом общая погрешность методики измерений была разложена на следующие составляющие:

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \sigma_{\text{восп}}^2 + \sigma_{\text{т}}^2 + \sigma_{\text{н}}^2 + \sigma_{\text{ф}}^2 + \sigma_{\text{гг}}^2,$$

где $\sigma_{\text{восп}}^2$ — дисперсия, характеризующая воспроизводимость измерений за короткий промежуток времени; $\sigma_{\text{т}}^2$ — дисперсия, характеризующая временную ошибку; $\sigma_{\text{н}}^2$ — дисперсия, характеризующая остаточную неоднородность исходных образцов; $\sigma_{\text{ф}}^2$ — дисперсия, характеризующая разброс результатов фотометрирования за длительный промежуток времени; $\sigma_{\text{гг}}^2$ — дисперсия, характеризующая рассеяние между результатами, полученными по обычному градуировочному графику и по графику, параметры которого рассчитаны методом наименьших квадратов (ошибка построения градуировочного графика). Для проведения опытов использовались два стандартных образца тантало-ниобиевых руд — СВТ-1 (амазонитовый гранит) и СВТ-3 (карбонатит). Результаты дисперсионного анализа приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, существенный вклад в ошибку эмиссионного спектрального анализа вносят погрешности, связанные с воспроизводимостью результатов за короткий промежуток времени $\sigma_{\text{восп}}$, а также и за длительный $\sigma_{\text{т}}$ (временная ошибка).

Исследования подтвердили тот факт, что основной составляющей общей ошибки проводимых измерений является ошибка воспроизводимости спектрального анализа, которая, как известно, определяется в основном нестабильностью процессов испарения пробы и возбуждения атомов в плазме разряда. Нами была сделана попытка выбора оптимальных условий анализа прямого количественного спектрального определения малых количеств тантала и ниобия, которые обеспечили бы минимально возможную ошибку [2]. Представленная на рис. 1 зависимость показывает, что при спектральном определении тантала и ниобия выбранные условия могут обеспечить минимальную ошибку только для узкого интервала концентраций. Концентрации, соответствующие границам интервала, определяются с меньшей точ-

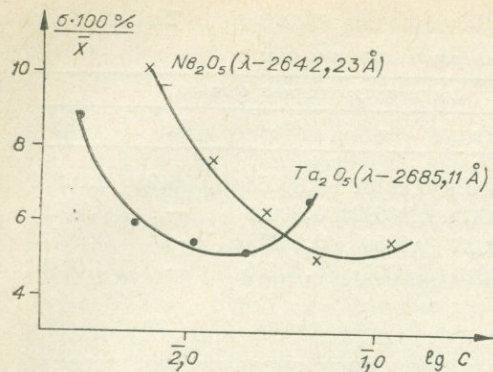


Рис. 1. Зависимость коэффициента вариации от определяемой концентрации (\bar{X} — среднее значение концентрации определяемого компонента; σ — среднеквадратичная ошибка).

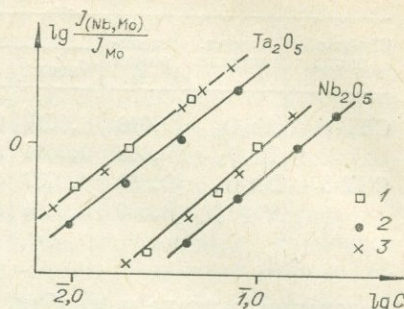


Рис. 2. Градуировочные графики для определения тантала и ниобия в образце карбонатитовой руды (λ_{Ta} — 2685,11 Å, λ_{Nb} — 2642,23 Å, λ_{Mo} — 2602,8 Å).

ностью из-за дополнительно возникающих погрешностей. Точность определения этих элементов в стандартных образцах по выбранной спектральной методике оказалась сопоставима с точностью химической экстракционно-фотометрической методики, разработанной для определения тантала и ниобия той же области концентраций.

В табл. 2 приведены результаты определения тантала и ниобия в подготавливаемом к выпуску стандартном образце карбонатитовой руды, полученные при использовании экстракционно-фотометрического и спектрального методов анализа.

Одним из важных факторов получения правильных результатов явился выбор рабочих эталонов для спектрального определения тантала и ниобия. Даже при единообразии валового состава анализируемых проб и рабочих эталонов при анализе этих элементов могут возникнуть значительные систематические погрешности из-за несоответствия минеральной формы вхождения ниобия и тантала [3], а также из-за несоответствия их количественного соотношения [4,5].

Таблица 2

Результаты определения ниобия и тантала химическим и спектральным методами в образце карбонатитовой руды

Определяемые компоненты	Методы	\bar{X} , %	n	σ	$\frac{\sigma \cdot 100\%}{\bar{X}}$
Ta ₂ O ₅	Спектральный	0,022	13	0,0012	5,5
	Химический	0,022	27	0,0007	3,2
Nb ₂ O ₅	Спектральный	0,094	13	0,0037	3,8
	Химический	0,11	27	0,0037	3,4

Примечание. n — число параллельных определений.

Для определения тантала и ниобия в образце карбонатитовой руды было приготовлено три серии эталонов, по которым построены градуировочные графики, представленные на рис. 2:

1) из стандартного образца карбонатитового концентрата СВТ-4 на основе искусственно составленной смеси следующего состава: кальцита — 73%, кварца с альбитом — 25%, магнетита — 5%, марганцевокислого калия — 2% (рис. 2, 1);

2) из пятиокисей ниобия и тантала на основе этой же искусственно составленной смеси (рис. 2, 2);

3) из стандартного образца карбонатитового концентрата СВТ-4 на основе стандартного образца СВТ-3 (рис. 2, 3).

Количественное соотношение тантала и ниобия во всех трех сериях было одинаковым. Валовой состав искусственно приготовленной смеси почти полностью совпадал с составом СВТ-3. В стандартных образцах СВТ-4 и СВТ-3 ниобий и тантал входят в виде гатчеттолита*.

Приведенные в табл. 2 значения концентраций тантала и ниобия в образце карбонатитовой руды с гатчеттолитом в качестве несущего минерала, полученные спектральным методом, определялись по градуировочным графикам 1, 3 (см. рис. 2). Использование серии 2 в данном случае дало бы завышенные результаты. Смещение градуировочных прямых можно объяснить только различием формы вхождения тантала и ниобия, так как градуировочные прямые для серий 1 и 3 совпали, хотя они приготовлены на различной основе.

Проведенные исследования показывают, что при выборе оптимальных условий анализа и соответствующих рабочих эталонов представляется возможным использовать спектральный метод на равной основе с химическим при аттестационных измерениях тантала и ниобия в стандартных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
2. С. В. Лонцих, Л. А. Берковиц, Г. И. Голикова, О. А. Денщикова. Материалы XVII Всесоюзного съезда спектроскопистов АН СССР. Минск, 1971.
3. А. С. Бажов, П. А. Кока, К. К. Худайбердиев. Физика (Сборник статей соискателей и аспирантов). Вып. III. Алма-Ата, 1968, с. 220.
4. Т. М. Морощкина, В. К. Прокофьев. Вестник ЛГУ, 10 (1959), с. 143.
5. Н. Ф. Захария. Сборник научных трудов. Гиредмет. ч. II. Металлургиздат, 1959.

* Аттестованные содержания в образце СВТ-3 пятиокиси тантала — 0,029%, пятиокиси ниобия — 0,080%, а в образце СВТ-4 пятиокиси тантала — 0,32%, пятиокиси ниобия — 0,79%.

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ Порошковых Материалов на Точность Анализа

Л. В. Кусакина, С. В. Лонцих

В общем случае дисперсию, характеризующую точность анализа, можно представить в виде

$$S_a^2 = S_b^2 + S_{\text{хн}}^2, \quad (1)$$

где S_a — среднеквадратичная погрешность метода измерений, S_b и $S_{\text{хн}}$ — соответственно среднеквадратичные погрешности воспроизводимости метода и химической неоднородности анализируемого материала, определяющей изменчивость содержания элемента в различных частях исследуемого вещества.

Рассмотрим два предельных случая: $S_b \gg S_{\text{хн}}$ и $S_b \ll S_{\text{хн}}$. В первом из них ошибка анализа в основном зависит от воспроизводимости условий измерений, во втором — в значительной мере определяется величиной ошибки, связанной с неоднородностью материала пробы.

Оценку дисперсии, характеризующую химическую неоднородность, запишем в виде

$$S_{\text{хн}}^2 = S_{\text{мн}}^2 + S_{\text{он}}^2, \quad (2)$$

где $S_{\text{мн}}$ — ошибка механической неоднородности, характеризующая обычно качество перемешивания (работу смесителя); $S_{\text{он}}$ — ошибка остаточной неоднородности, которая определяется статистической природой распределения частиц в материале пробы и характеризует величину, к которой стремится $S_{\text{хн}}$ при полной рандомизации смеси.

Величина $S_{\text{он}}$ может быть оценена с помощью специальных расчетов. Мы считаем, что для порошковых смесей наиболее удобно пользоваться следующей формой уравнения для расчета дисперсии остаточной неоднородности:

$$S_{\text{он}}^2 = \sum_{i=1}^m (C_i - C'_i) C'_i \frac{d_i d'_i V}{d P}, \quad (3)$$

где C_i — концентрация исследуемого элемента в i -м минерале; C'_i — доля концентрации исследуемого элемента во всем стандартном образце, вносимая i -м минералом; d_i — плотность i -го минерала; d'_i — плотность смеси без i -го минерала, d — плотность стандартного образца; V — объем частицы средней величины; P — величина пробы, отбираемой на анализ от общей массы стандартного образца; m — количество минералов, содержащих исследуемый элемент.

Для некоторых частных случаев при оценке дисперсии остаточной неоднородности природных и искусственных смесей эта формула приобретает простой и удобный вид. Например, когда проводится

исследование однородности материала, содержащего аттестуемый элемент в малом количестве:

$$S_{\text{он}}^2 = \sum_{i=1}^m C_i C'_i d_i \frac{V}{P}. \quad (4)$$

Из формул (3) и (4) видно, что $S_{\text{он}}$ зависит от степени измельчения образца (объема частиц), концентрации исследуемого элемента в материале стандартного образца, величины аналитической навески, физических (плотности), химических и минералогических (тип химической связи и форма вхождения элементов в материал пробы) характеристик образца.

При достаточно хорошем качестве смешения образца

$$S_a^2 = S_b^2 + [S_{\text{он}}^2]. \quad (5)$$

В сообщении рассматриваются вопросы, связанные с влиянием остаточной неоднородности порошковых материалов на точность результатов анализа. Изучение этого влияния проводилось на материале стандартных образцов СВТ-1, СВТ-2, СВТ-3, СВТ-4, СВТ-5, СВТ-6, СВТ-7, СВТ-8, созданных СФ ВНИИФТРИ и аттестованных по содержанию тантала и ниобия.

Сравнение ошибок остаточной неоднородности с аналитическими ошибками, рассчитанными по результатам химических анализов нескольких лабораторий, проводивших определения различными методами, позволило установить (рис. 1), что остаточная неоднородность не оказывает существенного влияния на точность анализа при определении химического состава образцов СВТ-2, СВТ-3, СВТ-4, СВТ-6 и СВТ-8.

Расхождение между ошибками анализа для всех этих образцов случайное (попарное сравнение относительных квадратичных погрешностей анализа проводилось по критерию Фишера для 0,2 уровня значимости). В этом случае $S_{\text{он}} < S_b$ и лишь в ничтожной степени влияет на S_a . При исследовании однородности стандартных образцов СВТ-1, СВТ-7 и СВТ-5, в которых содержание аттестуемого элемента мало, а концентрация его в минерале-носителе велика, расхождение между S_a и $S_{\text{он}}$ становится статистически незначимым (уровень значимости 0,2). Относительные квадратичные погрешности анализа в этих стандартах не входят в одну генеральную совокупность с относительными квадратичными погрешностями анализа образцов СВТ-2, СВТ-3, СВТ-4, СВТ-6 и СВТ-8 (проводились как попарное сравнение по критерию Фишера, так и оценка принадлежности к одной генеральной совокупности по критерию Бартлета). Таким образом, для СВТ-1, СВТ-5 и СВТ-7 $S_{\text{он}}$ превосходит по величине S_b и становится главным источником погрешности измерений. В указанной ситуации точность анализа зависит от тех же величин, что и ошибка остаточной неоднородности. И факторы, от которых зависит величина ошибки остаточной неоднородности, определяют и погрешности анализа.

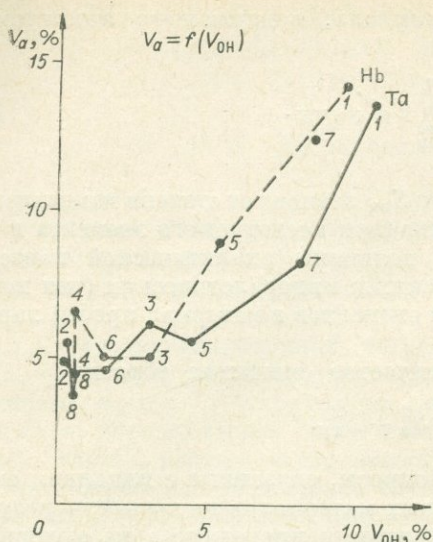


Рис. 1. Зависимость ошибки анализа от величины ошибки остаточной неоднородности.

1-8 — номера стандартов СВТ.

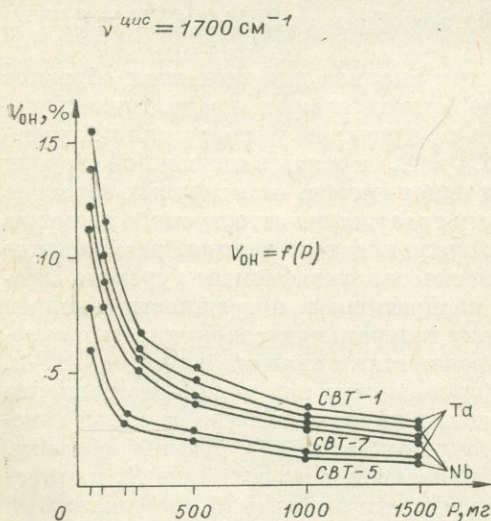


Рис. 2. Зависимость относительной среднеквадратичной погрешности остаточной неоднородности $V_{он}$ от величины аналитической навески P .

Для устранения влияния ошибки остаточной неоднородности на ошибку анализа можно идти двумя путями: увеличивать вес пробы, идущей в анализ (что часто невозможно), или проводить дальнейшее измельчение образца, оставляя неизменной аналитическую навеску. Наиболее распространен второй прием. Для этого из большой массы стандартного образца отбирается навеска, величина которой соответствует такому значению $S_{он}$, которое уже не оказывает заметного влияния на S_a . Как видно из рис. 2, иллюстрирующего зависимость относительной среднеквадратичной погрешности остаточной неоднородности $V_{он}$ от веса пробы, отбираемой из всей массы стандартного образца на анализ, для СВТ-5 величина навески должна быть 500 мг, для СВТ-7 — 1,5 г, для СВТ-2 — 2 г при данных ошибках анализа. Проба указанной величины дополнительно измельчается до той крупности частиц, при которой влияние ошибки остаточной неоднородности не сказывается на точности анализа, тщательно перемешивается, и от нее отбирается навеска, идущая непосредственно в анализ.

Результаты экспериментальных исследований, рассмотренные в настоящем сообщении, позволяют интерпретировать зависимость ошибки определений от однородности объектов анализа и в ряде случаев повысить точность измерений.

ОЦЕНКА СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

С. В. Лонцих, Л. А. Берковиц, Р. И. Дубов,
А. Г. Фадеев

В работе предлагается прием оценки систематических погрешностей методов измерений при аттестации стандартных образцов химического состава. В качестве оценок концентраций элементов в образцах, характеризующихся минимальными случайными погрешностями, принимались центры выборочных распределений результатов анализа. В силу центральной предельной теоремы случайные ошибки измерений

$$\varepsilon_i = \frac{x_i - \hat{\mu}_x}{\hat{\sigma}_x} \quad (i = 1, \bar{n}),$$

где $\hat{\mu}_x$ и $\hat{\sigma}_x$ — выборочные оценки математического ожидания и среднеквадратичной ошибки, полученные по выборке результатов $\{x_i\}^n$, должны подчиняться нормальному закону распределения $N(0,1)$ с плотностью вероятности

$$[G(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2}}.$$

Однако на практике часто встречаются случаи, когда точность аппроксимации эмпирических распределений нормальным законом бывает недостаточной. Представляло интерес установить такое преобразование результатов измерений $y=f(x)$, которое приводило бы к нормальному закону распределения величин

$$\varepsilon_i = \frac{y_i - \hat{\mu}_y}{\hat{\sigma}_y}.$$

Функцию $f(x)$ будем называть нормализующей функцией. Рассмотрим некоторые возможные случаи.

1. $f_1(x) \equiv x$ — нормальный закон распределения.
2. $f_2(x) = \ln x$ — логарифмически нормальный закон.
3. $f_3(x) = \ln \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x}$ — обобщенный логнормальный закон (несимметричное четырехпараметрическое распределение).

Оценки параметров $\hat{\mu}_y$ и $\hat{\sigma}_y^2$ для $f_2(x)$ и $f_3(x)$ аналогичны оценкам $\hat{\mu}_x$ и $\hat{\sigma}_x^2$ для нормального распределения. Переход к параметрам исходной выборки осуществляется разложением нормализующих функций в ряд Тейлора в окрестности точки $\hat{\mu}_x$. Ограничиваясь членами до второго порядка включительно и применяя к функции опе-

раторы математического ожидания и дисперсии, получим систему уравнений

$$\hat{\mu}_y = f(\hat{\mu}_x + \frac{1}{2} \hat{\sigma}_x^2 f''(\hat{\mu}_x));$$

$$\hat{\sigma}_y^2 = [f'(\hat{\mu}_x)]^2 \hat{\sigma}_x^2 + \frac{1}{4} [\hat{M}_4(x) - \hat{\sigma}_x^4] [f''(\hat{\mu}_x)]^2 + M_3(x) f'(\hat{\mu}_x) f''(\hat{\mu}_x),$$

где $\hat{M}_3(x)$ и $\hat{M}_4(x)$ — моменты третьего и четвертого порядков.

Выражая $M_3(x)$ и $M_4(x)$ через $\hat{\mu}(x)$ и $\hat{\sigma}_x^2$ [1]

$$\hat{M}_3(x) = \hat{\mu}_x (1 - \hat{\mu}_x^2) + \hat{\sigma}_x^2 \left(\frac{1}{\hat{\mu}_x} - 3\hat{\mu}_x \right);$$

$$\hat{M}_4(x) = \hat{\mu}_x (1 - 4\hat{\mu}_x + 6\hat{\mu}_x^2 - 3\hat{\mu}_x^3) + \hat{\sigma}_x^2 \left(3\hat{\mu}_x - 4 + \frac{3}{2} \frac{1}{\hat{\mu}_x} \right),$$

придем к системе двух уравнений с двумя неизвестными $\hat{\mu}_x$ и $\hat{\sigma}_x^2$, которая решается методом итераций Гаусса — Зейделя.

Для проверки согласия эмпирического и теоретического распределений применяется ряд статистических критериев. В качестве теоретического распределения использовалась выборка, моделированная методом Монте Карло [2]:

$$\int_{-\infty}^{\eta_i} dF(x) = \alpha_i,$$

где $\alpha_i \in [0,1]$ — выборка, распределенная по равномерному закону. Если $F(x)$ — функция нормального распределения, то случайные величины η_i , являющиеся решением уравнения

$$F(\eta_i) = \alpha_i, \quad (1)$$

распределены по нормальному закону. Решение функционального уравнения (1) можно заменить простой итерационной процедурой

$$\eta_i^{(N+1)} = \eta_i^{(N)} \left(1 + \frac{\alpha_i - F(\eta_i^{(N)})}{\delta(\alpha_i)} \right),$$

где $\delta(\alpha_i) = \begin{cases} \alpha_i & \text{при } F(\eta_i^{(N)}) \neq 2\alpha_i \\ 2\alpha_i & \text{при } F(\eta_i^{(N)}) = 2\alpha_i \end{cases}$. За начальное приближение

выбирается $\eta_i^{(0)} = \alpha_i$.

С помощью непараметрического критерия Уилкоксона проверяется согласие распределения погрешностей измерений $\{\varepsilon_i\}$ с выборкой $\{\eta_i\}$. Затем по известным параметрическим критериям выбирается распределение, наилучшим образом аппроксимирующее экспериментальные данные. Использование всех критериев в совокупности дает возможность более корректно описать закон распределения результатов измерений.

Предлагаемая методика оценок систематических погрешностей методов анализа сводится к следующему. Пусть выборки $\{x_i\}^n$ и $\{y_j\}^m$ представляют собой результаты измерения величины c методом «А» и методом «В», $F(x)$ и $G(y)$ — соответствующие им нормализующие функции.
Обозначим

$$\begin{cases} \Delta F = F(x) - F(c); \\ \Delta G = G(y) - G(c). \end{cases} \quad (2)$$

Применяя оператор математического ожидания к системе (2) и проводя необходимые преобразования, получим

$$\begin{aligned} F(c) &= M(F(x)) - M(\Delta F); \\ G(c) &= M(G(y)) - M(\Delta G). \end{aligned} \quad (3)$$

Величины $M(\Delta F) = \Delta_c F$ и $M(\Delta G) = \Delta_c G$ определяют систематические ошибки методов «А» и «В». Вместо $M(F(x))$ и $M(G(y))$ можно использовать их несмещенные оценки $\overline{F(x)}$ и $\overline{G(y)}$. Таким образом, из (3) следует:

$$F^{-1}(\overline{F(x)}) - \Delta_c F = G^{-1}(\overline{G(y)}) - \Delta_c G.$$

Если методами «А» и «В» измеряются две концентрации c_1 и c_2 и они таковы, что систематические погрешности методов для них одинаковы, то получаем два уравнения с двумя неизвестными $\Delta_c F$ и $\Delta_c G$:

$$\begin{aligned} F^{-1}(\overline{F(x_1)}) - \Delta_c F &= G^{-1}(\overline{G(y_1)}) - \Delta_c G; \\ F^{-1}(\overline{F(x_2)}) - \Delta_c F &= G^{-1}(\overline{G(y_2)}) - \Delta_c G, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\{x_{1i}\}^{n_1}$ и $\{y_{1j}\}^{m_1}$ — результаты измерения методами «А» и «В» величины c_1 , а $\{x_{2i}\}^{n_2}$ и $\{y_{2j}\}^{m_2}$ — величины c_2 .

Для случая рассмотренных выше нормализующих функций система (4) принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{a_1 \frac{\widetilde{F}(x_1)}{\delta F} + b_1}{1 + k_1 \frac{\widetilde{F}(x_1)}{\delta F}} = k_2 \frac{\widetilde{G}(y_1)}{\delta G} + (1 - k_2) [\overline{G(y_1)} - \Delta_c G]; \\ \frac{a_2 \frac{\widetilde{F}(x_2)}{\delta F} + b_2}{1 + k_1 \frac{\widetilde{F}(x_2)}{\delta F}} = k_2 \frac{\widetilde{G}(y_2)}{\delta G} + (1 - k_2) [\overline{G(y_2)} - \Delta_c G], \end{cases} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} \widetilde{F}(x) &= \exp \{F(x)\}; & \delta F &= \exp \{\Delta_c F\}; \\ \widetilde{G}(y) &= \exp \{G(y)\}; & \delta G &= \exp \{\Delta_c G\}. \end{aligned}$$

Рассмотрим все возможные случаи.

$$1. F(x) = \ln(x); \quad G(y) = y; \quad k_1 = 0, \quad k_2 = 0; \quad a_1 = b_1 = a_2 = b_2 = 1.$$

$$2. F(x) = \ln \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x}; \quad G(y) = y; \quad k_1 = 1, \quad k_2 = 0; \quad a_1 = x_{1\max}, \\ b_1 = x_{1\min}, \quad a_2 = x_{2\max}, \quad b_2 = x_{2\min}.$$

$$3. F(x) = \ln \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x}; \quad G(y) = \ln y; \quad k_1 = 1, \quad k_2 = 1; \quad a_1 = x_{1\max}, \\ b_1 = x_{1\min}, \quad a_2 = x_{2\max}, \quad b_2 = x_{2\min}.$$

Случай $k_1=0, k_2=1$ исключается, так как при этом система не имеет решения.

Для нахождения оценок c_1 и c_2 составлена программа для ЭВМ «Минск-32», в которой реализуется предложенный алгоритм. В программе предусмотрено решение системы (5) во всех рассмотренных случаях.

Оценки содержаний ниобия

Образец	Метод		Оценки кон- центраций	Аттестованные содержания
	хими- ческий	рентгено- спектральный		
СВТ-3	0,077	0,085	0,081	$0,080 \pm 0,002$
СВТ-8	0,87	0,91	0,95	$1,06 \pm 0,06$

Предлагаемый метод применялся при аттестации стандартных образцов, созданных в Сибирском филиале ВНИИФТРИ и включенных в Госреестр СССР. В качестве примера рассмотрим нахождение оценок концентраций ниобия в стандартных образцах СВТ-3 и СВТ-8 по данным химического и рентгеноспектрального методов. При статистической обработке было установлено, что результаты химического метода с наибольшей точностью аппроксимируются логнормальным, а рентгеноспектрального — обобщенным логнормальным распределением. Оценки математических ожиданий для исходных выборок приведены в таблице. Эти оценки несколько смещены относительно аттестованных содержаний. При проведении учета систематических погрешностей рассматриваемых методов по предлагаемому алгоритму получены оценки, хорошо согласующиеся с аттестованными концентрациями.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Джини. Средние величины. М., «Статистика», 1970.
2. Н. П. Бусленко, Ю. А. Шрейдер. Метод статистических испытаний. М., Физматгиз, 1961.

МОДЕЛИРОВАНИЕ
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ
НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

*С. В. Лонцих, Л. А. Берковиц, В. А. Григорьев,
А. К. Паршин*

Ввиду сложности процесса эмиссионного спектрального анализа пока не удалось установить теоретическую зависимость

$$I = f(c, x, y), \quad (1)$$

где I и c — аналитический сигнал и концентрация определяемого элемента; $x \in E_k$ — вектор условий проведения эксперимента; $y \in E_n$ — вектор концентраций мешающих элементов.

Как известно, одним из основных источников систематических погрешностей при спектральном анализе является несоответствие общего химического состава и типа химической связи исследуемого элемента в «рабочих» образцах и анализируемых пробах. Эта проблема может быть сформулирована как задача на минимакс

$$\Delta_c = \max_y \min_x \|\hat{I} - f(c, x, y)\|,$$

где Δ_c — систематическая погрешность определения концентрации c ; $\hat{I} \in E_k$ — вектор измеренных значений аналитического сигнала; $\|\dots\|$ — евклидова норма. Так как аналитический вид функции (1) неизвестен, то решение задачи можно получить с известной степенью приближения, задавая $f(c, x, y)$ определенным образом.

Экспериментально было установлено, что для большинства исследуемых проб в пределах области планирования $|x_i| \leq 1$, $i = \overline{1, k}$

существует множество точек $x^{*T} = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_k^*)$, в которых влияние химического состава незначимо. Из множества таких точек можно найти хотя бы одну, которая будет удовлетворять пробе, как совпадающей по химическому составу с «рабочими» образцами ($y^T = (0, \dots, 0)$), так и отличающейся от них ($y'^T \neq (0, \dots, 0)$).

Задавая y в виде $y^T = (y_1, \dots, y_n)$, где $y_j = c_{\text{до}}^j - c_{\text{пр}}^j$, $c_{\text{до}}^j$ и $c_{\text{пр}}^j$ ($j = \overline{1, n}$) — концентрации мешающих компонентов в «рабочих» образцах и пробе соответственно, получим систему неравенств

$$\begin{cases} \|\hat{I} - f(c, x^*)\| \leq \varepsilon; \\ \|\hat{I} - f'(c', x^*, y')\| \leq \varepsilon, \end{cases}$$

где ε — требуемая точность.

Химический состав пробы практически никогда не бывает известен точно. Поэтому для решения задачи содержание элемента в пробе, тождественной по составу «рабочим» образцам, должно быть определено (используется стандартный образец), а для анализируемой пробы необходимо иметь информацию об интервале концентраций $[c, \bar{c}]$, в котором находится действительное содержание.

В таком случае получение оценки концентрации, свободной от систематической погрешности, для проб различного химического состава по одному комплекту «рабочих» образцов сводится к решению задачи математического программирования [1]

$$\min_x (c' - MC'_{\text{пр}}(x)) \quad (2)$$

при ограничениях

$$|a - MC_{\text{пр}}(x)| \leq \varepsilon;$$

$$\underline{c} \leq c' \leq \bar{c};$$

$$-1 \leq x_i \leq +1, \quad i = \overline{1, k},$$

где a — аттестованное содержание элемента в стандартном образце; $MC'_{\text{пр}}(x)$ и $MC_{\text{пр}}(x)$ — известные функции от x ; M — оператор математического ожидания.

Функции типа $MC(x)$ могут быть получены на основе математических методов планирования эксперимента [2]. Зависимость аналитического сигнала от факторов, характеризующих условия измерений, задается в виде разложения функции в ряд Тейлора в окрестности нулевой точки $(0, 0, \dots, 0)$

$$MI(x) = a_0 + \sum_i a_i x_i + \sum_{(i \leq j)} a_{ij} x_i x_j + \dots, \quad (3)$$

где $MI(x)$ — математическое ожидание функции отклика в точке $x^T = (x_1, \dots, x_k)$, $a_0, a_i, a_{ij} (i, j = \overline{1, k}, i \leq j)$ — коэффициенты разложения функции (неизвестные параметры регрессии).

Оценки коэффициентов уравнения (3) при членах до второго порядка включительно находятся по результатам опытов, поставленных по плану, в котором каждая переменная варьируется, по крайней мере, на трех различных уровнях и соответствующая матрица нормальных уравнений не вырождена. При этом предполагается, что выполняются все предпосылки, необходимые для проведения регрессионного анализа. Строятся уравнения второго порядка для «рабочих» образцов (р_о) и исследуемых проб (пр), которые в матричной форме записываются в следующем виде:

$$MI_{\text{рo}}^{(l)} = XA^{(l)}, \quad l = \overline{1, m}; \quad (4)$$

$$MI_{\text{пр}}^{(p)} = XA^{(p)}, \quad p = \overline{1, R}, \quad (5)$$

где X — матрица планирования, $A^{(1)}, A^{(p)}$ — векторы оценок параметров модели (3), полученные регрессионным анализом.

Во всех точках плана рассчитываются уравнения градуировочных кривых $c = G(I)$, задаваемые полиномом не выше второго порядка. Затем находятся оценки концентраций элемента в пробах ($c_{пр}^{(u)}$, $u = \overline{1, N}$, где N — число точек плана), по которым строятся уравнения регрессии, использующиеся для решения задачи (2):

$$MC_{пр}^{(p)} = XB^{(p)}, \quad p = \overline{1, R}, \quad (6)$$

где $B^{(p)}$ — вектор оценок параметров уравнения для p -й пробы.

Рассмотрим определение тантала в материалах различного типа. Опыты ставились по плану Хартли на пятимерном кубе и заключались в фотографировании спектров «рабочих» образцов и анализируемых проб. В качестве проб использовались стандартные образцы СВТ-8, СВТ-10, созданные в СФ ВНИИФТРИ. Образец СВТ-8 соответствовал по химическому составу «рабочим» образцам ($a = 3,0 \pm \pm 0,1$), а СВТ-10 значительно отличался от них ($c' \in [7,8; 8,3]$). Источником возбуждения спектров служил искровой разряд, получаемый от генератора с электронным управлением (ГЭУ-1), характеризующийся сравнительно высокой воспроизводимостью. Элемент сравнения — молибден — вводился в рабочую смесь (графитовый порошок).

Выбор факторов (x_1, \dots, x_k), оказывающих влияние на аналитический сигнал, производился как при изучении каждого из них, так и при их взаимодействии. Размеры области факторного пространства задавались, исходя из реальных возможностей источника искрового разряда ГЭУ в разумно допустимых пределах изменения независимых переменных.

В результате обработки экспериментальных данных получены уравнения, адекватно описывающие зависимость концентрации тантала в пробах от условий анализа.

$$\begin{aligned} \hat{c}_{\text{СВТ-8}}(x) &= 2,91 + 0,03x_1 + 0,02x_2 - 0,04x_3 + 0,04x_4 + \\ &+ 0,06x_5 - 0,18x_1^2 - 0,03x_1x_2 - 0,14x_1x_3 + 0,01x_1x_4 + \\ &+ 0,04x_1x_5 - 0,24x_2^2 + 0,03x_2x_3 + 0,06x_2x_4 + 0,12x_2x_5 + \\ &+ 0,25x_3^2 + 0,05x_3x_4 + 0,04x_3x_5 + 0,02x_4^2 + 0,12x_4x_5 + 0,12x_5^2; \\ \hat{c}_{\text{СВТ-10}}(x) &= 8,04 - 0,23x_1 + 0,32x_2 - 0,43x_3 - 0,04x_4 - \\ &- 0,38x_5 - 0,74x_1^2 + 0,57x_1x_2 + 0,19x_1x_3 + 0,34x_1x_4 + \\ &+ 0,12x_1x_5 - 1,15x_2^2 + 0,11x_2x_3 + 0,32x_2x_4 + 0,60x_2x_5 + \\ &+ 0,57x_3^2 + 0,45x_3x_4 - 0,14x_3x_5 + 0,91x_4^2 - 0,93x_4x_5 + 0,65x_5^2. \end{aligned}$$

При решении задачи (2) найдена точка $(-1, +1, -1, -1, -1)$, в которой оценка концентрации $c_{\text{СВТ-10}} = 8,11$ хорошо согласуется с аттестованным содержанием тантала в образце СВТ-10 ($8,18 \pm 0,15$).

Таким образом, планирование эксперимента, связанное с оптимизацией условий испарения и возбуждения спектра, дает возможность получить информацию о действительном содержании исследуемых элементов в образцах различного химического состава. При этом уравнения зависимости аналитического сигнала от факторов, определяющих условия анализа, и уравнения градуировочных кривых могут храниться в памяти ЭВМ, и для оценки концентраций достаточно измерять аналитические сигналы элемента в анализируемых пробах. Результаты работы используются при создании системы автоматизированной обработки данных спектрального анализа, которая позволит повысить точность и надежность его результатов при аттестации СО.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фиакко, Г. Мак-Кормик. Нелинейное программирование. М., «Мир», 1972.
2. В. В. Налимов, И. А. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1965.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНАХ И МАГНЕТИТАХ

Т. В. Ланкова

При разработке спектрографического метода одновременного определения элементов-примесей в цирконе и магнетите необходимо было подобрать условия, удовлетворяющие максимальной чувствительности для каждого из определяемых элементов.

При выборе буферной смеси был испытан угольный порошок и смеси его с различными реактивами для анализа цирконов, угольный порошок и кварц для анализа магнетитов. Наиболее высокая чувствительность при хорошей воспроизводимости была получена при добавлении к пробам угля в определенном соотношении (1 : 2 магнетит, 1 : 5 циркон).

Навеска 30 мг испарялась в аноде угольной дуги постоянного тока. Спектр фотографировался с помощью спектрографа большой дисперсии ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм, что особенно важно при анализе цирконов, имеющих очень богатый линиями спектр.

Условия, при которых проводился анализ, приведены в табл. 1. Содержание элементов определялось методом «трех эталонов» по графикам, построенным в координатах ($\Delta S - \lg C$); внутренний стандарт — фон.

Определяемые элементы и условия проведения анализа

Минералы	Магнетит		Циркон
	Мп, V, Cr, Ti, Ni, Co, Zn, Cu	Sn, Pb	Ti, Sn, Nb, Hf, V, Yb, Sc, Pb, Be, La
Определяемые элементы			
Буферная смесь	Угольный порошок		
Степень разведения	1 : 2	1 : 2	1 : 5
Сила тока, А	18—19	10	18—19
Экспозиция, мин	3,5	0,5	3,5
Фотопластинки (чувствительность, ед. ГОСТ)	Сп. тип 1 4	Сп. тип 2 16	Микро 90
Размеры (мм) кратера электрода: диаметр глубина	2,5 5	2,5 5	2,5 5

Аналитические линии и интервалы определяемых по ним соединений элементов-примесей приведены в табл. 2.

Стандартные образцы готовились на искусственной основе: смесь ZrO_2 и SiO_2 для цирконов и Fe_3O_4 для магнетитов. Определяемые элементы вводились в виде окислов.

Таблица 2

Аналитические линии, интервалы определяемых концентраций, коэффициенты вариации

Магнетит			Циркон		
Элемент и аналитическая линия, нм	Интервалы определ. содержания, %	Коэффициент вариации, %	Элемент и аналитическая линия, нм	Интервалы определ. содержания, %	Коэффициент вариации, %
Ti 327,53	0,3—10	7	Ti 319,99	0,0020—0,1	16
	0,0005—0,3		Sc 336,89	0,004—0,3	21
Sn 284,00	0,0005—0,3	17,5	337,22	0,001—0,1	
V 318,40	0,0003—0,1	5	255,2	0,01—1	
304,31	0,03—1,0		Yb 328,94	0,0001—0,03	16
Mn 304,34	0,03—1	5	289,14	0,003—0,1	
325,61	0,003—0,3		297,06	0,01—0,1	
Cr 301,49	0,003—0,1	6	Y 320,33	0,003—0,1	20
311,86	0,03—1		297,46	0,01—1	
Ni 305,08	0,001—0,01	10	Be 313,04	0,00001—0,003	20
341,48	0,0003—0,01		Hf 313,47	0,10—1	7
Cu 327,39	0,0001—0,01	9	286,64	0,03—1	
Zn 330,26	0,01—1,0	6,5	Nb 309,42	0,01—1	20
Pb 283,31	0,0005—0,01	12	Sn 284,0	0,001—0,1	19
266,32	0,001—0,3		Pb 283,31	0,001—0,1	19
Co 304,40	0,003—0,1	7	La 333,7	0,004—0,3	20
345,35	0,0003—0,03	7	324,5	0,03—1,0	20

Выполнение вышеописанных условий анализа позволило добиться определения элементов-примесей в цирконах и магнетитах с чувствительностью, удовлетворяющей поставленной задаче.

Воспроизводимость метода (коэффициент вариации) подсчитывается из сопоставления повторных анализов, выполненных в разное время, и колеблется от 10 до 25%.

Сопоставление результатов анализа проб с результатами анализа их в других лабораториях показало отсутствие систематической ошибки разработанного метода определения элементов-примесей в магнетитах. Разработанная методика вполне надежно (коэффициент вариации 10—25%) позволяет определять элементы-примеси в цирконах из навески 20—30 мг и в магнетитах — 60—80 мг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Варганова, Н. В. Завьялова, Н. И. Симонова. Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. III. М., «Наука», 1970.
2. Л. Г. Логинова, М. М. Милашкина. Спектральный анализ в геологии. Материалы IV семинара по спектральному анализу. Москва, 1971.
3. К. З. Финкин. Изв. АН СССР. Сер. физ., XIX, № 1 (1955).

ВЫБОРОЧНЫЙ КОНТРОЛЬ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ И ПРАВИЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

Э. Я. Огнёва, В. Р. Огнёв

Изучение закономерностей изменения параметров градуировочных графиков показывает, что их положение и форма в значительной мере определяются скоростью испарения элемента и процессами массообмена в канале электрода. Разбавление проб буфером лишь частично снижает влияние этих факторов на параметры графика, а использование внутреннего стандарта часто даже усиливает их значение [1]. Поэтому наряду с поиском причин появления систематических ошибок и способов их исключения важную роль имеет статистический выборочный контроль результатов анализа. Однако планы такого контроля до сих пор еще недостаточно разработаны.

Мы попытались для реализации контроля точности массовых спектральных анализов разработать план выборочного контроля, который позволил бы проводить текущую оценку и исключение систематических ошибок и промахов, а также давал бы возможность одновременно следить за изменением воспроизводимости результатов анализа.

В качестве контролируемого параметра нами была выбрана характеристика рассеивания — нормированный размах, составлен-

ный из результатов двух параллельных определений, одним из которых является контрольное:

$$R = \frac{2|C_1 - C_2|}{C_1 + C_2}. \quad (1)$$

Этот параметр имеет нормальное распределение, поэтому достоверность различия между основным и контрольным определениями может быть установлена из условия

$$|R_i - \bar{R}| > t_p \sigma_R, \quad (2)$$

где t_p определяется для заданного уровня значимости из распределения Стьюдента и зависит от объема выборки из данной партии проб. Под «партией» проб здесь следует понимать группу образцов, связанных общностью физико-химических свойств, сходством минеральных форм определяемых элементов, анализируемую в течение небольшого промежутка времени.

Объем контрольной выборки для каждой партии проб можно определить, рассмотрев оперативную кривую $P(q)$, функцию равной вероятности принятия партии, содержащей определенную долю дефектных анализов:

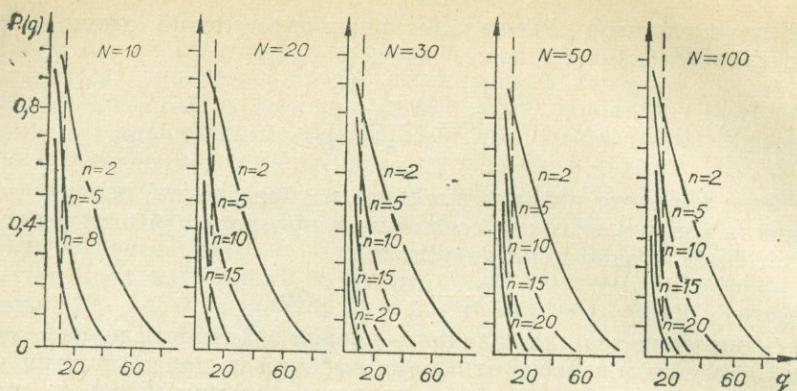
$$P(q) = \frac{1}{C_N^n} (C_{N-x}^n + C_{N-x}^{n-1} C_x^1 + \dots + C_{N-x}^{n-c} C_x^c), \quad (3)$$

где c — приемочное число или число дефектных анализов в контрольной выборке, при котором партия анализов может быть принята; C_N^n , C_{N-x}^n — число сочетаний; N — объем партии; n — объем выборки; x — число дефектных анализов в партии.

Функция (2) позволяет задавать различные численные показатели планов. Основным из этих показателей является засоренность промахами принятой партии. Причем план контроля строится таким образом, чтобы все партии, в которых q больше некоторой критической величины $q_{кр}$, браковались.

Идеальная оперативная кривая имеет $P(q)=1$ при $q < q_{кр}$ и $P(q)=0$ при $q > q_{кр}$. Оперативная кривая тем ближе к идеальной, чем больше приемочное число. Но вместе с тем, чем больше c , тем ниже требования к качеству анализов. Колмогоровым [2] было показано, что при сочетании высоких требований к качеству с небольшим объемом партии единственно возможными являются планы, где $c=0$. Это можно иллюстрировать с помощью плана, где $N=30$, $n=10$ и $c=3$. Из выражения (3) следует, что вероятность принять такую партию при $q=20\%$ будет равна 0,34. И только в том случае, когда $c=0$, $R(q)=0,07$.

Полагая $c=0$; $x=1, 2, 3, \dots$; $N=10, 20, 30, 50$ и 100 , мы получили пучки оперативных кривых (см. рисунок). По ним при заданных N были выбраны такие планы контроля, для которых риск заказчика составляет 10% при засоренности дефектными результатами анализа в 10% и достоверности не менее 90% . Например, минимальный



Оперативные характеристики планов выборочного контроля результатов спектрального анализа.

объем выборки при $c=0$ для партий различного объема:

Объем партии N . . .	10	20	30	50	100
Объем выборки n . . .	6—7	12—13	18	19	20

✓ Опыт лаборатории оптического спектрального анализа Института геохимии показал, что из всех рассмотренных планов выборочного контроля лучше всего оправдывает себя план: $N=100$, $n=20$, $c=0$. Коэффициент t_P в (2) при этом равен 1,73.

Нами были рассмотрены результаты анализа 85 партий проб. Из них 11 было забраковано по небрежности заказчика (недостаточно истертые пробы, неудачно составленные партии), 9 — по небрежности аналитиков (перепутаны номера проб, порядок спектров на фотопластинке, ошибки при фотометрировании, описки, грубые нарушения условий методики), в двух случаях выяснить причину не удалось. После обсуждения 10 из забракованных партий были приняты заказчиками, а 12, т. е. 14%, возвращены исполнителям для повторного анализа.

Однако для того, чтобы провести оценку и исключение систематической ошибки, необходимо поставить под контроль, определить пригодность используемого набора эталонов. Поэтому в предлагаемый план выборочного контроля мы включили разработанный нами ранее вариант метода добавок [1], считая при этом, что различие в наклоне градуировочных графиков сведено до уровня случайной ошибки.

В этом варианте величина систематической ошибки для партии проб оценивается с помощью коэффициента M , связывающего найденное значение концентрации анализируемого элемента c^* с ее истинным значением c

$$c = M c^* \quad (4)$$

и определяемого по формуле

$$M = \frac{c_0 B}{k A}, \quad (5)$$

где c_0 — концентрация в стандартном образце, который используется для приготовления смесей; k — степень разбавления пробы стандартным образцом; A и B — параметры уравнения, связывающего концентрацию элемента в смеси α_i^* и концентрацию элемента в пробе, оцененные по рабочим эталонам:

$$c_i^* = A + B\alpha_i^* \quad (6)$$

Отклонение результатов анализа от их средних значений может быть определено как расстояние от точек c_i^* или α_i^* до линии регрессии. Причем удобнее пользоваться значениями α_i^* , так как интервал их изменения обычно уже и, кроме того, исключается неопределенность, которая возникает в тех случаях, когда в выборку попадают пустые пробы. Вычисление нормированного размаха тогда производится по формуле

$$\bar{R}_{\text{отн}} = \frac{1}{n} \sum_i R_{i\text{отн}} = \frac{1}{n} \sum_i \frac{Bc_i^* + A - \alpha_i^*}{Bc_i^* + A + \alpha_i^*} \quad (7)$$

Опыты показали, что нормированный размах, определенный по этой формуле, распределен по закону Гаусса и хорошо согласуется с подобной величиной, полученной по результатам текущих анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Огнёва, В. Р. Огнёв, Я. Д. Райхбаум. Зав. лаб., 34, 12, 1450 (1968).
2. А. Н. Колмогоров. Статистический приемочный контроль при допустимом числе дефектных изделий, равно нулю. Л. «Наука», 1951.

ЭКСПРЕСНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФТОРА С ПОМОЩЬЮ ФЭС-1 И УСА-5

Л. Л. Петров, С. И. Прокопчук

Спектральное определение фтора в порошковых пробах при обычных условиях осуществляется [1, 2] по полосатому спектру молекулы CaF , в связи с чем в анализируемые пробы необходимо вводить соединения кальция (окись кальция или углекислый кальций). Соединения кальция к пробам добавляются в ходе предварительной их подготовки к анализу. Процесс подготовки пробы к анализу распадается на два этапа — дозировка пробы и буфера в отношении 1 : 1 и их перемешивание. Дозировка пробы и буфера, обычно производимая по весу, заменена объемной — с помощью дозатора [3], что, несомненно, производительнее. Применяется буферная смесь следую-

щего состава: 53% угольного порошка, 40% окиси кальция и 7% хлористого натрия. Практика аналитических работ на фтор [4] показывает, что смесь такого состава улучшает воспроизводимость определений по сравнению с ранее применявшейся [5] буферной смесью, не содержащей соли натрия. Перемешивание пробы и буфера механизировано.

В стилометре ФЭС-1, работающем в диапазоне спектра 3900—7000 Å, имеется два канала — анализируемой линии и неразложенного света (НС). При анализе на фтор по каналу анализируемой линии регистрируется интенсивность канта полосы CaF 5291 Å. Использование на канале сравнения неразложенного света вместо селективного излучения выбранного элемента сравнения (например, полосы CaO 5473 Å в методике [5]), несомненно, увеличивает ошибку анализа. Однако выяснилось, что ухудшение точности в данном случае невелико, так как при спектрографировании проб, подготовленных для анализа (смешанных с буферной смесью), общий вид и суммарная интенсивность спектра в интервале 3900—7000 Å определяются в основном излучением линий кальция и полос его соединений.

К недостаткам использования ФЭС-1 при анализе пород на фтор следует отнести также искривление (выполаживание) аналитических

графиков $\lg \frac{I_{\text{CaF}+\phi}}{I_{\text{НС}}} = f(\lg C)$ в области малых концентраций. Ис-

кривление аналитического графика вызвано тем, что на канале анализируемого элемента регистрируется суммарная интенсивность полосы CaF и сплошного фона ($I_{\text{CaF}+\phi} = I_{\text{CaF}} + I_{\phi}$). При уменьшении концентрации фтора (I_{CaF} мало) суммарная интенсивность $I_{\text{CaF}+\phi}$ будет определяться интенсивностью фона I_{ϕ} и, следовательно, стремиться к постоянному значению. Предложенный ранее [4] способ учета фона при спектральном определении фтора на стилометре ФЭС-1, основанный на масштабировании сигналов неразложенного света, приемлем только в случае, если анализ проводится в режиме абсолютных измерений. Главным требованием к соединению ФЭС-1 и УСА-5 в рабочей установке являлось сохранение возможности работы в автоматическом режиме. Это достигается работой ФЭС-1 в режиме относительных измерений и управлением автоматики УСА-5 кнопками «пуск» и «сброс» усилительно-регистрающей части ФЭС-1. Кнопками «сброс» и «пуск» в ФЭС-1 управляются два дополнительных реле типа МКУ-48, причем одно реле управляет напряжением, которое подается на механизм регулировки электродов в УСА-5, а второе реле управляется напряжением, которое зажигает дугу.

Невозможность учета фона при работе в режиме относительных измерений заставила искать пути увеличения отношения I_{CaF}/I_{ϕ} (так как $I_{\text{НС}} = kI_{\phi}$ [4], то $\frac{I_{\text{CaF}+\phi}}{I_{\text{НС}}} \sim \frac{I_{\text{CaF}}}{I_{\phi}}$). Необходимое увеличение

удаётся осуществить, применяя освещение щели стилометра способом проекции всего пламени на щель [6] и выбирая оптимальную зону пламени. Действительно, в результате неоднократных

опытов было установлено очень неравномерное по длине пламени дуги распределение величины отношения $\frac{I_{CaF+Ф}}{I_{нс}}$ (рис. 1). Использование для анализа оптимальной по чувствительности зоны дуги дает возможность без учета фона получать прямолинейные аналитические графики и работать в более производительном режиме относительных измерений.

По данным, полученным в процессе анализа проб горных пород, чувствительность определения фтора составляет $1 \cdot 10^{-2}\%$. Воспроизводимость определений в интервале содержания фтора 0,05—0,5% оценивается коэффициентом вариации 20%. За пределами указанного интервала концентраций ошибка воспроизводимости возрастает. Особое внимание было уделено вопросам правильности анализа, так как при проверке результатов анализа, полученных по этой методике, данными определений тех же проб испарением из канала электрода по методике [5] неоднократно фиксировались серьезные (2—3 раза) расхождения в определениях. Изучение причин этих расхождений показало, что возникновение систематических ошибок в данном случае связано с влиянием минерального

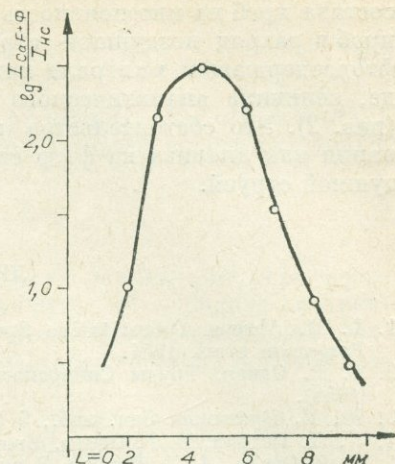


Рис. 1. Распределение отношения $I_{CaF+Ф} / I_{нс}$ по длине пламени дуги, сила тока 12 А ($L=0$ соответствует сечению плазмы, перпендикулярному плоскости электродов и проходящему через концы электродов).

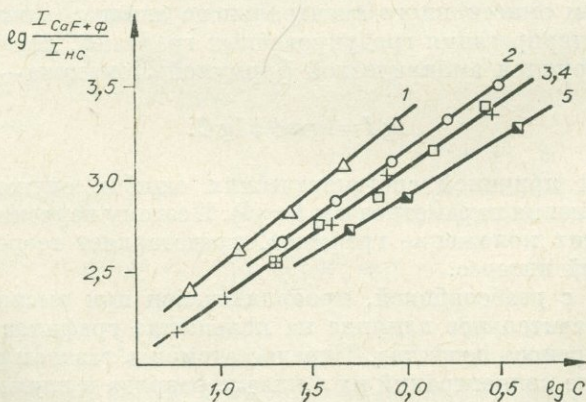


Рис. 2. Аналитические графики $\lg I_{CaF+Ф} / I_{нс} = f(\lg C)$ для стандартов, изготовленных из различных фторсодержащих минералов.

1 — сфен; 2 — фторфлогопит; 3 — флюорит; 4 — фторапатит; 5 — топаз.

состава проб на интенсивность аналитического сигнала при введении проб в разряд воздушной струей. В зависимости от того, в каком фторсодержащем минерале находится фтор в анализируемой породе, величина аналитического параметра существенно изменяется (рис. 2). Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании для анализа на фтор способа введения пробы в разряд воздушной струей.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. N. Ahrens. Quantitative Spectrochemical Analysis of silicates. London, Pergamon press. 1954.
2. В. Р. Огнев. Труды Сибирского физико-технического института, вып. 36 (1958).
3. Ю. Н. Кузнецов. Зав. лаб., 5 (1960).
4. Л. Л. Петров, В. Р. Огнев. Ежегодник — 1971 СибГЕОХИ. Иркутск, 1972.
5. В. Р. Огнев, Л. Л. Петров. В кн.: Спектральный анализ элементов-примесей в горных породах. Л., «Наука», 1972.
6. К. Т. Вильданова. ЖПС, XV, 5 (1971).

О ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКАХ ПРИ ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ СПЛАВОВ

*Я. Д. Райхбаум, М. Лувсандорж, В. Д. Малых,
Е. В. Смирнова*

В теории эмиссионного спектрального анализа важной задачей является интерпретация градуировочных графиков, которые хорошо аппроксимируются эмпирической формулой Ломакина—Шейбе:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (1)$$

Главной причиной систематических ошибок служат неучитываемые изменения параметров a и b в (1). Поэтому изучение факторов, определяющих положение графиков, представляет теоретический и практический интерес.

Наряду с реабсорбцией, проявляющейся при высоких концентрациях, значительное влияние на положение графиков оказывают процессы переноса вещества. Перенос атомов в газовом разряде определяет поле концентраций их в плазме разряда и влияет на характер распределения излучения в зоне возбуждения. Следовательно, уравнение (1) может быть получено непосредственно из уравнения переноса атомов в источнике возбуждения спектра. При стационарных условиях для внутренней цилиндрически симметричной зоны разряда процесс переноса с достаточной точностью описывается урав-

нением [1, 2]

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} \left(n \cdot \frac{v}{D} \right) = 0. \quad (2)$$

Выход атомов через боковую поверхность ($r=R$), ограничивающую область, где справедливо уравнение (2), можно учесть с помощью граничного условия

$$\left(-D \frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=R} = kn_R \quad (3)$$

(n_R — концентрация атомов при $r=R$). Для разряда, не ограниченного стенками трубки (свободно горящая дуга), R — радиус внутренней зоны, в пределах которой можно пренебречь радиальной конвекцией; величина k — коэффициент массопередачи на боковой поверхности этой зоны [2].

Рассмотрим практически важный случай поступления атомов с поверхности одного из электродов (нижнего). В этом случае поток атомов в плоскости $z=0$, совмещенной с поверхностью электрода, определяется соотношением

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + vn|_{z=0} = \frac{Q}{\pi r_0^2} \delta(r - r_0) \quad (4)$$

$$(\delta = 0 \text{ при } r > r_0 \text{ и } \delta = 1 \text{ при } r \leq r_0).$$

Здесь v — общая скорость переноса атомов вдоль оси под действием конвекции, электрического поля и струйного течения, Q — скорость испарения атомов из электрода (с^{-1}), r_0 — радиус эффективной поверхности, с которой происходит выход атомов. Коэффициент диффузии D в первом приближении принимается постоянным, а скорость переноса аппроксимируется формулой $v = \frac{v_0}{1 + \rho z}$, тогда решение уравнения (2) при условиях (3), (4) — граничных условиях

$$\left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=0} = 0; \quad n_{z=\infty} = 0 \quad (5)$$

имеет вид [3]

$$n(r, z) = \frac{2Q}{\pi r_0 D} (\rho z + 1)^{\nu+1} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{K_{\nu+1}(\gamma_i)} \cdot \frac{I_1\left(\lambda_i \frac{r_0}{R}\right)}{\lambda_i^2 \{I_0^2(\lambda_i) + I_1^2(\lambda_i)\}} \times \\ \times I_0\left(\lambda_i \frac{r}{R}\right) K_{\nu}(\eta_i), \quad (6)$$

где $\nu = \frac{1}{2} \left(\frac{v_0}{\beta D} - 1 \right)$; $\gamma_i = \frac{\lambda_i}{\beta R}$; $\eta_i = \gamma_i (\beta z + 1)$; K_{ν} — модифицированные функции Бесселя мнимого аргумента, а постоянные λ_i — положительные корни уравнения

$$\lambda_i I_i(\lambda_i) - \frac{K}{D} R I_0(\lambda_i) = 0$$

($I_{0,1}$ — функции Бесселя первого рода).

Из соотношения (6) следует, что конфигурация поля концентраций атомов определяется как параметрами переноса v_0 , ρ , D , так и радиусом эффективного источника r_0 , зависящего от процессов на электроде, и скоростью испарения Q . Общее число атомов в зоне возбуждения при этом составит

$$N = \int_0^R \int_0^l n(r, z) 2\pi r dr dz, \quad (7)$$

или, учитывая (6), получим:

$$N = \frac{2Q}{\pi r_0 D} F(R, r_0, \rho, V_0, D). \quad (8)$$

Рассматриваемая задача сводится к объяснению формулы (1) Ломакина — Шейбе, исходя из уравнений (2)—(8). Когда реабсорбция пренебрежимо мала и интенсивность линии I пропорциональна N , зависимость (1) может быть обусловлена тем, что скорость испарения Q связана с концентрацией элемента соотношением

$$Q = \alpha C^\beta \quad (\beta \neq 1). \quad (9)$$

Поскольку Q является общим множителем в (6) и (8), мы получаем формулу (1) с $b = \beta$. При этом общая конфигурация поля концентраций не меняется с C , поля сохраняют подобие. Это означает, что излучение любого участка зоны при регистрации будет давать градуировочные графики с одним и тем же наклоном. Другим путем зависимость (1) можно получить из (6) и (8), полагая, что геометрия источника атомов r_0 зависит от C . В этом случае, даже при так называемом регулярном режиме испарения, когда величина β в (9) равна единице, связь между N и C будет носить сложный характер. С изменением r_0 меняется не только концентрация атомов $n(r, z)$, но и их относительное распределение. Подобие полей не сохраняется и, регистрируя свет от различных участков зоны возбуждения, мы будем получать графики с различными параметрами a и b . Наконец, если одновременно выполняется условие (9) и r_0 зависит от концентрации, то аппроксимируя в (8)

$$\frac{F(R, r_0, \rho, v_0, D)}{r_0} = \alpha' C^{\beta'}, \quad (10)$$

получим

$$N = \frac{2}{\pi D} \alpha \cdot C^\beta \cdot \alpha' C^{\beta'} = A \cdot C^{\beta + \beta'}. \quad (11)$$

Проверка этих выводов и предположений проводилась нами применительно к анализу сплавов Pt—Ag и Au—Ag, содержащих от 0,08 до 9,3% платины и золота. Использовались низковольтная искра, получаемая от генератора ДГ=2 ($i=1A$, $L=100$ мкГн, $C=12,25$ мкФ), и в отдельных опытах простой аperiодический разряд конденсатора

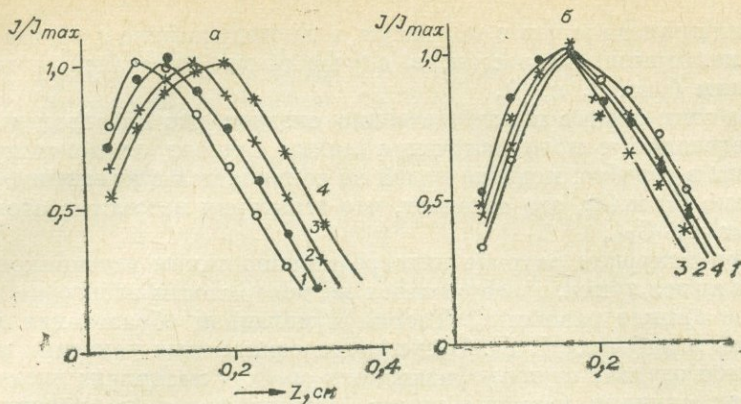


Рис. 1. Осевое распределение интенсивности линии платины (а) и золота (б) в низковольтном импульсном разряде длиной 4 мм при различных содержаниях платины (%): 0,33 (1); 1 (2); 3,3 (3); 10,1 (4) и золота: 0,12 (1); 0,37 (2); 1,12 (3); 3,35 (4).

($C=36$ мкФ, $V=200$ В). Цилиндрические образцы (диаметр 3 мм) закреплялись в цангах. Вторым электродом служил угольный или серебряный стержень, заточенный на конус. При изучении излучения отдельных областей разряда изображение его проектировалось на щель спектрографа ИСП-30, что позволяло найти распределение суммарного излучения по оси разряда для линии платины (306,5 нм) и золота (312,2 нм).

На рис. 1 представлено относительное распределение интенсивности линии Pt 306,5 нм и Au 312,2 нм вдоль оси разряда при различных содержаниях платины и золота в сплаве. Изменение осевого распределения излучения линии происходит в качественном соответствии с расчетами по формуле (6).

Строились градуировочные графики по излучению отдельных горизонтальных слоев зоны возбуждений, расположенных на разных расстояниях z от нижнего электрода, содержащего платину или золото. По мере увеличения расстояния от нижнего электрода имело место закономерное изменение графиков, величина $\lg a$ в обоих

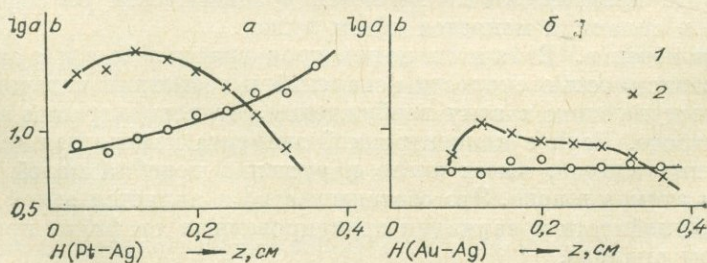


Рис. 2. Изменения параметров $\lg a$ (1) и $\lg b$ (2) градуировочных графиков определения платины (а) и золота (б) в зависимости от расстояния от нижнего электрода.

случаях проходила через максимум, а наклон графика в случае платины непрерывно возрастал, в случае золота оставался почти постоянным (рис. 2, а, б).

Из этих опытов непосредственно следует, что пространственное распределение и поле излучения линии зависят от концентрации платины в серебре, подобие полей не сохраняется с изменением C_{Pt} . Согласно (6) и (8), это означает, что геометрия источника атомов r_0 зависит от C_{Pt} .

При искровом разряде непосредственно таким источником атомов является лунка, образующаяся на поверхности электрода, а радиус ее принят равным r_0 . Теория и механизм образования лунок описаны в работах [4, 5]. При прочих одинаковых условиях размеры лунок зависят от теплофизических свойств материала электрода. Во всех случаях размеры лунок, образующихся на поверхности электрода, устанавливались с помощью измерительного микроскопа МИН-6 и электронного микронзонда «Камека» (см. таблицу).

Изменение радиуса лунок, образованных единичным разрядом конденсатора, в зависимости от концентрации платины и золота в сереб е

Платина		Золото	
с, %	$2r_0$, мм	с, %	$2r_0$, мм
0,08	$0,281 \pm 0,009$	0,12	$0,351 \pm 0,012$
0,33	$0,312 \pm 0,015$	0,37	$0,351 \pm 0,012$
2,82	$0,355 \pm 0,012$	1,12	$0,359 \pm 0,012$
9,3	$0,398 \pm 0,015$	3,35	$0,355 \pm 0,012$

Проведенные измерения позволяли сделать вывод о том, что с увеличением концентрации платины в сплаве заметно растет r_0 . Одновременно меняется объем лунки, что служит причиной изменения скорости испарения Q . В опытах с золотом радиус лунок на электроде практически не меняется в зависимости от содержания золота в сплаве, а меняется объем лунок.

Заключение. Величины параметров графика $\lg a$ и b определяются зависимостью скорости испарений и геометрии источника атомов, поступающих в зону возбуждения, от концентрации элемента в электроде. Если с концентрацией элемента изменяется геометрия источника атомов, имеет место нарушение подобия полей концентрации атомов в зоне. Это обстоятельство и является одной из причин нелинейности и вариации градуировочных графиков при спектральном анализе.

В дальнейшем предполагается распространять проведенные исследования на различные сплавы (бронзы, стали), а также на сплавы на алюминиевой основе.

1. P. W. J. M. Boumans. The Theory of Spectrochem. Excitation. L., 1966.
2. И. А. Крибберг, Е. В. Смирнова. ЖПС, 10, 400 (1969).
3. Е. В. Смирнова, И. А. Крибберг. ЖПС, 13, 5 (1970).
4. Б. Н. Золотых. Физические основы электронской обработки металлов. М., Гостехиздат, 1953.
5. А. П. Зингерман. ЖТФ, XXIX, 560 (1958).

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ

Т. В. Сверкунова

Количественному спектральному анализу самородного золота посвящено небольшое число работ [1—3], тем не менее интерес к этому виду анализа возрастает. Спектральный метод дает возможность одновременно определять довольно большое число элементов из одной небольшой навески, что очень важно при анализе самородного золота.

Изучая вопросы генезиса золоторудных месторождений, важно знать количественное содержание микроэлементов в золоте различных месторождений, поэтому на протяжении ряда лет в Геологическом институте ДВНЦ проводятся работы по разработке различных методов определения химического состава золотин. Химическим и полуколичественным спектральным анализами в золоте месторождений Дальнего Востока обнаружено 25 элементов. Количественным спектральным методом нами предложено анализировать As, Sb, Pb, Cu, Bi, Ni, Co, Pt, Mn, Sn, Zn, Fe, Si.

Навеска золота 25 мг, предварительно обработанная в азотной и соляной кислотах, промытая водой и высушенная, поступает на спектральный анализ. Проба помещается в угольный электрод (внутренний диаметр 2,5 мм, глубина 3 мм) и испаряется из анода. Сила тока в момент зажигания дуги 7—8 А, постепенно увеличивается до 18 А, экспозиция 2 мин. Спектр регистрируется на прибор СТЭ-1 с кварцевой оптикой. Система освещения щели прибора — трехлинзовая, фотопластинки «Микро» 90 ед. ГОСТ. СТЭ-1 дает возможность использовать достаточно широкий диапазон длин волн, свободных от наложения и различных по интенсивности, и позволяет одновременно определять весь необходимый набор элементов.

Содержание элементов рассчитывается по методу «трех эталоннов», за элемент сравнения принимается фон вблизи линии. Аналитические графики строятся в координатах $\lg C - \lg \frac{\Delta S}{\gamma}$, где γ — контрастность фотопластинок; ΔS — разность почернений линии и фона; C — определяемая концентрация.

Таблица 1

Чувствительность и коэффициенты вариации определяемых элементов

Элемент	Длина волны, \AA	Чувствительность, $\times 10^{-4}\%$	Коэффициент вариации для различных интервалов концентраций			
			1—10	10—30	100—300	1000
			$\times 10^{-4}\%$			
As	2349,84	5	20	7,7	8	
Sb	2598,06	1	16,8	9,0	2	
Pb	2663,16		11	6,9		
	2833,06	3				
Cu	2961,16		15	10		
	3273,95	0,1				
Ni	3050,81	1	13,4	7	6,7	
Co	3044,00	1				
Bi	3067,71	0,1	2	3	3	
	2897,97					
Pt	2659,45	0,5	9,4	4,7		
Mn	2801,08	1	10	3,5		
	2798,27					
Sn	2839,98	1	8,2	10	7	
Fe	2462,64	1			14,7	8,6
	2598,36					
Si	2435,16	1				
	2987,65					17,3

Особую трудность при анализе самородного золота представляет изготовление эталонов. Нами используются эталоны, изготовленные по методу сплавления химически чистых металлов в вакууме

Таблица 2 [4, 5]. Воспроизводимость анализа характеризуется коэффициентами вариации. В табл. 1 приведены длины волн определяемых элементов, чувствительность определения и коэффициенты вариации для различных интервалов концентраций. Точность анализа для интервала концентраций 0,01% оценивали сравнением результатов спектрального анализа эталонного образца

Результаты спектрального анализа стандартного образца (%)

Элемент	с. о.	двги
As	0,011	0,013
Sb	0,01	0,015
Pb	0,011	0,014
Cu	0,011	0,011
Ni	0,0095	0,01
Co	0,01	0,015
Bi	0,011	0,009
Pt	0,0088	0,009
Mn	0,01	0,015
Zn	0,011	0,016
Fe	0,016	0,02

золота по описанной методике с результатами, приведенными в паспорте эталона. Данные приведены в табл. 2.

Результаты спектрального анализа золотин по описанной методике вполне удовлетворяют требованиям практики.

1. И. П. Ланцев, Л. И. Денисова, О. Б. Фалькова. Спектральный анализ в геологии. Материалы IV семинара по спектральному анализу. М., 1971.
2. И. П. Ланцев, Л. И. Денисова, О. Б. Фалькова. Труды ЦНИГРИ, вып. 97 (1971).
3. Спектрографическое определение свинца, мышьяка, сурьмы и теллура в природном золоте. НСАМ. Инструкция № 107-с ВИМС. М., 1971.
4. А. А. Куранов. Изв. АН СССР. Сер. физ., XXIII, 9 (1959).
5. В. П. Храпай. Материалы I Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1958.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВ С ВВЕДЕНИЕМ ИХ В ПЛАЗМУ СТРУЕЙ ГАЗА

В. И. Симонова, Я. Д. Райхбаум

Выявление и изучение причин систематических ошибок — одна из важных задач теории и практики спектрального анализа. Главным источником систематических ошибок являются закономерные, но неучитываемые изменения градуировочных графиков.

При вдувании порошков в плазму величина аналитического сигнала зависит от ряда факторов. Из них следует прежде всего отметить следующие: число частиц, поступивших в зону возбуждения, степень испарения частиц, время нахождения паров в зоне возбуждения. Все эти факторы связаны с крупностью частиц. В связи с этим во всех опытах варьировались размеры частиц и их число в анализируемой навеске.

Источником возбуждения спектров в опытах служили дуга постоянного и переменного тока, дуговой плазматрон постоянного тока с нерасходуемыми электродами, факельный безэлектродный СВЧ плазматрон. Для регистрации спектров применяли фотографический и фотоэлектрический способы с осциллографированием и счетом импульсов.

Градуировочные графики строили по эталонным смесям, содержащим известное количество бария, бора, бериллия в виде частиц минералов барита, турмалина, берилла определенной крупности. В качестве основы использовали угольный порошок чистый или с добавкой хлористого натрия. Состав основы обеспечивал оптимальные условия возбуждения. Крупность частиц основы была одинакова ($\leq 0,1$ мм).

При проведении опытов контролировали и сохраняли на постоянном уровне скорость газа, расход пробы, величину навески, параметры разряда. Графики строили в координатах $\lg(AC) - \lg C$, где AC — аналитический сигнал. При фотографической регистрации

AC — интегральная интенсивность, при фотоэлектрической AC — число импульсов и их величина.

Во всех случаях точки хорошо ложились на прямую, описываемую уравнением

$$\lg(AC) = \lg a + b \lg C. \quad (1)$$

Это доказывает, что формула Ломакина—Шейбе справедлива для способа вдувания частиц в плазму.

На рис. 1 представлена зависимость параметров градуировочных графиков для бериллия от крупности частиц берилла. При вдувании частиц в разряд дуги и плазменную струю (AC — интегральная интенсивность) градуировочные графики смещаются вверх и увеличивается их наклон по мере уменьшения размеров частиц берилла.

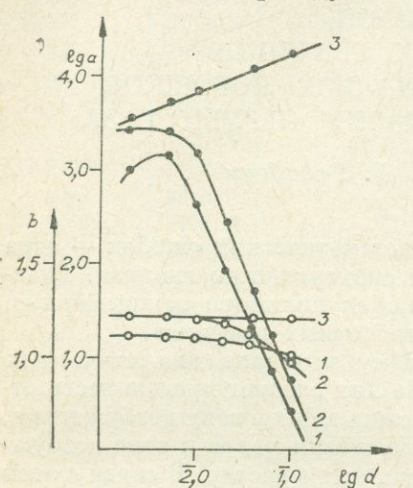


Рис. 1. Зависимость параметров градуировочных графиков для бериллия $\lambda = 313,1$ мкм от размеров зерен берилла.

1 — горизонтальная дуга переменного тока; 2 — дуговой плазматрон; 3 — СВЧ плазматрон.

исключается, поэтому по мере достижения полного испарения элемента интенсивность линий и соответственно параметр a остаются постоянными и для мелких частиц.

Для сцинтилляционного метода, когда AC есть число импульсов света, графики смещаются вверх при увеличении размеров частиц (см. рис. 1). Изменение параметра a согласуется с зависимостью AC от размеров частиц. AC растет вследствие множественности импульсов от крупных частиц [4].

Труднее объяснить вариации наклона графиков. Величина параметра b , как правило, не равна 1 (см. рис. 1).

При вдувании порошка в плазму частица становится источником атомов. Поэтому целесообразно преобразовать формулу Лома-

кина — Шейбе смещаются вверх и увеличивается их наклон по мере уменьшения размеров частиц берилла. При вдувании мелких частиц параметр a уменьшается для дуги и остается постоянным для дугового плазматрона. Изменение параметра a согласуется с изменением интенсивности спектральных линий. В работах [1—3] было установлено, что при уменьшении размеров частиц, вдуваемых в дугу, интенсивность спектральных линий растет, затем проходит через максимум и уменьшается. Спад интенсивности обусловлен рядом факторов: образованием агрегатов частиц, обтеканием дугового разряда мелкими частицами, испарением их до поступления в зону возбуждения. При принудительной инжекции частиц в плазменную струю влияние этих факторов

кина—Шейбе применительно к одной частице. Концентрация элемента в анализируемой навеске равна

$$C = \frac{m_0^0 N}{M}, \quad (2)$$

где m_0^0 — масса элемента в частице; N — число частиц; M — масса навески. Если предположить, что частица имеет сферическую форму и d — ее диаметр, то формулу Ломакина—Шейбе можно записать

$$I = a \left(\frac{d^3}{A} \right)^b N^b, \quad (3)$$

где постоянная A зависит от массы анализируемой навески, плотности частиц, концентрации элемента в частице.

Если X — средняя величина сигнала от одной частицы, то

$$X = \frac{I}{N}. \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует:

$$X = a \left(\frac{d^3}{A} \right)^b N^{b-1}. \quad (5)$$

При $N=1$ из уравнения (5) получаем $X = a \left(\frac{d^3}{A} \right)^b$. Следовательно, когда в плазму поступает одна частица, величина сигнала X зависит от ее размеров. Для проверки этого эффекта были поставлены специальные опыты.

Шарики свинцового стекла пробрасывали вдоль оси дуги постоянного тока через отверстие в катоде и частицы барита вдували в разряд горизонтальной дуги переменного тока. Сигнал от одной частицы выделяли с помощью спектрометра ЗМР-3 и записывали на шлейфовом осциллографе Н-102. Величину сигнала измеряли по площади импульса.

В плазменную струю плазматрона постоянного тока с нерасходуемыми электродами вдували известное количество частиц берилла, барита и турмалина, и спектры фиксировали на фотопластинку. Среднюю величину X определяли путем деления интегральной интенсивности на число частиц.

Результаты опытов приведены на рис. 2. Средняя величина сигнала от одной частицы увеличивается с ростом размеров частиц и достигает насыщения при испарении их в плазменной струе и дуге. Эта зависимость может быть объяснена на основании законов испарения отдельных частиц в плазме.

Когда $N > 1$, из уравнения (5) следует, что при $b \neq 1$ X зависит от количества частиц в навеске и, следовательно, от плотности потока частиц. При $b=1$ величина удельного сигнала не зависит от N . Это может быть случай, когда плотность потока частиц, содержащих данный элемент, такова, что в каждый момент в плазме находится только одна частица.

Измерения и расчеты удельного сигнала от одной частицы берилла при вдувании в плазменную струю порошков, содержащих раз-

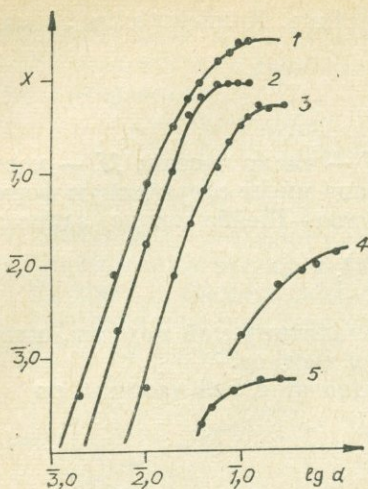


Рис. 2. Зависимость удельного сигнала от размеров частиц.

1 — Ве I 234,8 нм; 2 — В I 249,7 нм; 3 — Ва II 233,5 нм (дуговой плазматрон); 4 — Рв I 405,7 нм (вертикальная дуга постоянного тока); 5 — Ва I 455,4 нм (горизонтальная дуга переменного тока).

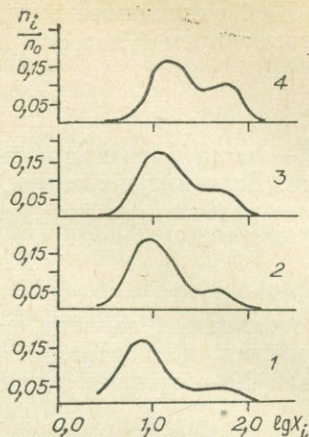


Рис. 3. Распределение числа импульсов при вдувании частиц берилла ($d=0,002$ мм) в факел СВЧ плазматрона (n_0 — общее число импульсов в 1 с, n_i — число импульсов величиной X_i).

1 — 0,0001% Ве; 2 — 0,0002% Ве; 3 — 0,0004% Ве; 4 — 0,0007% Ве.

ное количество частиц, показали, что с увеличением числа частиц X растет для мелких частиц ($d=0,002$ мм) и убывает для крупных ($d=0,100$ мм). Эта зависимость удельного сигнала от числа частиц проявляется в градуировочных графиках. На рис. 1 можно видеть, что $b > 1$ при вдувании в плазменную струю частиц с $d=0,002$ мм и $b < 1$ для частиц с $d=0,100$ мм. Следовательно, изучение процессов испарения и излучения частиц в плазме позволит интерпретировать формулу Ломакина — Шейбе для метода вдувания — просыпки.

Зависимость удельного сигнала от числа частиц можно объяснить, исходя из двух предположений:

- 1) величина X изменяется вследствие того, что частицы при испарении и излучении оказывают друг на друга влияние;
- 2) X представляет собой статистическую характеристику распределения импульсов интенсивности от отдельных частиц, параметров которого зависят от числа частиц.

На рис. 3 показана зависимость распределения числа импульсов от их величины при испарении частиц берилла ($d=0,002$ мм) в факеле плазмы СВЧ плазматрона. На кривой распределения импульсов выделяются два максимума. Второй максимум увеличивается с ростом концентрации бериллия в порошке, т. е. с увеличением плотности потока излучающих частиц. Следовательно, можно предположить, что при образовании импульсов действуют два механизма, один из которых зависит от числа частиц. Выяснение физики этого механизма является целью дальнейших исследований.

1. А. К. Русанов, Н. Т. Батова. ЖАХ, 20, 649 (1965).
2. Я. Д. Райхбаум, М. А. Лужнова. Зав. лаб., XXV, 1449 (1959).
3. Ю. Н. Кузнецов, Л. В. Зеленцова. Зав. лаб., XXXI, 180 (1965).
4. А. Г. Крестьянников, Я. Д. Райхбаум, А. Д. Корецкая, Н. М. Маркова, ЖПС, 10, 17 (1969).

ПРОЯВЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ПЛАСТИНКИ ДО ПОСТОЯННОГО ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА КонтРАСТНОСТИ

А. С. Самбуева, С. А. Шипицын

В связи с автоматизацией в фотографической фотометрии повысились требования к стандартизации условий проявления, которые обеспечивали бы каждый раз получение пластинок с постоянным значением коэффициента контрастности γ . Создание постоянных условий проявления сопряжено с рядом трудностей, связанных с необходимостью термостатирования, учета концентрации, истощенности проявителя и т. д. В настоящей работе делается попытка устранить эти трудности.

Известно, что коэффициент контрастности для данного сорта эмульсии зависит от активности проявителя (состава, свежести, температуры), времени проявления и подчиняется уравнению Шеппарда—Миза:

$$\gamma = \gamma_{\infty} [1 - \exp(-kt)],$$

где k — константа скорости проявления; t — время проявления; γ_{∞} можно представить как максимальное значение коэффициента контрастности фотопластинки при оптимальных условиях проявления данной эмульсии. Численное значение параметра k зависит от свойств проявителя и светочувствительного слоя; для данного типа эмульсии k является мерой активности проявителя [1, 2]. В практике в качестве меры активности удобно пользоваться не константой скорости проявления k , которую трудно определять, а другой, легко определяемой величиной.

В данной работе для оценки активности проявителя предлагается использовать числовое значение оптической плотности фотографической пластинки, экспонированной так продолжительно, что все центры чувствительности переведены в центры проявления. Таковую пластинку назовем индикаторной*. Индикаторную пластинку размером 4—5 см² проявляют в течение небольшого, но строго опре-

* Оптическая плотность невысушенной индикаторной пластинки определялась на МФ-2. Ноль устанавливался на стекле.

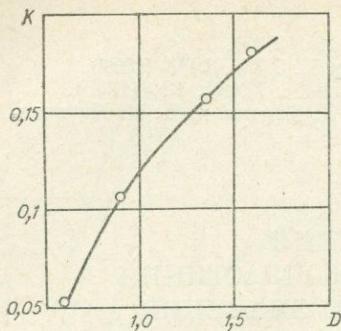


Рис. 1. Зависимость константы скорости проявления k (мин⁻¹) от активности проявителя, выражаемой оптической плотностью индикаторной пластинки D .

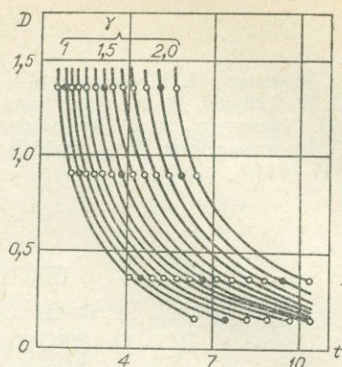


Рис. 2. Зависимость времени проявления (мин) от активности проявителя для различных значений коэффициента контрастности γ .

деленного времени. Это время устанавливалось экспериментально и для пластинки «Спектральные, тип II» равнялось 1 мин. Правомерность такого способа оценки активности проявителя иллюстрируется графиком (рис. 1). По оси абсцисс отложены оптические плотности индикаторных пластинок D , по оси ординат — соответствующие им численные значения k , рассчитанные по формуле Шепларда—Миза.

Зависимость между коэффициентом контрастности γ проявляемых пластинок, временем их проявления t и оптической плотностью индикаторной пластинки D , характеризующей активность проявителя, устанавливалась экспериментально. С этой целью были приготовлены метолгидрохиноновые проявители по рецепту К. В. Чибисова: свежий (100%), разбавленный для 50%, 30% и истощенный проявлением и временем хранения. При построении рабочего графика изогамм для выбранного типа пластинок пластинки нарезались кусочками 2×2 см² и после нанесения на них марок почернения проявлялись в указанном выше наборе проявителей. Марки почернения наносились контактно в белом свете путем экспонирования через девятиступенчатый стеклянный ослабитель. Время проявления варьировалось в пределах от 1,5 до 11 мин для получения различных значений коэффициента контрастности. Полученные экспериментально численные значения D и γ позволили построить семейство изогамм, связывающих активность проявителя с временем проявления (рис. 2). Представленный на рис. 2 график семейства изогамм получен для пластинок «Спектральные, тип II». Для других сортов эмульсии нужно построить свой график. У малочувствительных тонкослойных эмульсий кривые изогамм будут более крутыми, чем у толстослойных высокочувствительных. В практической работе достаточно построить семейство из двух или трех кривых изогамм, значения которых удовлетворяют нуждам данной лаборатории.

Проверка надежности использования способа проявления фотопластинок до постоянного значения коэффициента контрастности осуществлялась сопоставлением результатов, полученных в практической работе. Для выбранного нами постоянного значения $\gamma=1$ при достоверности 0,95 доверительный интервал полученных отклонений $\Delta\gamma=\pm 0,05$.

Выводы

1. Разработан простой способ оценки активности проявителя по почернению индикаторной пластинки, проявленной в нем строго определенное время.

2. Экспериментально получены кривые изогамм, позволяющие проявлять пластинки «Спектральные, тип II» до постоянного значения коэффициента контрастности.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Ляликов. Теория фотографических процессов. М., «Искусство», 1960.
2. К. Миз. Теория фотографического процесса. М., Гос. изд-во тех.-теор. лит., 1949.

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ДНА ПОЛОГО ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА НА ХАРАКТЕР ПОСТУПЛЕНИЯ РАСТВОРА В ИСКРОВОЙ РАЗРЯД

В. А. Ковчур

Литературные данные в оценке метода полого пористого электрода, применяемого при спектральном анализе растворов, весьма противоречивы.

Ряд авторов [1—5] положительно характеризует данный метод как по чувствительности (10^{-3} — 10^{-4} мг/мл для большинства элементов), так и по точности (стандартная ошибка 4—10%). Другие [6—7] отмечают низкую воспроизводимость его из-за трудности изготовления полых электродов с точно (до 0,05 мм и более) заданным дном. Несмотря на разногласия в характеристике точности, безусловно, все признают достоинство данного метода в простоте аналитической методики, что немаловажно при анализе растворов в производственных лабораториях.

Применяя полый электрод для анализа технологических растворов, мы изучали влияние изменений в толщине дна электрода на характер поступления раствора в разряд.

Для этого исследовалась динамика поступления раствора в разряд через полый пористый электрод в зависимости от толщины дна получением временной развертки спектра.

Из угольных стержней готовились полые электроды с толщиной дна 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мм, диаметром внутреннего цилиндра 3 мм, высотой 30 мм. Полый электрод соединялся посредством отрезка резиновой трубки со стеклянной трубкой. В такой составной электрод вводился раствор, содержащий алюминий, кальций, медь, железо, магний, марганец, никель, хром, цинк в концентрации 0,1 мг/мл каждого, в таком количестве, чтобы обеспечить непрерывное питание разряда в течение всего времени экспонирования. Использовался спектрограф ИСП-30, генератор ИГ-3, включенный по сложной схеме. Емкость его 0,005 мкФ, индуктивность—0,1 мГн. Временная развертка спектра получалась передвижением кассеты через каждые 20 с.

Исследования показали, что увеличение толщины дна полого электрода удлиняет начало стабильного поступления раствора в разряд (рис. 1). На всех кривых наблюдается сначала постепенный рост почернений, а следовательно, и интенсивностей спектральных линий, а затем устанавливается их постоянство, которое свидетельствует о стабильном поступлении раствора через поры электрода. Время достижения этого постоянства в большой мере зависит от толщины дна полого электрода.

На рис. 1 представлены кривые для Fe, Mn, Cr, Cu. Такая же зависимость наблюдается и для остальных элементов (Al, Ca, Mg, Ni, Zn). После стабилизации поступления раствора в разряд значения почернений спектральных линий для одного и того же элемента практически не изменяются с изменением толщины дна. На рисунке кривые сливаются.

При одной толщине дна установление постоянства интенсивности наступает одновременно для всех элементов.

Сравнение полученных кривых показывает, что при каждом приращении толщины дна на 0,2 мм начало стабилизации отодвигается на 60—80 с. В рассматриваемом интервале изменений толщины дна полого электрода (0,6—1,2 мм) зависимость времени установления стабильного поступления раствора в разряд от толщины дна электрода прямолинейна (рис. 2).

Таким образом, исходя из заданного размера дна электрода и максимально допустимого отклонения при его изготовлении, можно выбрать оптимальное время предварительного обсыхания.

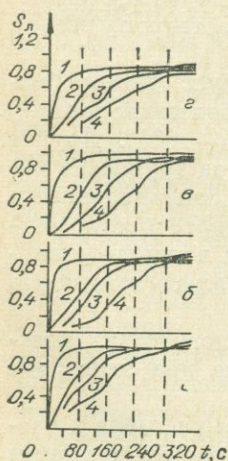


Рис. 1. Динамика поступления раствора в разряд в зависимости от толщины дна полого пористого электрода.

1 — 0,6 мм; 2 — 0,8 мм; 3 — 1,0 мм; 4 — 1,2 мм. а — Fe II 259,94 нм; б — Mn II 293,93 нм; в — Cr II 267,72 нм; г — Cu I 324,75 нм.

Результаты измерения относительных интенсивностей спектральных линий при стабилизированном поступлении раствора

Толщина электрода, мм	Относительные интенсивности спектральных линий								
	Ni II 239,4 нм	Zn II 255,8 нм	Fe II 259,94 нм	Mn II 293,93 нм	Cr II 267,72 нм	Mg II 280,27 нм	Al I 309,27 нм	Ca II 315,89 нм	Cu I 324,75 нм
0,6	0,83	0,45	0,94	0,82	0,94	1,02	0,49	0,66	0,75
	0,65	0,50	0,96	0,76	0,92	1,01	0,43	0,59	0,72
	0,74	0,48	0,96	0,75	0,90	1,01	0,48	0,63	0,74
	0,83	0,50	0,94	0,75	0,90	0,99	0,49	0,65	0,71
	0,70	0,53	0,96	0,76	0,92	0,99	0,47	0,62	0,72
0,8	0,79	0,48	0,95	0,73	0,92	0,99	0,48	0,65	0,69
	0,80	0,49	0,94	0,76	0,89	1,04	0,46	0,65	0,69
	0,78	0,47	0,97	0,76	0,89	1,03	0,43	0,63	0,69
	0,74	0,50	0,96	0,77	0,87	1,01	0,42	0,62	0,72
	0,67	0,49	0,97	0,69	0,87	1,02	0,44	0,68	0,66
1,0	0,73	0,48	1,01	0,73	0,91	1,02	0,39	0,57	0,70
	0,63	0,45	0,96	0,75	0,89	1,03	0,44	0,56	0,69
	0,70	0,46	0,97	0,73	0,91	1,04	0,43	0,62	0,71
	0,69	0,47	1,00	0,76	0,91	1,04	0,41	0,59	0,71
	0,66	0,43	1,01	0,74	0,93	1,03	0,38	0,57	0,71
\bar{X}	0,73	0,48	0,97	0,75	0,90	1,02	0,44	0,62	0,71
V	6,5%	4,3%	2,3%	2,8%	2,1%	1,8%	3,4%	3,6%	2,2%

Для подтверждения указанного положения проведена соответствующая оценка воспроизводимости анализа при довольно широком интервале толщины дна электродов. Были взяты электроды с известной толщиной дна 0,6; 0,8 и 1,0 мм. Время, необходимое для установления стабильного поступления раствора в разряд, выбиралось по наибольшей толщине дна (1,0 мм) — 220 с. На одну спектрограмму фотографировались спектры пяти электродов для каждого указанного выше размера дна. Обработывались результаты пяти идентично полученных спектрограмм. Таким образом, для каждого элемента усреднялись данные 75 параллельных определений. Результаты измерений приведены в таблице, из которой видно, что распределение относительного отклонения носит статисти-

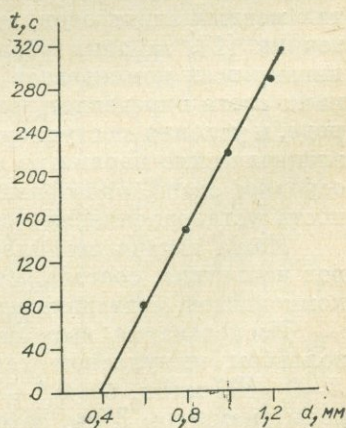


Рис. 2. Зависимость времени установления стабильного поступления раствора в разряд от толщины дна полого электрода.

ческий характер и изменяется в среднем в пределах 2—6%. Практически при изготовлении полого электрода максимальное отклонение от заданного размера дна составляет не более 0,1 мм.

Исследования показали, что воспроизводимость результатов при применении полого пористого электрода для анализа растворов можно значительно повысить путем выбора соответствующего времени предварительного обыскривания с учетом возможных колебаний толщины дна электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Feldman. Anal. Chem., 21, 1211 (1949).
2. С. Feldman. Anal. Chem., 21, 1041 (1949).
3. А. П. Зайдель, Н. И. Калитиевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М., Физматгиз, 1960.
4. В. Д. Писарев. Тр. Сиб. физ.-техн. ин-та при ТГУ, 36, 273 (1958).
5. Л. И. Карпенко, Л. А. Фадеева, С. В. Бельтюкова. Зав. лаб., 32, 4, 424 (1966).
6. М. Matherly. Chemic Analityezna, 7, 75 (1962).
7. И. В. Грановский. Тр. II Донецкой науч.-техн. конференции по спектральному анализу. Харьков, 1959.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО КОНДЕНСИРОВАННОГО РАЗРЯДА ПРИ МИКРОАНАЛИЗЕ ТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

*А. П. Устимец, В. А. Устимец, Г. Е. Золотухин,
Н. А. Вержбалович, Е. И. Воросова*

При микроспектральном анализе тонких слоев пробы (ТМП, осадков из растворов и т. п.), помещенных на торцевых поверхностях медных электродов, нами был использован высоковольтный источник [1], за один разряд которого наблюдается поступление в плазму всех компонентов пробы и самого электрода. Режим источника света определяет величину энергии, выделяющейся на электроде, и условия поступления вещества в плазму. Другими словами, электрические параметры импульсного разряда представляют собой основное звено, определяющее как предел обнаружения, так и точность установления элементов при микроанализе.

Наша задача сводилась к нахождению оптимальных параметров источника, соответствующих наилучшему пределу обнаружения компонентов, составляющих ТМП.

Исследования выполнялись на спектрографе СТЭ-1, высоковольтном импульсном генераторе с параметрами: $U=3-12$ кВ, $L=0-400$ мкГн, $C=0,1-6$ мкФ. Были использованы медные электроды диаметром 3 мм, заточенные на усеченный конус с площадкой

диаметром 0,5 мм. Расстояние между электродами в 1 мм устанавливалось с помощью приставки-микроскопа.

Наиболее эффективно определение оптимальных электрических параметров генератора методом планирования эксперимента — методом Бокса-Уилсона. Планирование эксперимента позволяет одновременно варьировать всеми факторами при неполном знании изучаемого процесса и получить больше информации при меньших затратах, чем это можно сделать традиционными методами [2].

Остановимся более подробно на определении оптимальных параметров генератора применительно к хрому по линии $Cg\ II-2710,92\text{Å}$. В качестве параметра оптимизации было выбрано отношение $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$, определяющее предел обнаружения элементов. Варьировались электрические параметры генератора: U , L , C . Были проведены три серии опытов с 4-, 5- и 7-кратным дублированием их. Эксперимент проводился по матрице полного факторного эксперимента типа 2^3 . Порядок проведения эксперимента рандомизировался.

После статистической обработки первой серии опытов с центром плана $U=4,5\text{ кВ}$, $L=213,3\text{ мкГн}$, $C=2,5\text{ мкФ}$ и интервалами варьирования $U=1,5\text{ кВ}$, $L=118,5\text{ мкГн}$, $C=1,5\text{ мкФ}$ получена модель $y=1,5994-0,253x_1-0,436x_2-0,112x_3$. Эта модель нелинейна. Коэффициенты регрессии незначимы. Было принято решение сузить интервалы варьирования и перенести центр плана.

В результате второй серии опытов с нулевым уровнем $U=4\text{ кВ}$, $L=47,4\text{ мкГн}$, $C=0,9\text{ мкФ}$ и интервалами варьирования $U=0,5\text{ кВ}$, $L=47,4\text{ мкГн}$, $C=0,4\text{ мкФ}$ была получена линейная модель: $y=0,311-0,0137x_1+0,00012x_2-0,0088x_3$. Коэффициенты регрессии незначимы. Из априорной информации известно, что изучаемые факторы оказывают существенное влияние на отношение $I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$. Незначимость коэффициентов обусловлена, по-видимому, большой ошибкой опыта. Было решено увеличить дублирование опытов до 7, несколько увеличить интервалы варьирования.

В результате третьей серии опытов (табл. 1) получена линейная модель: $y=5,17-0,61x_1+0,86x_2-0,59x_3$. Коэффициенты регрессии

Таблица 1

Факторы		$U(x_1)$	$L(x_2)$	$C(x_3)$	y	σ
Нулевой уровень		4,5	47,4	2		
Интервалы варьирования		1,0	47,4	1		
Опыты	1	5,5	0	3	3,0	0,45
	2	3,5	0	3	4,6	0,57
	3	5,5	94,8	3	4,8	0,50
	4	3,5	94,8	3	5,5	0,67
	5	5,5	94,8	1	6,3	0,71
	6	3,5	94,8	1	7,1	0,75
	7	3,5	0	1	5,5	0,70
	8	5,5	0	1	4,1	0,60

Таблица 2

Факторы	U , кВ	L , мкГн	C , мкФ	y	
Нулевой уровень	4,5	47,4	2		
Интервалы варьирования . .	1,0	47,4	1		
Коэффициенты модели	-0,61	0,86	-0,59		
Шаг при изменении x_1 на 0,3	-0,31	20,38	-0,30		
Округление	-0,30	23,7	-0,30		
Опыты					
	1	4,2	71,1	1,7	11,8
	2	3,9	94,8	1,4	12,3
	3	3,6	128,5	1,1	18,3
	4	3,3	152,2	0,8	10,7
	5	3,0	175,9	0,5	8,3

значимы. Полученная модель позволяет осуществить движение по градиенту, расчет и результаты которого приведены в табл. 2. Схема ограничивается пятью опытами, так как $U=3$ кВ — предельное напряжение, при котором происходит пробой аналитического промежутка при расстоянии между электродами 1 мм.

Параметры генератора $U=3,6$ кВ, $L=128,5$ мкГн, $C=1,1$ мкФ дают наибольшее отношение $I_{л}/I_{ф}$ при определении хрома в ТМП по искровой линии Cr II—2710,92 Å (9,57 эВ). Оптимизация электрических параметров генератора, проведенная по дуговым линиям хрома Cr I—2971,40 Å (5,15 эВ), Cr I—3021,58 Å (5,13 эВ), дает $U=3,5 \pm 0,5$ кВ; $L=152,2 \pm 23,7$ мкГн; $C=1 \pm 0,5$ мкФ.

Оценочные опыты, проведенные с Fe, Ni, V, показывают, что найденные параметры соответствуют также наилучшим условиям определения Fe, Ni, V в ТМП по линиям с близкими энергиями возбуждения.

Математическая модель, полученная в результате применения планирования эксперимента, позволяет сделать заключение о влиянии электрических параметров на отношение $I_{л}/I_{ф}$. Наибольшее влияние на величину параметра оптимизации в наших условиях оказывают индуктивность, значительно меньшее и почти одинаковое — напряжение и емкость.

Нами был установлен абсолютный предел обнаружения хрома при случайно выбранных параметрах генератора $U=6$ кВ, $L=355,5$ мкГн, $C=2$ мкФ по линии Cr II—2710,92 Å — $m=10^{-8}$ г и при оптимальных параметрах — $m=10^{-9}$ г. Следовательно, оптимизация параметров генератора в данном случае позволила понизить предел обнаружения хрома в ТМП на порядок.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Устимец, Г. Е. Золотухин, В. А. Устимец. Зав. лаб. 6, 679, 1971.
2. Ч. Хикс. Основные принципы планирования эксперимента. М., «Мир», 1967.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ
ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ
В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

В. И. Симонова, Н. В. Арнаутов

Барий и стронций очень распространены в минералах, породах, растениях и водах. Содержание их в этих объектах колеблется в довольно широких интервалах концентраций от 10^{-3} до целых процентов. Чувствительность спектрального определения бария и стронция составляет $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$. Поэтому в большинстве известных методик спектрографического определения бария и стронция [1—4] применяется способ разбавления анализируемых образцов буферной смесью с целью выравнивания их состава. Состав буферной смеси, степень разбавления ею пробы, элемент внутреннего стандарта различны в разных методиках. Однако большинство известных методик рекомендованы для определения бария и стронция в определенных породах и минералах.

Целью настоящего исследования было выяснение возможностей определения бария и стронция в различных по составу образцах по единому набору эталонов. При этом изучалось влияние состава рабочей смеси и условий спектрографирования на величину аналитического сигнала и его воспроизводимость.

Выбор оптимального состава рабочей смеси. Барий и стронций наиболее часто встречаются в виде минералов барита и целестина. Поэтому все исследования были проведены на этих минералах. Барит и целестин были разбавлены смесями угольного порошка с солями влияющих элементов. Концентрация бария и стронция в опытных пробах была постоянной (0,05%) при переменной концентрации элементов — алюминия, магния, натрия, калия, кремния, кальция. Опытные пробы испаряли из кратера угольного электрода в дуге переменного тока. Из рис. 1 видно, что наибольшее влияние на интенсивность линий бария и стронция оказывают натрий, калий, кремний. Поэтому необходимо стабилизировать состав рабочей смеси по этим элементам. При выборе концентрации влияющего элемента обращали внимание на воспроизводимость аналитического сигнала (рис. 1).

Выбран состав рабочей смеси: 50% кварца, 30% хлористого натрия, 20% угольного порошка.

Эффективность выбранного состава рабочей смеси проверяли на двух сериях проб, в которых концентрация натрия и кальция менялась в пределах от 0,5 до 30%. Опытные пробы и эталоны разбавляли рабочей смесью в разном соотношении. Время размешивания было постоянным (7—10 мин). С увеличением степени разбавления уменьшается влияние состава. Относительная ошибка анализа уменьшается и при разбавлении в 6—8 раз имеет минимальное значение, равное ошибке воспроизводимости (рис. 2). Дальнейшее увеличение кратности разбавления приводит к росту ошибки ана-

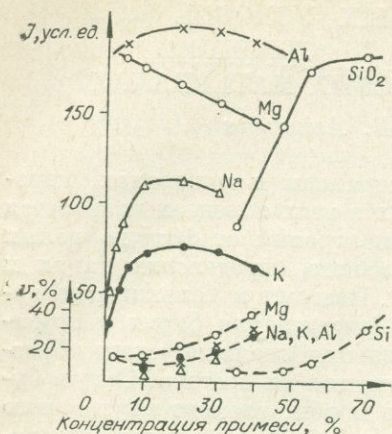


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии стронция ($\lambda=460,7$ нм) от концентрации примеси влияющего элемента.

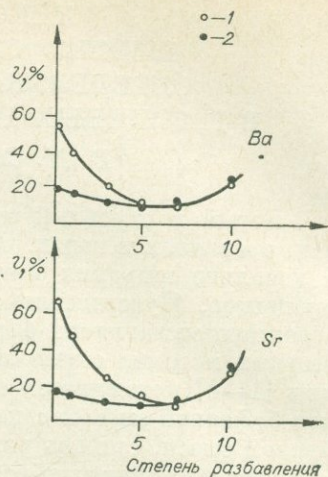


Рис. 2. Влияние степени разбавления на величину ошибки. 1 — относительная ошибка анализа; 2 — коэффициент вариации.

лиза из-за ухудшения воспроизводимости результатов. Следовательно, при больших разбавлениях необходимо более тщательное перемешивание пробы с буфером. Таким образом, выбранный состав рабочей смеси при 6—8-кратном разбавлении обеспечивает независимость результатов анализа от состава проб.

Выбор оптимальных условий спектрографирования. Для выбора оптимальных условий спектрографирования применен метод кругового восхождения Бокса — Уилсона [5].

Была проведена серия опытов (10) по матрице планирования полного факторного эксперимента типа 2^4 при исходных данных, указанных в таблице. Варьировали величину силы тока и форму электрода. Параметром оптимизации служила воспроизводимость аналитического сигнала.

Обработка экспериментов дала коэффициенты регрессии значимой величины. Исходя из знака коэффициента регрессии следует, что силу тока, глубину и диаметр канала надо уменьшить, а толщину стенок увеличить по сравнению с основным уровнем. Экспериментальная проверка показала, что воспроизводимость аналитического сигнала равна 15—16% на основном уровне и 8—9% на оптимальном уровне.

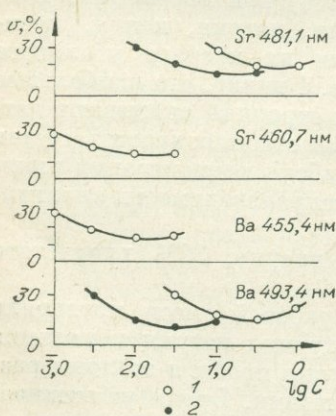


Рис. 3. Зависимость коэффициента вариации от концентрации элемента в пробе. 1 — ступенька 10%, 2 — ступенька 100%.

Переменные факторы	Сила тока I , А	Глубина ка- нала h , мм	Диаметр ка- нала d , мм	Толщина сте- нок Δd , мм
Основной уровень	15	3,5	2,5	1,0
Шаг варьирования	2	0,5	0,5	0,5
Коэффициент регрессии	-3,5	-1,6	-1,5	+0,50
Оптимальный уровень	13	3	2	1,5

Условия анализа. Эталоны: минералы барит и целестин раз-
бавляются смесью реактивов, имитирующей гранит. Калибровка
эталонов по стандартным образцам горных пород и минералов.

Буфер: 50% кварца, 30% хлористого натрия, 19% угольно-
го порошка, 1% окиси хрома. Разбавление проб и эталонов 7—8-
кратное.

Условия спектрографирования. Электроды: диаметр отверстия
2 мм, глубина 3 мм, толщина стенок 1,5 мм. Генератор ДГ-2, сила
тока 13—14 А. Экспозиция — время полного испарения пробы.
Спектрограф ДФС-13 или ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм, первый
порядок. Освещение щели трехлинзовое, промежуточная диафрагма
5 мм. Ослабитель со ступенями пропускания 10 и 100%. Пластинки
«Спектральные, тип II», чувствительность 10—15 ед. ГОСТ.

Аналитические линии:

Sr I 460,7 нм, I 481,1 нм; Ba II 455,4 нм, II 493,4 нм;

элемент сравнения Сг I 462,6 нм.

Коэффициент вариации результатов анализа, подсчитанный по
текущим определениям, показан на рис. 3. Правильность анализа
проверялась по стандартным образцам естественных пород. Расхож-
дение в результатах определения укладывается в 2σ интервал.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Русаков, В. М. Алексеева, В. Г. Хитров. Количественное спектральное
определение редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1960.
2. С. А. Катченков. Спектральный анализ горных пород. Л., Гостоптехиздат,
1957.
3. С. А. Боровик, Т. Ф. Боровик-Романова, Г. В. Михайлова, Л. И. Павленко.
Зав. лаб., 17, 1200 (1953).
4. К. К. Turekian, P. W. Gast, J. L. Kulp. Spectrochim. Acta, 9, 40 (1957).
5. О. Б. Фалькова. Прикладная спектроскопия. Т. 1. М., «Наука», 1969.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С АТОМИЗАТОРОМ ПЕЧЬ — ПЛАМЯ

Н. Н. Гончарова, С. А. Шипицын

В данной работе для подачи проб и получения свободных атом-
ных паров в пламени применялся графитовый электронагреваемый
испаритель [1, 2]. Испаритель был приспособлен к работе с атомно-

Методические данные

Элемент	Аналитическая линия, нм	Температура лодочки, °С	Чувствительность поглощения, мкг	Пределы обнаружения	Коэффициент вариации, %
Свинец	283,3	1330	0,004	0,008	8
Серебро	328,1	1330	0,0008	0,002	8
Марганец	279,5	1800	0,0004	0,0008	7
Медь	324,7	1900	0,0015	0,003	10
Цинк	213,8	1140	0,0002	0,0005	10

абсорбционным спектрофотометром «Спектр-1». Высверливание канавки и заточка концов лодочки на конус проводились с помощью специальных станочков. В рабочем положении держатель с лодочкой должен быть вдвинут до отказа в гнезда медных тепловых демпферов, при этом лодочка оказывалась в пламени над серединой горелки под просвечивающим пламя световым потоком.

Специальными опытами с помощью оптического пирометра была проведена градуировка температуры нагрева лодочки в зависимости от напряжения и времени нагрева. В дальнейшем в работе пользовались этим рабочим графиком.

Графитовый электронагреваемый испаритель был применен для анализа Cu, Pb, Mn, Ag, Zn в природных водах Забайкалья. Анализ проводился непосредственно из пробы воды. Температурный режим лодочки выбирался экспериментально в зависимости от летучести элемента по форме отписи импульса, и для каждого элемента были подобраны оптимальные условия (см. таблицу). Перед анализом лодочка предварительно обжигалась до исчезновения загрязнения определяемым элементом. Затем в канавку с помощью микропипетки вводились исследуемые растворы объемом 0,5—1,0 мл. Наполненная лодочка подсушивалась непосредственно около пламени 30—60 с, после чего лодочка вдвигалась в пламя, включался нагрев до полного испарения и производилось измерение с помощью самопишущего потенциометра. На каждой пробе проводилось по два параллельных измерения, продолжительность которых при одном съемном держателе лодочки составляла около 5 мин, включая заполнение, подсушивание, испарение пробы и регистрацию сигнала. На одной лодочке в зависимости от используемой степени нагрева можно провести от 8 до 20 измерений. В качестве аналитического сигнала принималась оптическая плотность, оцениваемая по высоте пика на ленте самописца.

Рабочие стандартные растворы готовились разбавлением головных стандартных растворов, представляющих кислотные растворы металлов дважды перегнанной дистиллированной водой.

Анализируемые элементы определялись по градуировочному графику, построенному в координатах: оптическая плотность — концентрация.

Чувствительность методики оценивали по 1% поглощения (см. таблицу). Чувствительность, достигнутая в определении Mn и Zn, удовлетворяет всем гидрогеохимическим исследованиям. Для Cu, Pb, Ag чувствительность вполне достаточна для работ поискового значения, но для определения фоновых и ореольных концентраций в природных водах требует повышения. Повышение чувствительности может быть достигнуто путем увеличения объема анализируемой пробы, если не наблюдается влияния главных компонентов.

Для оценки пределов обнаружения и точности методики была построена зависимость коэффициента вариации от концентрации (см. рисунок). Для этого регистрировалось по двадцать измерений холостой пробы и двух-трех стандартных растворов, мало отличающихся от холостой пробы и между собой. В области постоянных значений использовались данные обработки результатов анализов 190 проб. Постоянные значения v внесены в таблицу.

Пределы обнаружения были рассчитаны по критерию Зильберштейна [3] с учетом флуктуаций результатов измерений аналитического сигнала и представляют собой практические пределы надежного обнаружения, соответствующие коэффициенту вариации около 20% (см. таблицу).

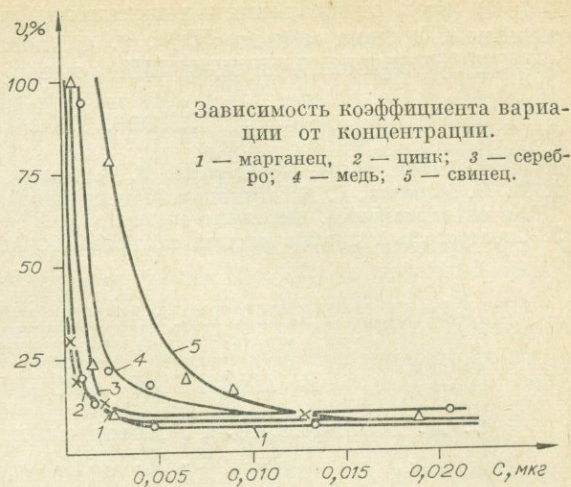
Правильность методики проверялась методом «введено — найдено». Добавки анализируемых элементов в различных содержаниях вводились в пробы воды с наибольшей минерализацией. Совпадение градуировочных кривых, построенных по данным фотометрирования водных стандартных растворов и растворов природных вод с таким же содержанием элементов, доказывает отсутствие влияний в интервалах содержаний, встречаемых в исследуемых водах.

Оценку правильности проводили из сравнения введенной и найденной концентраций по критериям:

$$\Delta C \leq 3\sigma_c, \quad (1)$$

$$CO = 100\% (\Delta C + 2\sigma_c) / C_{\text{ист}}, \quad (2)$$

где ΔC — разность между найденной и введенной концентрациями; σ_c — абсолютное стандартное отклонение; CO — суммарная ошибка.



Во всех определениях выполнялся критерий (1) и суммарная ошибка СО была меньше 50%, т. е., согласно критерию аналитической арбитражной службы США, метод приемлем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Львов, Л. П. Кругликова, Г. В. Плюц. ЖПС, XV, 6 (1971).
2. В. Н. Морозов, С. А. Шипицын. Тезисы докладов XVII Всесоюзного съезда по спектроскопии. Атомный спектральный анализ. Минск, 1971.
3. Спектральный анализ чистых веществ. Л., «Химия», 1971.

О СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ КОМПЕНСАЦИИ НЕАТОМНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

С. А. Шипицын, А. Г. Крестьянинов, В. Н. Морозов, Ю. Д. Скудаев

При атомно-абсорбционных определениях примесей элементов в растворах, содержащих высокие концентрации основных компонентов, или (особенно) при анализе порошковых образцов, когда используется импульсное испарение по методу кюветы или печь — пламя, возникает неатомное или, как его называют, неселективное поглощение. Такое поглощение и рассеяние света обусловлены образованием конденсата испаряющихся основных компонентов в твердой или жидкой фазе и наличием молекул, дающих свое поглощение. Эти явления налагаются на полезный сигнал, искажают или полностью маскируют его (рис. 1). Спектральная область $\lambda = 242,8$ нм.

Для устранения таких помех Львовым с сотрудниками [1] было предложено использовать 2 луча, где для компенсации неатомного поглощения берут участок сплошного спектра, укладываемый в спектральную ширину щели. В этом случае приходится применять негомологичный с линией определяемого элемента, слабый по спектральной яркости сплошной спектр дейтериево-водородной лампы.

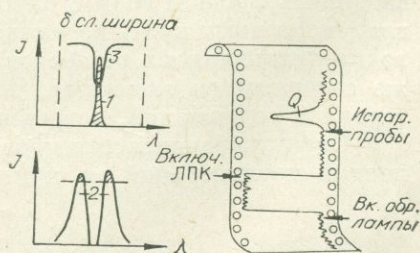
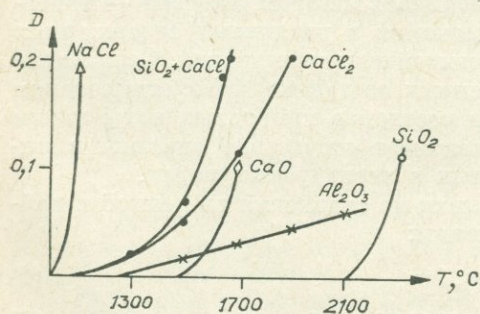


Рис. 1. Оптическая плотность неатомного поглощения в пламени в зависимости от температуры нагрева лодочки и вещества, помещенного в нее.

Рис. 2. Пояснение физического смысла компенсации неатомного поглощения обращенной спектральной линией.

Нами предлагается использовать для компенсации неатомного поглощения линейчатый спектр того же элемента, той же резонансной, но сильно обращенной линии. Физический смысл компенсации неатомного поглощения поясняется на рис. 2. В осветительной системе спектрофотометра световые потоки от обеих ламп выведены на одну оптическую ось. На самописец спектрофотометра подается фототок от обращенной линии (контур 2), и перо самописца уведется в крайнее левое положение. Затем фототоком от излучения лампы с полым катодом (ЛПК) (контур 1) перо возвращается на прежний рубеж. При этом $I_{\text{ЛПК}} = I_{\text{обр}}$, поскольку фототоки обеих ламп после фазового разделения включены навстречу друг другу. Лампы питаются униполярными импульсами тока в противофазе от двух плеч вторичной обмотки трансформатора со средней точкой. Атомы определяемого элемента, появляющиеся в пламени, дают свой контур линии поглощения 3, параметры которого определяются температурой, давлением и концентрацией их в пламени.

Неатомное поглощение и рассеяние света в пламени должны одинаково снижать излучение обеих ламп, в то время как атомы определяемого элемента в пламени будут поглощать практически только излучение ЛПК. Фототоки, несущие сигналы неатомного поглощения, компенсируют друг друга (при встречном включении), и сигнал Q на ленте самописца будет характеризовать только резонансное атомное поглощение. При логарифмических усилителях в обоих электрических каналах после фазового разделения фототоков площадь сигнала Q на ленте самописца явится основным аналитическим параметром, выражающим оптическую плотность пламени, умноженную на время.

Для получения обращенных линий необходим специальный, достаточно стабильный источник излучения, обеспечивающий необходимую глубину, а главное — ширину провала в контуре самообращенной линии. Вопрос о конструкции такого источника нами не решался и даже пока не ставился. Однако были проведены некоторые разведывательные эксперименты. Прежде всего испытывался разряд в горячем и охлаждаемом полом катоде, изготовленном из серебра. В этом случае были попытки максимально повысить температуру газа-носителя в полом катоде, понижая давление и увеличивая питающее напряжение. Но, как и следовало ожидать, уширение Доплера было не велико и явно недостаточно, для $\lambda = 328,0$ нм оно едва достигало десятой доли ангстрема.

Для выяснения влияния давления на ширину контура линии использовали дуговой разряд в ртутной лампе ПРК-2. Возбуждали линию 253,6 нм в нормальном дуговом режиме работы лампы. Давление внутри лампы изменялось в зависимости от ее разогрева и регулировалось отводом тепла.

По спектрограммам, снятым на ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм во втором порядке, удалось обнаружить расширение провала в контуре самообращенной линии и даже оценить сдвиг этого контура по отношению к линии, полученной при работе той же лампы в режиме тлеющего разряда.

Активатор ДГ-2 Рабочий режим $i=2,2$ А

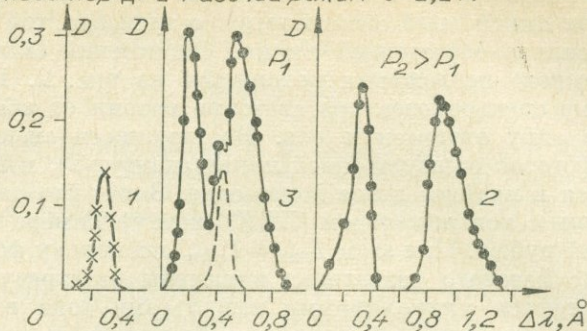


Рис. 3. Экспериментальные контуры линии Hg $\lambda=253,6$ нм (лампа ПРК-2).

1 — в тлеющем высокочастотном разряде; 2 — в дуговом разряде с задержкой охлаждения баллона лампы; 3 — последовательно совмещенные контуры тлеющего разряда и дугового при паспортном режиме горения лампы.

По результатам фотометрирования спектрограмм построены графики рис. 3. Оценка величины сдвига контура линии, сделанная по графикам, близка к данным, приведенным в работе [2].

Такой эксперимент, естественно, не мог дать количественных закономерностей и связать ширину контура обращенной линии с давлением. Однако он показал, что создание источника обращенных линий и исследование возможностей использования таких линий для компенсации неатомного поглощения требуют изучения вопроса и предусматривают эксперименты с измерением ширины и сдвига контура линии поглощения в атомизаторе и обращенного контура специальной лампы по отношению к контуру излучения ЛПК. Работа в этом направлении продолжается.

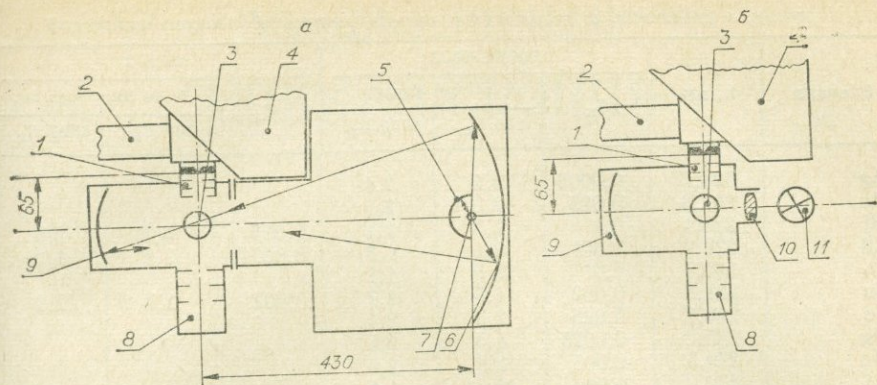
ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Львов, М. А. Кабанова, Д. А. Кацков, Г. Г. Лебедев, М. А. Соколов. ЖПС, 8, 2 (1968).
2. С. М. Райский. ЖЭТФ, 7, 12 (1937).

АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПЛАМЕНЕМ ПРОПАН—ВОЗДУХ

А. Н. Атанов, Б. И. Верховский, Т. В. Гассанова,
В. И. Канунникова, Э. Е. Майзиль, Г. И. Сатарина

Возможности атомно-флуоресцентного анализа, когда в качестве атомизатора используется пламя пропан — воздух, оценивали по результатам определения 18 различных металлов в водных рас-



Оптическая схема осветительной системы с источником сплошного спектра ДКсШ-1000 (а) и с линейчатым источником света ВСБ-2 (б).

1 — светозащитная бленда; 2 — фотоумножитель ФЭУ-39 А; 3 — горелка; 4 — монохроматор ЗМР-3; 5 — сферический контроотражатель; 6 — эллиптический отражатель; 7 — источник света, ксеноновая дуговая лампа ДКсШ-1000; 8 — ловушка для света; 9 — сферический отражатель; 10 — кварцевая линза; 11 — источник света, лампа ВСБ-2.

творах соответствующих солей. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Так как чувствительность атомно-флуоресцентного анализа в значительной степени определяется интенсивностью излучения, возбуждающего флуоресценцию, были использованы яркие источники света: ксеноновая дуговая лампа ДКсШ-1000 мощностью 1 кВт (сплошной спектр) и высокочастотные безэлектродные лампы типа ВСБ-2 (линейчатый спектр). При конструировании аппаратуры были приняты меры для максимального использования света от источника. Оптические схемы осветительных систем для двух типов источников света показаны на рисунке.

Для питания лампы ДКсШ-1000 использовали отдельные блоки стандартной киноаппаратуры: выпрямитель 53-ВУК-50 и детали осветителя ОК-1; лампы ВСБ-2 возбуждали генератором ППБЛ-3 на частоте 100 мГц. Величину фототока определяли по падению напряжения на нагрузке ФЭУ с помощью высокоомного электронного потенциометра ЭППВ-26. Измерения на длинах волн 405,8 нм и 460,7 нм были выполнены со стеклянной призмой, а во всех остальных случаях — с кварцевой. Режим работы ламп и методика измерений не отличались от описанных в [1].

Стандартные растворы готовили из чистых металлов или солей. Металлические медь, кадмий, железо, никель, магний, свинец и теллур растворяли в азотной кислоте; золото, палладий, висмут и сурьму — в царской водке; цинк и селен — в соляной кислоте, добавляя при растворении селена 5—6 капель азотной кислоты. Стандартные растворы остальных элементов готовили из солей: азотнокислых — серебра, кобальта и стронция, хлористого родия и сернокислого марганца. Растворы меньших концентраций готовили разбавлением селена, теллура, сурьмы и висмута — 2н. со-

Пределы определения и результаты оценки воспроизводимости измерений

Элемент	λ , нм	ДКсШ-1000			ВСБ-2		
		C_{II}	δ , % для содерж.		C_{II}	δ , % для содерж.	
			100 C_{II}	1000 C_{II}		100 C_{II}	1000 C_{II}
Ag	328,1	0,0005	3,2	2,1			
Au	242,8	0,025	2,0	2,5			
Bi	223,1	0,1	2,2	1,1	0,025	5,0	2,6
Cd	228,8	0,001	2,1	1,8	0,0001	3,9	1,2
Co	240,7	0,01	5,5	1,1			
Cu	324,8	0,002	1,5	1,7	0,002	2,3	2,0
Fe	248,3	0,025	2,3	2,4			
Mg	285,2	0,0025	4,5	2,5			
Mn	279,5	0,005	2,9	2,6			
Ni	232,0	0,01	2,3	4,1			
Pb	405,8	0,1	2,0	1,5	1	3,8	
Pd	247,6	0,1	4,2	2,1			
Rh	343,5	0,025	2,0	2,5			
Sb	217,6	0,5	2,2	2,4	0,05	5,5	2,2
Se	204,0	20	4,0		1	3,5	3,0
Sr	460,7	0,1	1,1	1,1			
Te	214,3	0,5	2,4	3,3	0,02	3,6	3,4
Zn	213,9	0,0025	1,3	3,1	0,00025		2,0

Примечание. C_{II} , мкг/мл — предел определения (содержание, определяемое с коэффициентом вариации $25 \pm 5\%$); λ — длина волны; δ — коэффициент вариации.

ляной кислотой, меди и магния — деионизованной водой, всех остальных элементов — дистиллированной водой.

Из таблицы видно, что как с непрерывным, так и с линейчатыми источниками света достигнута высокая чувствительность определений, превосходящая для серебра, висмута, сурьмы и теллура лучшие результаты атомно-абсорбционного анализа. Градуировочные графики во всех случаях линейны в диапазоне изменения концентраций на 3—4 порядка. Ошибка воспроизводимости для больших содержаний не превышает 4,5% и определяется стабильностью источников света.

Предварительные исследования возможности определения вышеперечисленных элементов в растворах со сложным валовым составом показали, что влияние третьих элементов во многих случаях сводится к уменьшению чувствительности из-за возрастания неселективного фона; величина флуоресцентного сигнала, соответствующего данной концентрации, при этом остается неизменной. Последнее обстоятельство указывает на перспективность использования атомно-флуоресцентной фотометрии пламени в аналитической практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Бетин и др. ЖПС, 15 583 (1971).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ

НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

А. В. Сечкарев

Основной формой температурных нарушений структуры молекулярного кристалла являются броуновские переориентации молекул. Они приводят к тому, что в любой заданный момент времени определенная доля молекул кристалла испытывает тепловое колебательное движение относительно временных нарушенных положений равновесия. Концентрация ρ таких статистически равновесных дефектов в виде неправильно ориентированных молекул может быть получена из условия минимума свободной энергии

$$F = nU - ST,$$

где N — общее число молекул; U — энергия образования дефекта, $S = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$ — энтропия, определяемая полным числом способов, которыми можно перевести n молекул в дефектное положение. Дифференцируя F по n и приравнявая производную нулю, после преобразований получаем

$$\rho = \frac{Z}{v_{\text{эл}}} \left(\exp \frac{U}{kT} + 1 \right)^{-1} \quad (1)$$

($v_{\text{эл}}$ — объем элементарной ячейки; Z — число молекул в нем). Это ρ соответствует среднее междефектное расстояние

$$l = \rho^{-\frac{1}{3}}. \quad (2)$$

Теория комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасного поглощения (ИК) в молекулярных кристаллах развита только для идеальных структур и применима при низких температурах при отсутствии нарушений. Тепловое движение частиц в идеальном неограниченно протяженном кристалле характеризуется бесконечным числом колебательных степеней свободы, которые, как показано Борном, группируются в ограниченное число ветвей (форм колебаний):

$$\omega_i = f_i(k). \quad (3)$$

Здесь ω_i — частоты колебаний решетки; $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$ — квазиволновое число (вектор); Λ — длина упругой волны; $i=1, 2, \dots, p$ (p — число степеней свободы элементарной ячейки). Благодаря большому различию во внутри- и межмолекулярных силах, колебания кристалла разбиваются на «внешние» и «внутренние». Первые лежат в области малых частот и имеют $3Z$ либрационных (вращательные качания молекул) и $3(Z-1)$ трансляционных оптических ветвей ($\omega \neq 0$ при $k \rightarrow 0$). Три трансляционные ветви — акустические ($\omega \rightarrow 0$ при $k \rightarrow 0$). Внутренние колебания Z кратко вырождены, дисперсия (3) для них незначительна. Они дают обычный КР и ИК спектры. «Нежесткость» молекул приводит к снятию вырождения — так называемому «кристаллическому расщеплению» линий внутримолекулярного происхождения.

Интерференционные явления в идеальном кристалле приводят к тому, что в спектрах КР [1] и ИК [2] проявляются только упругие колебания с длиной волны

$$\Lambda_0 \approx \lambda \sim (10^3 \div 10^5)a, \quad (4)$$

где λ — длина световой волны; $a = v_{эл}^{1/3}$ — размер ячейки. Так, например, в случае КР

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \cos i}. \quad (5)$$

Это соотношение получается как результат отражений света под углом i (угол рассеяния $\pi - 2i$) от неограниченных равноотстоящих параллельных фронтов упругих волн, образующих пространственную дифракционную решетку, период которой Λ_0 определен условием максимума при интерференции [1]. Условия (4), (5) дают для наблюдаемых ω_i значения, весьма близкие к предельным $\omega_{0i} = f_i(0)$. Известные правила отбора выведены для предельных колебаний.

При наличии в кристалле дефектов фронт упругой волны уже не может считаться неограниченным. При отражении света от зеркала конечных размеров l направление на первый дифракционный минимум $i \pm \Delta i$ подчиняется известному условию $\sin(i + \Delta i) - \sin i = \frac{\lambda}{l}$, где Δi можно трактовать как разброс значений углов отражения. Это условие совместно с (5) приводит к разбросу $\Delta \Lambda$ и к соответствующему статистическому разбросу квазиволновых чисел:

$$\Delta k = \frac{4\pi}{l} \quad (6)$$

относительно среднего значения

$$\bar{k} = 2\pi \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{\Lambda_0} \right). \quad (7)$$

Дефектность кристалла в результате должна приводить к сдвигам максимумов наблюдаемых в КР и ИК полос от значений ω_{0i} до

$$\bar{\omega}_i = f_i(\bar{k}) \quad (8)$$

и к их уширению (на половинной интенсивности):

$$\Delta\omega_i = \left(\frac{\partial f_i}{\partial k}\right)_k \cdot \frac{\Delta k}{2}. \quad (9)$$

Конкретный расчет был произведен нами для линейной модели кристалла, состоящей из чередующихся молекул, отличающихся друг от друга ориентацией (при $Z=2$). При этом в выражение для потенциальной энергии, отнесенной к одной элементарной ячейке,

$$V = V_1 + V_2 + V_{12}$$

входит энергия межмолекулярного взаимодействия при либрационных поворотах $2p$, $2p+1$, $2p-1$ и $(2p+2)$ -й молекул

$$V_1 = \frac{1}{2} q_1 \Theta_{2p}^2 + \frac{1}{2} q_2 \Theta_{2p+1}^2 + \frac{1}{2} \sigma_1 (\Theta_{2p} - \Theta_{2p+1})^2 + \\ + \frac{1}{2} \sigma_2 (\Theta_{2p} - \Theta_{2p-1})^2 + \frac{1}{2} \sigma_2 (\Theta_{2p+1} - \Theta_{2p+2})^2$$

и внутримолекулярная энергия

$$V_2 = \frac{1}{2} C S_{2p}^2 + \frac{1}{2} C S_{2p+1}^2,$$

относящаяся к некоторому нормальному колебанию молекулы (q , σ , C — квазиупругие коэффициенты). При наличии оси симметрии второго порядка между молекулами ($q_1 = q_2 = q$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$) целесообразно ввести координаты симметрии:

$$\varphi = \Theta_{2p} - \Theta_{2p+1}, \quad \psi = \Theta_{2p} + \Theta_{2p+1}, \quad u = S_{2p} - S_{2p+1}, \quad v = S_{2p} + S_{2p+1}.$$

Потенциальная энергия, относящаяся к взаимодействию внешних (Θ) и внутренних (S) колебаний, получает вид:

$$V_{12} = r_1 \varphi v + r_2 \psi u.$$

Кинетическая энергия равна

$$T = \frac{1}{2} (I \dot{\Theta}_{2p}^2 + I \dot{\Theta}_{2p+1}^2 + m \dot{S}_{2p}^2 + m \dot{S}_{2p+1}^2) = \\ = \frac{1}{4} (I \dot{\varphi}^2 + I \dot{\psi}^2 + m \dot{u}^2 + m \dot{v}^2),$$

где I — момент инерции молекулы; m — приведенная (внутримолекулярная) масса. Используя метод Лагранжа для гармонического решения колебательной задачи, приходим к вековому уравнению четвертой степени относительно квадрата частоты. Оно разбивается на два квадратных уравнения с корнями:

$$\Omega_1^2 = \frac{1}{I} \left(q' + 4\sigma \cos^2 \frac{ak}{4} \right), \quad \omega_1^2 = \omega_0^2 + \frac{r_1 r_2}{\omega_0^4} \Omega_1^2, \\ \Omega_2^2 = \frac{1}{I} \left(q' + 4\sigma \sin^2 \frac{ak}{4} \right), \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \frac{r_1 r_2}{\omega_0^4} \Omega_2^2.$$

Левая система дает оптические ветви внешних либрационных колебаний, правая — ветви внутримолекулярных колебаний. Появившаяся здесь эффективную квазиупругую константу q' (равную в случае идеального кристалла $q' = q - \frac{2r_1 r_2}{C}$) целесообразно выразить через предельные ($k \rightarrow 0$) значения частот $\bar{\Omega}_{01}$ и $\bar{\Omega}_{02}$. Тогда имеем

$$|\Omega_{1,2}^2 = \bar{\Omega}_{01,2}^2 \mp 4\sigma \sin^2 \frac{ak}{4}; \quad \omega_{1,2}^2 = \omega_0^2 + \frac{r_1 r_2}{\omega_0^4} \Omega_{1,2}^2. \quad (10)$$

Подставляя сюда значение $\bar{k} = k$ из (7), находим положение линий малых частот $\Omega_{1,2}$ и компонент кристаллического расщепления $\omega_{1,2}$ в зависимости от среднего междофектного расстояния в кристалле l . Последнее, согласно (2) и (1), убывает с температурой. В результате получаем, что пары линий либрационных малых частот, относящиеся к одному и тому же моменту инерции молекулы, так же как и компоненты кристаллического расщепления, должны испытывать температурное сбежание. Одновременно с этим, благодаря разбросу волновых чисел (6), происходит их уширение и теряется структурность в спектре. Оба эти эффекта наблюдались нами в спектрах КР малых частот нескольких десятков органических кристаллов [3], а также во внутримолекулярном ИК-спектре нафталина, *n*-дихлорбензола и антрацена [4]. Заметим, что предельные частоты $\bar{\Omega}_{01,2}$ в выражениях (10) тоже должны зависеть от температуры, поскольку с нарастанием дефектности происходит нерегулярный срыв фазы колебания, который, согласно [5], проявляется в статистическом затухании фононов. Эффективная частота при этом связана с собственной частотой колебания $\Omega_{01,2}$ соотношением $\bar{\Omega}_{01,2}^2 = \Omega_{01,2}^2 - \beta^2$ [5, 6], где β — коэффициент затухания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг, М. А. Леонтович. *Zeitschrift für Physik*, 60, 334 (1960).
2. А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах Киев, 1951.
3. Б. П. Невзоров, А. В. Сечкарев. *Изв. вузов. Физика*, 2, 75 (1971).
4. Г. А. Гинет, А. В. Сечкарев. В кн.: VII Уральская конференция по спектроскопии. Вып. 2. Молекулярная спектроскопия. Свердловск, Изд-во АН СССР, 1971.
5. А. В. Сечкарев, П. Т. Николаенко. *ДАН СССР*, 182, 84 (1968); *Изв. вузов. Физика*, 4, 104 (1969).
6. А. В. Сечкарев, А. А. Артамонов, Б. П. Невзоров, П. Т. Николаенко, Н. М. Протасов. *Изв. вузов. Физика*, 5, 7 (1970).

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А. А. Артамонов, Н. Г. Епишева, Г. Я. Кирсанов,
Е. Н. Федорова, И. П. Беллева, А. В. Сечкарев*

Нитраты щелочных металлов — удобные объекты для изучения влияния температуры и фазовых переходов на спектры комбинационного рассеяния (СКР) ионных соединений. Однако, несмотря на имеющиеся работы [1—5], многие особенности и закономерности температурно-фазового поведения СКР нитратов требуют уточнения и дальнейшего изучения.

Авторы, изучавшие влияние перехода $\alpha - \beta$ (квалифицируемого как ориентационное плавление) в KNO_3 и $NaNO_3$ на СКР этих соединений, отмечают, что наибольшие изменения спектра наблюдаются в области решеточных колебаний [1—4]. В поведении интегральной интенсивности и контура полос $\nu_4(E_1)$ и $\nu_1(A_1)$ нитрат-иона не было обнаружено особенностей, непосредственно связанных с фазовым превращением в кристалле. Изменение параметров полосы $\nu_3(E_1)$ нитрат-иона связано с переходом.

Задача настоящей работы — уточнение имеющихся данных по спектрам $LiNO_3$, $NaNO_3$ и KNO_3 и выявление влияния переходов на полосу $\nu_1(A_1)$ валентного колебания иона NO_3^- .

Экспериментально полученные спектры указывают на то, что при достаточно низких температурах (относительно точки перехода $\alpha - \beta$) основной частотный состав спектра КР исследованных нитратов не противоречит правилам отбора.

Однако в области решеточных колебаний наблюдаются малоинтенсивные полосы, которые нельзя представить как комбинации внутриионных колебаний между собой или с решеточными. «Лишние» полосы в области решеточных колебаний наиболее отчетливы в спектре нитрата калия. Изучение температурно-фазовой зависимости спектра KNO_3 показало, что одна из «лишних» полос (127 см^{-1} при $200^\circ K$ и 120 см^{-1} при $400^\circ K$) должна принадлежать высокотемпературной модификации (рис. 1). Этот факт указывает на присутствие в поликристалле областей, энергетика которых такова, что создаются условия для существования высокотемпературной фазы ниже перехода $\alpha - \beta$. Температурное поведение ориентационного колебания нитрат-иона имеет ряд интересных особенностей. Так, например, частота ориентационного колебания нитрат-иона в высокотемпературной модификации больше этой же частоты низкотемпературной модификации вблизи точки перехода (рис. 2).

Низкочастотный спектр расплава $LiNO_3$ содержит два отчетливых максимума, соответствующих ориентационному ω_1 и трансляционному колебанию ω_2 иона NO_3^- в кристаллической структуре

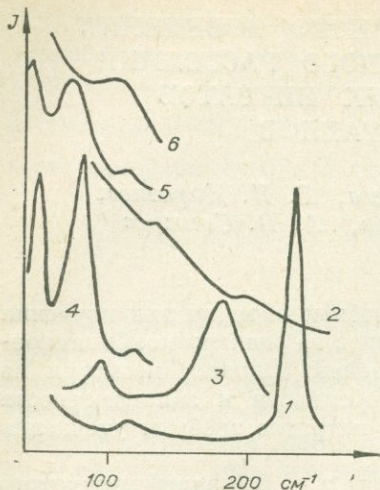


Рис. 1. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния нитратов щелочных металлов.

1, 2 — нитрат лития (1 — 330°K, 2 — расплав вблизи точки плавления), 3 — нитрат натрия (330°K); 4—6 — нитрат калия (4 — 330°K, 5 — 399°K, 6 — 408°K, высокотемпературная модификация).

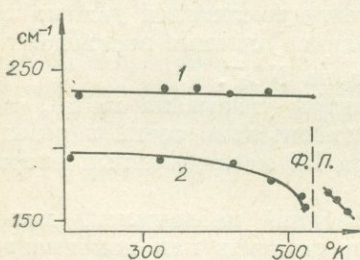


Рис. 2. Температурная зависимость частоты ориентационного колебания нитрат-иона.

1 — в нитрате лития; 2 — в нитрате натрия. Ф. П. — положение фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ на диаграмме для нитрата натрия.

LiNO_3 . Такой характер спектра связан с большой упорядоченностью структуры расплава LiNO_3 .

Для выяснения влияния фазового перехода на спектр внутренних колебаний нитрат-иона в кювете создавалось неравномерное тепловое поле. Это давало возможность наблюдать одновременно суммарный спектр нескольких модификаций и проследить динамику превращения спектра одной модификации в спектр другой.

Согласно нашим данным, частота $\nu_1(A_1)$ низко- и высокотемпературных модификаций нитратов имеет разное значение. В нитрате калия частота $\nu_1(A_1)$ увеличивается на $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ при переходе к высокотемпературной фазе, а в нитрате натрия уменьшается на $\sim 3 \text{ см}^{-1}$ при высокотемпературном переходе (549°K) и увеличивается при низкотемпературном. Одновременно со сдвигом происходит и изменение ширины полосы $\nu_1(A_1)$. Ширина полосы $\nu_1(A_1)$ в нитрате калия в области температур 330—390°K не превышает $0,2 \text{ см}^{-1}$, выше точки перехода она равна примерно 2 см^{-1} . В температурных областях, не содержащих переходов, каких-либо сдвигов полосы валентного колебания не обнаружено.

Наблюдались изменения параметров и других полос, принадлежащих нитрат-иону как до фазового перехода, так и вследствие его. Двойная полоса в нитрате калия с

повышением температуры превращается в широкую размытую полосу (ее ширина при 553°K порядка 100 см^{-1}). Полоса $\nu_4(E_1)$ изменяет ширину от $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ (в интервале 330—390°K) до 11 см^{-1} (в нитрате калия).

В области температур, примыкающих к фазовому переходу, в спектрах NaNO_3 и KNO_3 наблюдалось расщепление полосы валентного колебания (рис. 3). Частоты компонент расщепленной полосы в точности соответствуют частоте валентных колебаний $\nu_1(A_1)$ в соответствующих кристаллических модификациях. Интересно, что стоксова компонента расщепленной полосы $\nu_1(A_1)$ в нитрате калия

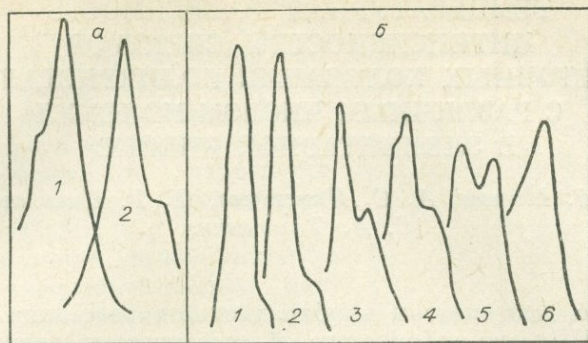


Рис. 3. Структура полосы валентного колебания нитрат-иона.

α — нитрат натрия; структура в области 550°K (1) и 460°K (2); β — нитрат калия; временная зависимость структуры полосы валентного колебания нитрат-иона в области 400°K. Время увеличивается в направлении 1—6.

наблюдается и при температурах, значительно меньших температуры перехода.

Наблюдаемое расщепление обусловлено суперпозицией спектров разных модификаций. Расщепление появляется не постепенно, а скачком, но интенсивность компонент с ростом (или понижением) температуры непрерывно изменяется (см. рис. 3).

Флуктуаций общей интегральной интенсивности расщепленной полосы в области фазового перехода $\alpha - \beta$ обнаружено не было.

В случае нитрата лития полоса валентного колебания нитрат-иона понижается (примерно на 3 см^{-1}) и значительно уширяется при плавлении.

Таким образом, наши данные говорят о том, что фазовый переход отражается на всех частотах спектра внутренних колебаний нитрат-иона.

Следует отметить, что, на первый взгляд, данные по температурно-фазовой зависимости спектра малых частот свидетельствуют о значительной растянутости перехода [3, 4]. Однако этот вывод противоречит поведению частоты валентного колебания нитрат-иона, а также результатам термодинамического эксперимента (см. статью Г. Я. Кирсанова, А. А. Артамонова и А. В. Сечкарева в настоящем сборнике).

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Числер. ФТТ, 11, 1273 (1969).
2. Э. В. Числер. ФТТ, 7, 1586 (1965).
3. А. А. Артамонов, А. В. Сечкарев. Изв. вузов. Физика, 7, 77 (1968).
4. А. А. Артамонов. Канд. дисс. Кемерово, 1968.
5. Д. В. Джеймс. В кн.: Строение расплавленных солей. М., «Мир», 1966.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРОВ РЕШЕТОЧНЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ МОЛЕКУЛ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

П. М. Минеев, А. С. Изместьев, П. Т. Николаенко,
С. А. Тимошенко

Известно, что спектры комбинационного рассеяния малых частот (СКР МЧ) несут информацию об особенностях движения молекул в кристаллической решетке, а также о структуре кристалла.

Целью настоящей работы была попытка проследить зависимость интенсивности спектров МЧ от температуры в широком интервале (от температуры жидкого азота до температуры, при которой еще возможно установить значение частот от числа молекул в элементарной ячейке кристалла).

В качестве объектов исследования выбраны кристаллы симметрии C_{2h}^5 : нафталин, *n*-дибромбензол, дифенил, *n*-ксилол и стильбен. Первые три имеют две молекулы в элементарной ячейке, *n*-ксилол и стильбен-четыре [1—5]. Эти вещества в исследуемом температурном интервале не имеют фазовых переходов.

Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-12 с использованием ламп низкого давления и термостатированием по методике [6—8].

Согласно [9—10], спектр рассеяния света, обусловленный тепловым движением молекул, интерпретируется как суперпозиция двух спектров: фона и малых частот.

Наложение фона на спектр малых частот затрудняет исследование параметров спектра МЧ. В ряде работ [11—13] контур фона в первом приближении описывается дисперсионной зависимостью:

$$I_{\Phi} = \frac{I_0'}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где τ — среднее время между двумя переориентациями молекул. Для молекулярных кристаллов по нашим оценкам $\tau \approx 5 \div 30 \cdot 10^{-12}$ с, поэтому при исследовании спектров ряда веществ можно положить, что $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ и, следовательно, формулу (1) записать в виде

$$I_{\Phi} = \frac{I_0'}{\omega^2},$$

отсюда

$$I_{\Phi} \cdot \omega^2 = \text{const} = A. \quad (2)$$

В области от 8 до 15 см⁻¹ спектр малых частот исследуемых соединений практически не наблюдается [14—16]. Это позволяет из экспериментального контура определить A и найти I_{Φ} во всем интер-

вале частот от 15 до 150 см⁻¹, иными словами, произвести разделение контура на фон и спектр малых частот. Разделение спектра малых частот на полосы производилось в предположении, что контур полос дисперсионный. Интенсивности измерялись относительно полосы полносимметричного колебания A_{1g}.

По описанной выше методике обработки экспериментальных данных при фиксированной температуре образца определялись:

1) интегральные интенсивности всего спектра малых частот

$$\left(\sum_{ik} I_{ikh\infty}\right);$$

2) суммарная интенсивность полос, относящихся к соответствующему моменту энергии $\left(\sum_k I_{ikh\infty}\right);$

3) интегральные интенсивности отдельных полос ($I_{ikh\infty}$).

В таблице приведены значения этих параметров для нафталина.

Анализ поведения этих параметров для исследуемых веществ позволил сделать следующие выводы.

1. Температурная зависимость всех перечисленных параметров в первом приближении линейна. Здесь следует заметить, что для веществ, имеющих фазовые переходы, этого сказать нельзя (температурное поведение отдельных их параметров не подчиняется линейной зависимости и в первом приближении).

2. В температурной скорости возрастания интегральной интенсивности спектра малых частот не прослеживается закономерной зависимости от числа молекул в элементарной ячейке кристалла: $\Delta \sum_{ik} I_{ikh\infty} / \Delta t$ для нафталина — 0,14, *n*-дибромбензола — 0,57, дифенила — 0,29 (*Z*=2); для *n*-ксилола — 0,33, стильбена — 0,08 (*Z*=4).

Температурное поведение параметров интенсивностей спектров МЧ нафталина

<i>T</i> , К	$\sum_{ik} I_{ikh\infty}$	$\sum_k I_{ikh\infty}$	$\sum_k I_{ikh\infty}^2$	$\sum_k I_{ikh\infty}^3$	$\sum_k I_{ikh\infty}^4$	$\frac{\sum_k I_{ikh\infty}^2}{\sum_k I_{ikh\infty}}$	$\frac{\sum_k I_{ikh\infty}^3}{\sum_k I_{ikh\infty}^2}$	$\frac{\sum_k I_{ikh\infty}^4}{\sum_k I_{ikh\infty}^3}$	$\frac{I_{11\infty}}{I_{12\infty}}$	$\frac{I_{31\infty}}{I_{32\infty}}$	I_{110}	I_{120}	I_{310}	I_{320}
77	1,11	0,41	0,49	0,13	0,49	0,39	1,30	1,70	0,10	1,70	0,10	0,09	0,27	0,15
123	1,48	0,56	0,50	0,13	0,50	0,39	1,35	1,70	0,11	1,70	0,11	0,09	0,23	0,13
173	2,58	0,92	0,49	0,17	0,49	0,36	1,20	2,10	0,17	2,10	0,17	0,12	0,25	0,14
223	4,23	1,48	0,44	0,20	0,44	0,36	1,40	2,00	0,28	2,00	0,28	0,18	0,26	0,16
273	4,50	1,40	0,48	0,20	0,48	0,32	1,30	2,20	0,27	2,20	0,27	0,21	0,28	0,17
328	4,80	1,40	0,42	0,27	0,42	0,32	—	—	0,37	—	0,37	—	0,30	—

3. Температурная скорость возрастания интегральных интенсивностей полос, относящихся ко второму моменту ($\sum_k \cdot I_{2k\infty}$) инерции, для $Z=2$ (нафталин — 0,07, *n*-дибромбензол — 0,29, дифенил — 0,1) намного больше, чем для поликристаллов с $Z=4$ (параксенол — 0, стильбен — 0,02). При этом для нафталина, *n*-дибромбензола справедливы соотношения

$$\frac{\Delta \sum_k I_{2k\infty}}{\Delta t} > \frac{\Delta \sum_k I_{1k\infty}}{\Delta t} \gg \frac{\Delta \sum_k I_{3k\infty}}{\Delta t},$$

тогда как для *n*-ксилола и стильбена —

$$\frac{\Delta \sum_k I_{3k\infty}}{\Delta t} \gg \frac{\Delta \sum_k I_{1k\infty}}{\Delta t} > \frac{\Delta \sum_k I_{2k\infty}}{\Delta t}.$$

Следовательно, в температурном поведении интегральных интенсивностей (полос $\sum_k I_{ik\infty}$), относящихся к соответствующим моментам инерции, проявляется структура решетки.

4. Температурное поведение параметра $\frac{\sum_k I_{ik\infty}}{\sum_{ik} I_{ik\infty}}$ зависит от

структуры поликристалла. Для кристаллов с $Z=2$ параметр возрастает с температурой для первого момента инерции (нафталин — 0,11, *n*-дибромбензол — 0,03, дифенил — 0,1), тогда как для кристаллов с $Z=4$ (*n*-ксилол — 0, стильбен — 0,02) подобные изменения незначительны. Для среднего момента инерции у кристаллов с $Z=2$ возможно возрастание, убывание и постоянство указанного параметра при изменении температуры. Для кристаллов с $Z=4$ этот параметр не зависит от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Bhagavantam. Proc. Ind. Acad. A, 13, 543 (1941).
2. Е. Ф. Гросс, А. В. Коршунов. ЖЭТФ, 1, 53 (1946).
3. М. Ф. Вукс. ЖЭТФ, 5, 410 (1946).
4. А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М., «Наука», 1955.
5. Т. М. Nedungadi. Proc. Ind. Acad., 13, 161 (1941).
6. А. А. Артамонов, Г. И. Баранов. Изв. вузов. Физика, 6, 126 (1968).
7. Н. И. Дворовенко, А. В. Сечкарев. Изв. вузов. Физика, 4, 6 (1964).
8. А. В. Сечкарев. Докт. дисс. Новосибирск, 1965.
9. Е. Ф. Гросс, М. Ф. Вукс. Nature, 135, 100, 431 (1935).
10. Н. Г. Торгунаков. Канд. дисс. Кемерово, 1972.
11. М. А. Леонтович. J. of Physics., 4, 515 (1941).
12. Е. Ф. Гросс. ДАН СССР, 28, 788 (1940).
13. Е. Ф. Гросс, Сыромятников. Изв. АН СССР, 5, 144 (1941).
14. А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова. Оптика и спектроскопия, 29, 417 (1970).
15. А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. Оптика и спектроскопия, 31, 706 (1971).
16. А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. Кристаллография, 14, 784 (1969).

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЕКТРОВ МАЛЫХ ЧАСТОТ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

А. С. Изместьев, П. М. Минеев,
Б. П. Невзоров, П. Т. Николаенко, А. В. Сечкарев,
С. А. Тимошенко

Большинство авторов отмечает значительные изменения в спектре малых частот молекулярных кристаллов по мере их приближения к точке плавления [1—3]. Однако закономерности этих изменений до сих пор не выяснены. В частности, не ясно, в какой мере является общей тенденция попарного слияния линий в одиночные диффузные полосы в случае, когда каждый из компонентов принадлежит к либрации молекул относительно оси с одним и тем же моментом инерции.

В связи с этим нами предпринято детальное исследование ряда кристаллов в широком температурном интервале и особенно при температурах, предшествующих точке плавления.

Проведено экспериментальное исследование спектров малых частот (СМЧ) нафталина, *n*-дихлорбензола, *n*-дибромбензола и *n*-ксилола в интервале от температуры жидкого азота до температуры плавления этих веществ. Спектры регистрировались на ДФС-12 с лампой низкого давления.

Для исследованных кристаллов найдены следующие закономерности. С повышением температуры линии либрационных колебаний, относящихся к одному моменту инерции молекулы, стремятся по частоте к одному пределу. В результате три пары частот (рис. 1, нафталин) при достаточно высоких температурах превращаются в три полосы. Одновременное уширение линий усиливает этот эффект. Вместе с тем при нагревании вещества происходит общее низкочастотное смещение всех линий и образующихся полос, а также перераспределение интенсивности в спектре таким образом, что относительные интенсивности низкочастотных линий (полос) возрастают.

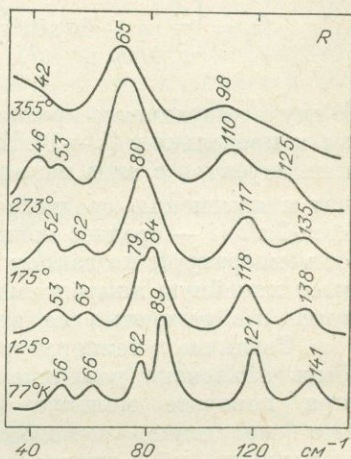


Рис. 1. Спектрограммы кристалла нафталина.

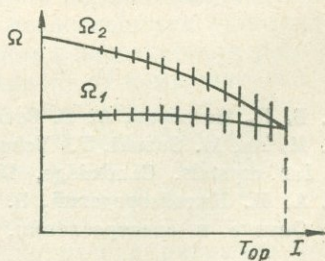


Рис. 2. Температурный ход частот согласно теории.

Интерпретация некоторых из полученных результатов возможна на основе представлений, развитых в работе А. В. Сечкарева. Борновские ветви либрационных колебаний с учетом симметрии кристаллов C_{2H}^5 , $Z = 2$ (кроме n -ксилола) могут быть найдены из линейной модели путем задания функции Лагранжа для p -й элементарной ячейки в виде

$$2L = I\dot{\Theta}_{2p}^2 + I\dot{\Theta}_{2p+1}^2 - [q\Theta_{2p}^2 + q\Theta_{2p+1}^2 + \sigma(\Theta_{2p} - \Theta_{2p-1})^2 + \\ + \sigma(\Theta_{2p-1} - \Theta_{2p})^2 + \sigma(\Theta_{2p+2} - \Theta_{2p+1})^2].$$

Здесь I — момент инерции молекулы; Θ_i — угловые координаты; q и σ — квазиупругие постоянные; a — параметр решетки.

Решение колебательной задачи в гармоническом приближении дает $\Omega_{1,2} = f_{1,2}(k)$ в виде

$$\Omega_1 = \left[\frac{1}{I} \left(q + 4\sigma \sin^2 \frac{ak}{4} \right) \right]^{1/2}; \quad \Omega_2 = \left[\frac{1}{I} \left(q + 4\sigma \cos^2 \frac{ak}{4} \right) \right]^{1/2}.$$

В случае идеального кристалла наблюдаемые в спектре частоты близки к предельным ($k \rightarrow 0$). Появление в кристалле равновесных точечных дефектов в виде неправильно ориентированных молекул приводит к изменению среднего волнового числа $\bar{k} \approx 2\pi/l$ и его разбросу $\Delta k \approx 2\pi/l$ (l — среднее междефектное расстояние). Последнее зависит от температуры по закону (2) (см. [4]), который при $T \gg 0$ допускает линейную аппроксимацию. В результате теория дает ход кривых, изображенных на рис. 2.

Различие в температурах слияний разных пар линий МЧ может быть объяснено различием величины энергии активации дефектов при повороте молекул относительно разных осей. Заметим, что поведение некоторых внутримолекулярных ИК частот нафталина и n -дихлорбензола подчиняется аналогичной закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Невзоров, А. В. Сечкарев. Изв. вузов. Физика, 2, 75 (1971).
2. M. Ito, M. Suzuki, T. Yokoyama. Excitons, magnons and phonons in molecular crystals. Cambridge, 1968.
3. А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. Кристаллография, 14, 784 (1969); Оптика и спектроскопия, 31, 706 (1971).

ОБ ИЗМЕРЕНИИ СТЕПЕНИ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ В СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛОВ

*А. В. Коршунов, А. В. Сорокин,
В. П. Спиридонов, А. П. Федотов*

Поляризационные исследования спектра комбинационного рассеяния света позволяют произвести отнесение частот как жидких, так и кристаллических образцов. Это отнесение основано на том факте, что степень деполяризации линий ρ определенным образом связана с симметрией колебаний частиц. Как известно, рассеяние света возникает вследствие вынужденных колебаний дипольного момента (\vec{P}), индуцируемого полем падающей волны \vec{E} . Связь между компонентами P_j и E_j в общем случае описывается выражением

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j, \quad (1)$$

где под значками i и j понимается x, y, z . Набор девяти коэффициентов α_{ij} , определяющий свойства рассеянного света, называется тензором рассеяния. Из (1) видно, что если даже возбуждающая световая волна была линейно поляризована по x, z , интенсивность рассеянного света складывается из двух компонент I_x и I_z . Отношение этих

компонент $\rho_e = \frac{I_x}{I_z}$ называется степенью деполяризации. Линия в СКР называется поляризованной в том случае, когда $\rho_e < 3/4$ и деполяризованной — если $\rho_e \geq 3/4$.

Для молекул Плачаком [1] были сформулированы следующие правила поляризации:

- все линии СКР, относящиеся к неполносимметричным колебаниям, имеют степень деполяризации $\rho_e = 3/4$;
- степень деполяризации линий, принадлежащих к полносимметричным колебаниям, равна нулю для молекул кубической симметрии, для молекул некубических ρ определяется их симметрией и может меняться от 0 до $3/4$.

Более богатую информацию о симметрии нормальных колебаний удастся получить при поляризационных исследованиях кристаллов. Дело в том, что при заданных направлениях падающего и рассеянного света ρ для линии КР кристаллов зависит от компонент тензора рассеяния, в то время как интенсивности линий газов и жидкостей зависят от инвариантов тензора рассеяния. Поляризация линий спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах рассмотрена в ряде работ [2—6]. Остановимся на этом вопросе более подробно.

Для установления связи между степенью деполяризации ρ и коэффициентами тензора рассеяния обычно рассматриваются поляризуемость ячейки и ее изменение при колебаниях. Поляризуемость кристалла представляется в виде эллипсоида. Согласно Матье, оси

эллипсоида поляризуемости совпадают с осями эллипсоида показателей преломления, поэтому они могут быть легко определены. Для различных сингоний кристаллов имеем:

1. Кубические кристаллы. Эллипсоид поляризуемости — сфера. В качестве главных осей могут быть выбраны три любых перпендикулярных направления.

2. Одноосные кристаллы тригональной, тетрагональной и гексагональной сингоний. Эллипсоид поляризуемости является эллипсоидом вращения. Его главные оси включают оптическую ось и два любых перпендикулярных направления в плоскости, перпендикулярной оптической оси. Оптическая ось совпадает с осями высшего порядка ($L_3, L_4, L_{i4}, L_6, L_{i6}$).

3. В двуосных кристаллах триклинной, моноклинной ромбической сингоний все три главные оси (N_g — наибольшая, N_m — средняя и N_p — наименьшая) эллипсоида перпендикулярны друг другу и не равны между собой. В кристаллах ромбической сингонии кристаллографические оси совпадают с главными осями оптической индикатрисы.

В моноклинных кристаллах только одна кристаллическая ось (II) перпендикулярна двум другим (I и III), поэтому лишь одна главная ось индикатрисы N_m совпадает с осью II. Две другие оси, хотя и лежат в плоскости I—III, образуют косые углы с каждой из этих осей.

В триклинных кристаллах ни одна ось эллипсоида не совпадает с кристаллографическими.

При экспериментальном определении степени деполяризации рассеянного света кристалл вырезают в виде прямоугольного параллелепипеда и его грани совмещают с направлениями главных показателей преломления. Для кристаллов триклинной и моноклинной систем нужно иметь в виду, что направления основных показателей преломления могут не совпадать для всех частот.

Обозначим неподвижную координатную систему через x, y, z , а систему, связанную с кристаллом — 1, 2, 3. Пусть возбуждающий свет падает по оси x , а наблюдаемый распространяется по оси y . Для двуосных кристаллов существует 6 возможных расположений осей координатных систем относительно друг друга. Так как электрическое поле падающей световой волны может иметь два направления, то в целом существует двенадцать вариантов изучения спектра. Учитывая, что в рассеянном свете могут проявляться две поляризованные компоненты, при полных исследованиях нужно иметь двадцать четыре снимка. Для одноосных кристаллов это число уменьшается до двенадцати.

Запишем моменты деформированной при колебаниях ячейки кристалла в виде

$$P_i = (\alpha_{ii} + \varepsilon_{ii}Q)E_i + \varepsilon_{ij}QE_j. \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon_{ii} = \left(\frac{\partial \alpha_{ii}}{\partial Q}\right)_0$; Q — нормальная координата.

Учитывая связь между координатными системами, получаем искомые компоненты тензора рассеяния и степени деполяризации.

Геометрия комбинационного рассеяния кристаллов в пространственной системе координат

Система, связанная с кристаллом												
	3, 1, 2		3, 2, 1		1, 3, 2		2, 3, 1		1, 2, 3		2, 1, 3	
$\Delta\rho_x$	ε_{31}^2	ε_{23}^2	ε_{23}^2	ε_{31}^2	ε_{31}^2	ε_{12}^2	ε_{23}^2	ε_{21}^2	ε_{12}^2	ε_{31}^2	ε_{12}^2	ε_{23}^2
$\Delta\rho_r$	ε_{12}^2	ε_{22}^2	ε_{12}^2	ε_{11}^2	ε_{23}^2	ε_{22}^2	ε_{31}^2	ε_{11}^2	ε_{23}^2	ε_{33}^2	ε_{21}^2	ε_{33}^2
ρ	ε_{31}^2	ε_{23}^2	ε_{23}^2	ε_{31}^2	ε_{31}^2	ε_{12}^2	ε_{23}^2	ε_{21}^2	ε_{12}^2	ε_{31}^2	ε_{12}^2	ε_{23}^2
	ε_{12}^2	ε_{22}^2	ε_{12}^2	ε_{11}^2	ε_{23}^2	ε_{22}^2	ε_{31}^2	ε_{11}^2	ε_{23}^2	ε_{33}^2	ε_{21}^2	ε_{33}^2

* Составляющие электрического вектора $E_y E_z$.

Для каждого из шести случаев их значения приведены в табл. 1. По полученным экспериментально величинам и правилам отбора для компонент тензора поляризуемости [7] можно легко провести интерпретацию спектра.

Из изложенного выше ясно, что ρ можно определить двумя методами.

Метод А. Анализатор рассеянного света пропускает компоненты, параллельные оси y . Направление поляризации возбуждающего света и ориентации кристалла изменяются.

Метод В. Поляризация возбуждающего света неизменна и направлена по оси y , а направление поляризации анализатора в рассеянном свете устанавливается сначала по оси x , затем по оси z . Но какой бы метод регистрации спектров не применялся, для получения правильных значений ρ нужно соблюдать некоторые условия [8—9].

1. *Расходимость луча.* Лазерный луч расширяется, подчиняясь общим законам дифракции. Пучок света диаметром D разойдется на угол, равный

$$\alpha = 1,22\lambda/D. \quad (3)$$

Этот луч можно сфокусировать линзой с фокусным расстоянием f в пятно диаметром

$$d = 2,44\lambda f/D. \quad (4)$$

Из (4) видно, что минимальный диаметр луча прямо пропорционален f и узкий луч лазера не может быть полностью параллельным. Поэтому для фокусировки лазерного луча диаметром, например, 2,5 мм фокус линзы должен быть около 10 см.

2. *Поляризация луча.* Лазерное излучение высоко поляризовано. Интенсивность одной компоненты в 10^3 раз больше другой. Тем не менее при использовании метода А для получения спектров остаточная компонента оказывается достаточно эффективной для поляризованных линий. Абсолютная ошибка сравнима с самой величиной.

Таблица 2

Метод	Поляризованная линия		Деполаризованная линия	
	$\Delta\rho$	$\frac{\Delta\rho}{\rho}, \%$	$\Delta\rho$	$\frac{\Delta\rho}{\rho}, \%$
А	0,01	100	$0,44 \cdot 10^{-2}$	0,6
Б	10^{-4}	1	$0,19 \cdot 10^{-2}$	0,3

3. *Конечные апертуры.* Обычный спектральный прибор регистрирует свет не только под углом 90° к падающему, но и рассеянный в некотором телесном угле вокруг оси наблюдения. Оценки этих ошибок при регистрации по методам А и Б приведены в табл. 2.

4. *Потери в приемниках.* Еще одна группа ошибок возникает из-за неодинаковых потерь компонентами J_y и J_z в линзах, призмах и спектрографах. При регистрации спектров по методу А ошибки в определении, обусловленные этими потерями, существенно меньше, чем по Б. Однако эти ошибки в методе Б легко уменьшаются с помощью установленных перед щелью деполаризующих пластин или специальных призм.

В заключение опишем одну из применяемых нами установок для получения спектров КР в поляризованном свете.

Источником света является аргоновый лазер, дающий монохроматический линейно-поляризованный луч с $\lambda=4880 \text{ \AA}$. Для фокусировки луча в необходимых случаях используется линза с $f=10 \text{ см}$. Монокристалл, вырезанный в форме параллелепипеда, помещается в криостат с гониометрической головкой, позволяющей ориентировать исследуемый объект относительно падающего луча. Рассеянный свет наблюдается под углом 90° к направлению освещения. Таким образом, на щель спектрографа проектируется небольшой участок освещенного кристалла, ограниченный шириной луча. В этом случае на фотопластинке получается спектр небольших по высоте линий. Применяя призму, поворачивающую луч в вертикальной плоскости на 90° , получаем его проекцию, параллельную щели спектрографа. Тогда на фотопластинке получаем высокие линии, что, несомненно, облегчает и делает более точной расшифровку спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Плачек. Релеевское рассеяние и Рамап-эффект. Киев, ОНТИ, 1935.
2. М. Леонтович. Zeitschrift für Physik, 61, 73 (1930).
3. L. Tissa. Zeitschrift für Physik, 82, 48 (1933).
4. B. D. Saxena. Proc. Lud. Acad. Sci., 11A, 229 (1940).
5. A. Rousset. J. Phys. et Radium, 9, 101 (1948).
6. J. P. Mathieu. Spectres de vibration et simmetrie des molecules et cristaux. Paris, 1945.

7. R. Louolon. Adv. Phys., 13, 423 (1964).
 8. D. Charhy. Allemand, Applied. Spectroscopy, 29, 348 (1970).
 9. W. R. Hess, H. Hacher, H. W. Schrotter, J. Brandmuller, Z. Brandmuller. Z. Anju. Phys., 27, 233 (1969).

РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРА ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

В. Ф. Шабанов, А. В. Штайн, В. П. Спиридонов

В большинстве молекулярных кристаллов молекулы между собой связаны силами Ван-дер-Ваальса, которые по величине значительно уступают внутримолекулярным. Поэтому при рассмотрении динамики молекулярных кристаллов кристаллическую решетку можно представить в первом приближении как систему отдельных жестких молекул, связанных между собой квазиупругими силами. Однако численный расчет частот возможен, если известны динамические постоянные, которые легко можно определить, зная вид потенциальной энергии молекулы кристалла. Для этого некоторые исследователи [1—8] записывают взаимодействие молекул как сумму взаимодействий j и j' атомов, разделенных расстоянием $r_{jj'}$

$$G_{jj'} = -Ar_{jj'}^{-6} + Be^{-\alpha r_{jj'}}. \quad (1)$$

Условия (1) выполняются в предположении сферической симметрии частиц. Естественно, потенциал (1) не пригоден для описания взаимодействия целых молекул, но многие свойства атомов удовлетворяют требованиям, налагаемым уравнением (1).

Действительно, для электронной системы атома среднее значение дипольного момента равно нулю, и электронная плотность атомов кристалла с большой точностью имеет сферическую симметрию. Таким образом, энергия кристалла имеет вид

$$U = \sum_{mjm'n'j'} (-A_{jj'} r_{m'n'j'mnj}^{-6} + B_{jj'} e^{-\alpha_{jj'} r_{mnm'n'j'}}), \quad (2)$$

где m — номер ячейки в кристалле; n — номер молекулы в ячейке; j — номер атома в молекуле; $r_{mnm'n'j'}$ — расстояние между соответствующими атомами. Постоянные A , B , α определяются эмпирически для каждого типа атомов.

Беря от (2) вторые производные по смещениям молекулы из положения равновесия, находим силовые постоянные. После чего записываем уравнение движения для молекулы

$$I_l \ddot{U}_{nl}^{m_0} + \sum_{m'n'j'} \frac{\partial^2 U}{\partial U_{nl}^{m_0} \partial U_{n'l}^{m_0}} \cdot U_{n'l}^{m_0} = 0, \quad (3)$$

A_g шакп. [11]	A_g шрасч	e_α	e_β	e_γ	B_g шакп [11]	B_g шрасч	e_α	e_β	e_γ	$\omega_{расч}$ [12]	α	β	γ
94	80,4	0,990	-0,020	0,130	103	87,8	0,941	-0,091	0,325	64	0,810	-0,010	0,590
53	50,6	-0,040	0,810	0,581	47	45,8	-0,171	0,954	0,244	44	0,131	0,980	-0,121
—	39,2	-0,10	-0,580	0,801	27	31	-0,236	-0,293	0,926	27	0,600	0,051	0,810

где l — тип колебания, (α, β, γ) , — повороты соответственно около осей x, y, z ; x, y, z — трансляции относительно этих же осей; I_l — момент инерции, когда $l = (\alpha, \beta, \gamma)$; I_l — масса молекулы (если $l = (x, y, z)$, то $U_{n_l}^{m_0}$ — смещение относительно осей инерции молекулы из положения равновесия).

Рассматриваемый в работе кристалл парадихлорбензола при комнатной температуре принадлежит к пространственной группе C_{2h}^{5*} , содержащей две молекулы в элементарной ячейке [9]. Таким образом, искомые предельные частоты описываются двенадцатью координатами элементарной ячейки, из которых три акустических, шесть ориентационного и три трансляционного типа. По типам симметрии оптические колебания распределяются следующим образом: $3A_g + 3B_g + 2A_u + B_u$. Постоянные A, B, α для связи между атомами C—C, C—H, H—H взяты из работ [7, 8], для атомов Cl—Cl, Cl—C, Cl—H из работы [10]. При определении координат атома водорода исходили из того факта, что длина связи C—H равна 1,08 Å.

При определении силовых постоянных учитывалось взаимодействие атомов, находящихся на расстоянии друг от друга не более 4,5 Å, исключая атомы своей молекулы. В таком случае, согласно [5], ошибки расчета не превышают 15%. Полученные результаты сведены в таблицу.

Сравним полученные спектры с экспериментальными данными в работах [11—14]. Спектр предельных межмолекулярных колебаний кристалла исследовался многими авторами, и значения частот установлены достаточно точно. Однако интерпретация СКР всегда делалась согласно работе [13], посвященной поляризационным исследованиям. И лишь в работе [11] были изучены активные в спектре КР

ориентационные колебания типа A_g и B_g с применением лазера. При этом оказалось, что линия у 47 см^{-1} одинарная и принадлежит к типу A_g ; у 103 см^{-1} выявлена еще одна линия. Как видно из таблицы, рассчитанные значения ориентационных частот удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными работы [11]. Они согласуются и в том, что колебательные моды, особенно симметричные, не описываются простыми вращениями молекул относительно главных осей. С некоторым приближением это можно сделать лишь для высокочастотной пары.

Что же касается трансляционных частот, здесь с экспериментальными результатами дело обстоит хуже. Они не совпадают между собой не только по форме колебаний, но и по численным величинам. Например, в работе [14] найдены линии у 60 см^{-1} , 79 см^{-1} и 121 см^{-1} , а в [12] — у 27 см^{-1} , 44 см^{-1} и 64 см^{-1} .

Это, по-видимому, связано с тем, что ИК-спектр в дальней области наблюдать экспериментально трудно. Поэтому дискуссия о величинах трансляционных частот продолжалась долго. Лишь в последние годы как экспериментально, так и теоретически было показано, что величины трансляционных и ориентационных частот имеют одинаковый порядок. Расчет также подтверждает этот вывод и находится в удовлетворительном согласии с результатами работы [12], достигнутыми с помощью более современного прибора.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Shimonovich, M. Tsuboi, T. Miyzawa. J. Chem. Phys., 35, 1597 (1961).
2. T. Shimonovich, I. Harada. J. Chem. Phys., 41, 2651 (1964).
3. M. Tasumi, T. Shimonovich. J. Chem. Phys., 43, 1245 (1965).
4. I. Harada, T. Shimonovich. J. Chem. Phys., 46, 2708 (1967).
5. C. S. Pawleu. Phys. Stat. Sol., 20, 347 (1967).
6. P. Wenlersse. C. R. Acad. Sci., Paris, 264B, 327 (1967).
7. А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. Кристаллография, 14, 5 (1969).
8. А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. Оптика и спектроскопия, 23, 5 (1971).
9. E. Frasson, C. Carbujo, S. Bezzi. Acta Cryst., 12, 126 (1959).
10. В. Г. Дашевский, Ю. Т. Стручков, З. А. Аюпян. ЖСХ, 7, 594 (1966).
11. M. Ito, M. Suzuki, T. Yokoyame. E citons, Majnons and Phonons of Molecular Crystals. Cambridge of The University Press, 1968.
12. B. Wincke, A. Handi, J. Jerbau. T. de Phisijue, 31, 910 (1970).
13. A. Rousset, R. Lochet. J. de Phys. et Radium, 3, 146 (1942).
14. А. А. Рахимов. Материалы 2-й межвузовской конференции. Самарканд, 1969, с. 116.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СКР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТЕ

В. Ф. Шабанов, А. В. Сорокин, А. В. Коршунов

Согласно современным представлениям, динамический подход для объяснения природы сегнетоэлектричества весьма перспективен. По этой причине представляет особый интерес исследование динамики решетке сегнетоэлектрических кристаллов методом колебательной спектроскопии. Исходя из феноменологической теории Гинзбург [1—3] показал, что при фазовом переходе второго рода (или первого рода, близкого к критической точке) должна обращаться в нуль или соответственно достигать аномально малых значений частота одного из нормальных колебаний кристаллической решетки ω_k , причем фазовый переход будет сегнетоэлектрическим, если ω_k — частота предельного дипольного колебания. Позднее Андерсон [4] получил те же результаты, исходя из микроскопической теории. Более подробно этот вопрос был исследован Кокреном [5—7] на примере микроскопической модели двухатомного ионного кристалла. В то же время следует отметить, что расчет колебательных спектров конкретных сегнетоэлектрических кристаллов связан с большими трудностями. Эти трудности помимо большого объема вычислений обусловлены недостаточной информацией о потенциальной функции кристалла. Последнее особенно существенно для сегнетоэлектриков, представляющих собой в основном кристаллы со сложным строением и большим числом атомов в элементарной ячейке. Однако, используя модели различной степени сложности, можно добиться надежной интерпретации колебательных спектров и их поведения при фазовом переходе.

Для ряда сравнительно простых кристаллов (например, NaNO_3 , BaTiO_3 , NaClO_3), в которых наблюдается фазовый переход типа смещения, были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния при фазовом переходе [8—11] и обнаружено сегнетоэлектрически активное нормальное колебание.

Были изучены также спектры КР кристаллов с переходом другого типа, характерного для таких сегнетоэлектриков, как KH_2PO_4 , и изоморфных ему соединений дигидрофосфатов, триглицинсульфата и сегнетовой соли. Для кристаллов этого типа характерно наличие различного рода водородных связей, что значительно усложняет картину фазовых переходов. Существующие экспериментальные работы [12—14] приводят различные интерпретации спектров КР при фазовых переходах. В связи с этим интересно было изучить спектры комбинационного рассеяния некоторых сегнетоэлектриков с водородными связями. В качестве одного из таких объектов нами был выбран кристалл триглицинсульфата.

Этот сегнетоэлектрик имеет моноклинную решетку в обеих фазах. Температура Кюри равна 49°C . Переход является фазовым пе-

переходом второго рода. Тензор комбинационного рассеяния моноклинных кристаллов для линий типа *A* имеет вид $\begin{pmatrix} a & d \\ b & c \end{pmatrix}$ и для линии *B* $\begin{pmatrix} l \\ l & f \\ f & f \end{pmatrix}$.

Ранее его спектр изучался в работах [13—14]. Исследования спектров комбинационного рассеяния в работе [13] показали, что при изменении температуры и прохождении через точку фазового перехода диомальных изменений в спектрах не наблюдается. В работе [14] спектры изучались в более широком температурном интервале, чем в предыдущей. Например, поведение полосы 79 см^{-1} прослеживалось от -149 до 49°C и оказалось, что эта полоса смещается на 10 см^{-1} .

В настоящей работе с помощью аргонового лазера сняты спектры комбинационного рассеяния света ориентированных кристаллов триглицинульфата. Поляризационные исследования позволили классифицировать частоты по типам симметрии. Значения частот и типы их колебаний приведены в таблице. При этом количество зарегистрированных линий оказалось несколько большим, чем в вышеупомянутых работах.

Температурные исследования спектров показали, что наибольшее изменение испытывают колебания типа *B* у 62 и 72 см^{-1} (36°C), смещаясь при подходе к точке Кюри до 65 см^{-1} . Аномальное уменьшение линии ν_5 естественно связано с наличием фазового перехода. Однако утверждать однозначно, что сегнетоэлектрический переход вызван колебанием, подобным колебанию линии ν_5 , пока нет оснований. Такое поведение линии можно объяснить, например, следующим образом. Силовые постоянные внешних решеточных колебаний исследуемого кристалла обусловлены как ионным взаимодействием, так и сеткой водородных связей. В таком случае при переходе порядок — беспорядок из-за изменения как потенциальной функции, описывающей *H*-связи, так и ионных взаимодействий, изменяется набор силовых постоянных, что приводит к смещению соответствующих линий. Таким образом, при любой интерпретации экспериментально полученных результатов они вполне определенно указывают на сильную взаимосвязь динамики тяжелых ионов и состояния сетки водородных связей кристалла.

Спектр малых частот триглицинульфата

Частота	С-фаза		II-фаза	
	A	B	A _g	B _g
ν_1	40		40	
ν_2	45		45	
ν_3		52		52
ν_4		63		62
ν_5		72		65
ν_6	76		76	
ν_7	92		92	
ν_8	96		96	
ν_9		99		100
ν_{10}	100		101	
ν_{11}		104		104
ν_{12}		108		108
ν_{13}		116		
ν_{14}		170		169

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Гинзбург. ЖЭТФ, 19, 36 (1949).
2. В. Л. Гинзбург. УФН, 38, 430 (1949).
3. В. Л. Гинзбург. УФН, 77, 621 (1962).
4. П. Андерсон. Физика диэлектриков. М., Изд. АН СССР, 1960, с. 390.
5. W. Cochran. Phys. Rev. Lett., 3, 412 (1959).
6. W. Cochran. Adv. Phys., 9, 387 (1960).
7. W. Cochran. Adv. Phys., 10, 401 (1961).
8. С. Н. Пергу, Д. В. Халл. Phys. Rev. Lett., 15, 700 (1965).
9. В. С. Горелик, И. С. Желудев, М. М. Суцинский. Кристаллография, 11, 604 (1966).
10. Э. В. Числер. ФТТ, 7, 2258 (1965).
11. В. С. Горелик, И. В. Гаврилова, И. С. Желудев, Г. В. Перегудов, В. С. Рязанов, М. М. Суцинский. Письма ЖЭТФ, 5, 214 (1967).
12. П. А. Бажулин, И. М. Арефьева. ФТТ, 7, 409 (1965).
13. И. П. Арбатская, И. С. Желудев, У. А. Зернит, М. М. Суцинский, Кристаллография, 10, 335 (1965).
14. И. Саватинова, П. Симова. Оптика и спектроскопия, 24, 219 (1968).

ИНТЕНСИВНОСТЬ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА МЯГКИХ МОДАХ

Л. Г. Жидков, А. Г. Третьяков

Известно, что комбинационное рассеяние света (КРС) на мягких модах дает возможность изучать динамику фазовых переходов. Для случая молекулярных кристаллов оно имеет ряд особенностей. В частности, здесь могут оказаться существенными переориентации молекул.

Ранее нами была показана возможность учета переориентаций молекул посредством введения квазиспиновых операторов. Используя преобразование Гольштейна — Примакова для перехода от спиновых операторов к бозе-операторам в приближении малых волновых векторов k , был получен спектр качаний молекул, частоты которого пропорциональны $T^{3/2}$ — температуре в степени 3/2, при низких температурах. Известно, что неточность преобразования Гольштейна — Примакова растет с уменьшением спина S и ростом температуры. В этой работе нами рассмотрено КРС на молекулярном кристалле с использованием диаграммной техники Абрикосова [1] и Вакса — Ларкина — Пикина [2], развитой непосредственно для спиновых операторов, и получено выражение для корреляционной функции, определяющей интенсивность рассеяния на мягких модах, обращающихся в ноль при критической температуре.

Исходим из гамильтониана молекулярного кристалла в виде

$$H = -2\Omega \sum_i X_i - \sum_{ij} J_{ij} Z_i Z_j, \quad (1)$$

где 2Ω — величина, пропорциональная частоте переориентаций; X, Z — компоненты фиктивного спина, введенного в [1]; J_{ij} — константа взаимодействия спинов в узлах решетки i и j . Введем среднюю компоненту $\langle Z \rangle$ и систему координат, повернутую на угол Θ :

$$X_i = S_i^z \sin \Theta + S_i^x \cos \Theta; \quad Z_i = S_i^z \cos \Theta - S_i^x \sin \Theta. \quad (2)$$

Тогда выражение (1) можно представить в виде

$$H = -W \sum_i S_i^z - \sum'_{i,j} [J_{ij} \cos^2 \Theta (S_i^z - \langle S^z \rangle) (S_j^z - \langle S^z \rangle) - J_{ij} \sin^2 \Theta S_i^x S_j^x], \quad (3)$$

где

$$W = \left[2\Omega^2 + \left(2 \sum'_{i,j} J_{ij} \langle Z \rangle \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \text{tg } \Theta = 2\Omega \left[\sum'_{i,j} J_{ij} \langle Z \rangle \right]^{-1}. \quad (4)$$

Поскольку движения вдоль оси y отсутствуют по постановке задачи, то операторы S^y тождественно равны нулю. Поэтому, добавляя

в выражение (3) $\sum'_{i,j} J_{ij} \sin^2 \Theta S_i^y S_j^y$ и вводя операторы S^\pm

$$S^x = \frac{1}{2}(S^+ + S^-), \quad S^y = \frac{1}{2i}(S^+ - S^-) \quad (5)$$

с коммутационными соотношениями $[S^+ S^-] = 2S^z$ $[S^\pm S^z] = \mp S^\pm$, гамильтониан (3) запишем в виде

$$H = -W \sum_i S_i^z - \sum'_{i,j} J_{ij} \cos^2 \Theta (S_i^z - \langle S^z \rangle) (S_j^z - \langle S^z \rangle) - \sum'_{i,j} J_{ij} \sin^2 \Theta S_i^+ S_j^-, \quad (6)$$

где пренебрегли членами, пропорциональными $S_i^x S_j^z$, как членами более высокого порядка малости.

Известно, что сечение рассеяния света определяется выражением [3]

$$d\sigma \sim \sum_{ij} e^{ikr_{ij}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\sigma \langle S_i^+(0) S_j^-(t) \rangle = \frac{J_m K_{+-}(k, \omega)}{1 - e^{-\beta\omega}}, \quad (7)$$

где корреляционная функция

$$K_{+-}(k, \omega_n) = \frac{1}{2\beta} \int_{-\beta}^{\beta} e^{i\omega_n t} \sum_{i,j} e^{ikr_{ij}} \langle \hat{T} (S_j^+(t) - \langle S^+ \rangle), (S_i^-(0) - \langle S^- \rangle) \rangle = \frac{\Sigma_{+-}(k, i\omega_n)}{1 - V_k^+ \cdot \beta \cdot \Sigma_{+-}(k, i\omega_n)} \quad (8)$$

может быть вычислена при использовании неприводимой собственно энергетической части $\Sigma_{+-}(k, i\omega_n)$. Здесь \hat{T} — оператор T -упорядочения во времени, $S(t)$ — оператор в представлении Гайзенберга. Ряд теории возмущений для системы, описываемой гамильтонианом (6), вычислялся с помощью диаграммной техники [1—2]. За недостатком места подробностей этого вычисления не приводим. Используя выражение (8), получим:

$$K_{+-}(k, \omega_n) = T \langle S^z \rangle [-\omega + (V_0 - V_k \sin^2 \Theta) \langle S^z \rangle - \\ - \sum_q n_q (V_{k-q} \cos^2 \Theta - V_q \sin^2 \Theta) - \frac{b'}{b} \sum_q \frac{V_{k-q} \sin^2 \Theta - V_q \cos^2 \Theta}{1 - \beta b' J_q \cos^2 \Theta} - \\ - b' \sum_q \frac{(V_q \sin^2 \Theta - V_{k-q} \cos^2 \Theta)^2}{[b(V_0 - V_q \sin^2 \Theta) - \omega - i\delta] (1 - \beta b' V_{k-q} \cos^2 \Theta)}]^{-1}, \quad (9)$$

где среднее от z — компоненты спина

$$\langle S^z \rangle = b + \frac{b''}{2} \sum_q \frac{\beta V_q \cos^2 \Theta}{1 - \beta V_q b' \cos^2 \Theta} + \sum_q [n_y - n_q (1 - \beta b' V_q \sin^2 \Theta)] \quad (10)$$

определяется из условия минимума свободной энергии системы, а также может быть вычислено подобно тому, как вычисляется $\Sigma_{+-}(k, i\omega_n)$, $\beta \frac{1}{T}$, $y = \beta V_0 \langle S^z \rangle$, $i\omega_n = 2\pi i m T$ ($m = 1, 2, 3, \dots$), V_k — Фурье-образ от J_{ij} ,

$$b(y) = \left(S + \frac{1}{2}\right) \operatorname{cth} \left(S + \frac{1}{2}\right) y - \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{y}{2}, \quad (11)$$

b' , b'' , производные по y , $n_q = [\exp\{\beta b(V_0 - V_q \sin^2 \Theta)\} - 1]^{-1}$, δ — бесконечно малое, которое в конце вычислений полагается равным нулю.

Спектр возбуждений определяется полюсом корреляционной функции (9). При низких температурах b' — малая величина, и двумя последними слагаемыми в знаменателе выражения (9) можно пренебречь. Тогда спектр определится выражением

$$\omega_j(k) = \left[V_0 - V_0 \cos^2 \Theta - 2V_0 \sin^2 \Theta + V_0 \cos 2\Theta \cdot \frac{k^2 r_0^2}{2} \right] f(T^{3/2}) - \\ - V_0 \cos 2\Theta \cdot f(T^{5/2}), \quad (12)$$

где

$$f(T^x) = S - \left(\frac{3T}{2\pi V_0 S}\right)^x \frac{1}{r_0^3} Z_x(\beta W), \quad Z_x(\beta W) — \text{дзета-функция Ри-$$

мана, $r_0^2 \frac{\sum_r r^2 V(r)}{\sum_r V(r)}$ — средний радиус эффективного взаимодействия. Полученный спектр отличается от спектра работы [1] слагаемым, пропорциональным $T^{5/2}$.

Смещение и затухание возбуждений, связанные с флуктуациями $\langle S^z \rangle$, согласно выражению (9), имеют вид:

$$\Delta(k, \omega) = b' \sum_q \frac{(V_{q-k} \sin^2 \Theta - V_q \cos^2 \Theta)^2}{[b(V_0 - V_q \sin^2 \Theta) - \omega]_P (1 - \beta b' V_{k-q} \cos^2 \Theta)}, \quad (13)$$

$$\Gamma(k, \omega) = \pi b' \sum_q \frac{(V_{q-k} \sin^2 \Theta - V_q \cos^2 \Theta)^2}{1 - \beta V_{k-q} b' \cos^2 \Theta} \delta [b(V_0 - V_q \sin^2 \Theta) - \omega], \quad (14)$$

где индекс P указывает на главное значение.

При малых волновых векторах для кубического кристалла выражение (14) можно записать:

$$\Gamma(k, \omega) = \frac{3\sqrt{6}}{2\pi r_0^3} \frac{b' V_0 \cos^2 \Theta}{b(1 - \beta V_0 b' \cos^2 \Theta)} \left(\frac{\omega - b V_0 \cos^2 \Theta}{b V_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k^4}{4} \cdot f_1 + \\ + \frac{3\sqrt{6}}{3\pi r_0^3} \frac{b' V_0 \cos^2 \Theta}{b(1 - \beta V_0 b' \cos^2 \Theta)} \left(\frac{\omega - b V_0 \cos^2 \Theta}{b V_0 \sin^2 \Theta} \right)^{\frac{1}{2}} \cos^2 \Theta \cdot f_2, \quad (15)$$

где f_1 и f_2 — некоторые функции от k и b' , которые приближенно можно считать постоянными. Отсюда видно, что при низких температурах флуктуационные затухания и смещения пропорциональны $e^{-\frac{1}{T}}$. Согласно выражению (7),

$$d\sigma \sim \frac{1}{\omega_j(k)} \frac{\Gamma(k, \omega) (1 - e^{-\beta\omega})^{-1}}{(\omega - \omega_j(k) + \Delta(k, \omega))^2 + \Gamma^2(k, \omega)}. \quad (16)$$

Поэтому, согласно формулам (12) — (16), интенсивность с температурой растет для мягких мод быстрее, чем для обычных линий из-за температурных зависимостей $\omega_j(k)$, $\Gamma(k, \omega)$ и $\Delta(k, \omega)$.

Таким образом, рассмотренное приближение дает иную температурную зависимость спектра, чем это имеет место при использовании преобразования Гольштейна — Примакова, дает уширение и смещение линий вследствие флуктуаций среднего спина $\langle S^z \rangle$, пропорциональные при низких температурах $e^{-\frac{1}{T}}$. Помимо этого, видно, что интенсивность рассеяния на мягких модах сильнее растет с ростом температуры, чем при рассеянии на обычных модах. Полученные результаты могут быть полезными как для общей теории КРС вблизи критических точек, так и при конструировании устройств по плавной перестройке частоты рассеянного света.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Абрикосов. Physics, 2, 21 (1965).
2. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикни. ЖЭТФ, 53, 281 (1967); ЖЭТФ, 53, 1089 (1967).
3. Van Hove. Phys. Rev., 95, 249, 1734 (1954).

ОБ УШИРЕНИИ ЛИНИЙ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КРИСТАЛЛОМ
С ПЕРЕОРИЕНТИРУЮЩИМИСЯ МОЛЕКУЛАМИ

Л. Г. Жидков, А. В. Коршунов, А. Г. Третьяков

Ранее нами были рассмотрены в спин-волновом приближении ориентационные колебания молекул в молекулярном кристалле с учетом их переориентаций и взаимодействия с экситонами. Представляет интерес рассмотреть уширение и смещение линий, вызванные этими процессами.

Было показано, что гамильтониан молекулярного кристалла, описывающий как поворотное движение, так и переориентации молекул, можно представить в виде

$$H = \sum'_{i,j} [D_{ij}B_j^+B_j + M_{ij}B_i^+B_j + R_{ij}(1 - B_i^+B_i)(B_j^+ + B_j)] - \\ - \sum'_{i,j} (2\Omega_{ij}X_i + J_{ij}Z_iZ_j - 2\Omega_{ij}X_iB_j^+B_j) + \\ + \sum'_{i,j} [F_{ij}(B_i^+ + B_i)X_j + I_{ij}(X_iB_j^+B_j + B_i^+B_iX_j)], \quad (1)$$

где B_i^+ , B_i — операторы рождения и уничтожения экситона на i -й молекуле; X , Y , Z — компоненты оператора квазиспина S ; D_{ij} , M_{ij} , R_{ij} , Ω_{ij} , J_{ij} , F_{ij} , I_{ij} — матричные элементы.

Преобразуем спиновую систему путем поворота координат таким образом, чтобы средний спин $\langle S \rangle$ был направлен по оси Oz :

$$\left. \begin{aligned} X_i &= (\delta S_i^z + \langle S^z \rangle) \sin \alpha + S_i^x \cos \alpha \\ Z_i &= (\delta S_i^z + \langle S^z \rangle) \cos \alpha - S_i^x \sin \alpha \end{aligned} \right\}, \quad \sin \alpha = \frac{\Omega}{\sum'_{i,j} J_{ij} \langle S^z \rangle}. \quad (2)$$

Далее перейдем от операторов спиновых переменных к операторам вторичного квантования a^+ , a по формулам Гольштейна — Примакова:

$$S_i^x = \frac{1}{2} (S_i^+ + S_i^-) \simeq \frac{\sqrt{2\langle S^z \rangle}}{2} (a_i + a_i^+); \quad (3)$$

$$\delta S_i^z \simeq -a_i^+ a_i.$$

И, наконец, переходя к фурье-представлению, запишем гамильтониан (1) в виде

$$H = \sum_k D_k B_k^+ B_k - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k,k'} R_k B_{k+k}^+ B_{k'} (B_k + B_{-k}^+) + \sum_k W a_k^+ a_k - \\ - \frac{\langle S^z \rangle \sin^2 \alpha}{2} \sum_k J_k (a_k^+ + a_{-k}) (a_{-k}^+ + a_k) - \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\langle S^z \rangle \sin \alpha \cos \alpha}{2} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{k, k'} J_k [a_{k+k'}^+ a_{k'} (a_k + a_{-k}^+) + (a_{-k} + a_k^+) a_{k+k}^+ a_{k'}] - \\
& - \frac{\sin \alpha}{\sqrt{N}} \sum_{k, k'} [F_k a_{k+k'}^+ a_{k'} (B_k + B_{-k}^+) - I_k B_{k+k}^+ B_{k'} (a_k + a_{-k}^+) - \\
& - I_k (a_{-k} + a_k^+) B_{k+k}^+ B_{k'}] - \frac{\cos \alpha}{N} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} J_{k_1 - k_2} \Delta (k_1 - k_2 + \\
& + k_3 - k_4) [a_{k_1}^+ a_{k_2} a_{k_3}^+ a_{k_4} + \cos \alpha^{-1} a_{k_1}^+ a_{k_2} B_{k_3}^+ B_{k_4} + B_{k_1}^+ B_{k_2} a_{k_3}^+ a_{k_4}]. \quad (4)
\end{aligned}$$

Здесь $W = 2J_0 \langle S^z \rangle$, D_k, J_k, \dots — фурье-образы соответствующих матриц. Таким образом, гамильтониан представляется в виде части, квадратичной относительно операторов вторичного квантования, а также содержит слагаемые с тремя и четырьмя такими операторами. Для нахождения спектра элементарных возбуждений, соответствующих такому гамильтониану, можно воспользоваться методом диагонализации квадратичных форм — преобразованием Боголюбова — Тябликова [1]:

$$\begin{aligned}
a_k &= \sum_{\rho} [u_{k_1}(\rho) \xi_{\rho}(k) + v_{-k_1}^*(\rho) \xi_{\rho}^+(-k)]; \\
B_k &= \sum_{\rho} [u_{k_2}(\rho) \xi_{\rho}(k) + v_{-k_2}^*(\rho) \xi_{\rho}^+(-k)],
\end{aligned} \quad (5)$$

где $\xi_{\rho}^+(k), \xi_{\rho}(k)$ — новые операторы вторичного квантования; ρ — индекс ветви элементарных возбуждений; коэффициенты u и v находятся из приведенных уравнений и условия нормировки. В результате гамильтониан записывается в виде

$$H = H_0 + H_1 + H_2, \quad (6)$$

где $H_0 = E_0 + \sum_{k, \rho} E_{\rho}(k) \xi_{\rho}^+(k) \xi_{\rho}(k)$ — гамильтониан не взаимодействующих возбуждений со спектром $E_{\rho}(k)$. H_1 описывает процессы слияния и распада квазичастиц; H_2 учитывает процессы обмена. Наличие взаимодействия H_1 и H_2 приводит к конечности времени жизни элементарных возбуждений. H_1 и H_2 имеют следующий явный вид:

$$H_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k, k', k''} \sum_{\rho, \rho', \rho''} W \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ \rho & \rho' & \rho'' \end{pmatrix} \xi_{\rho}^+(k) \xi_{\rho'}(k') [\xi_{\rho''}(k'') + \xi_{\rho''}^+(-k'')], \quad (7)$$

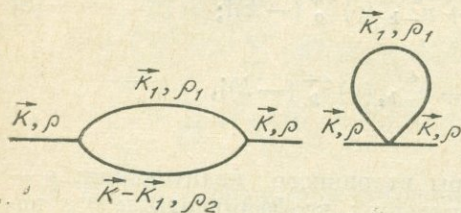
$$H_2 = \frac{1}{N} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \sum_{\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4} \Phi \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 & k_4 \\ \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 & \rho_4 \end{pmatrix} \xi_{\rho_1}^+(k_1) \xi_{\rho_2}^+(k_2) \xi_{\rho_3}(k_3) \xi_{\rho_4}(k_4), \quad (8)$$

где

$$W \begin{pmatrix} k & k' & k'' \\ \rho & \rho' & \rho'' \end{pmatrix} = \{R_{k'} [u_{k''_2}(\rho'') + v_{k''_2}^*(\rho'')] [u_{k_2}^*(\rho) u_{k'_2}(\rho') +$$

$$\begin{aligned}
& + v_{k_2}^*(\rho) v_{k'_2}(\rho')] + R_k u_{k_2}^*(\rho) v_{k''_2}(\rho'') [u_{k'_2}(\rho') + v_{k'_2}(\rho')] + \\
& + \frac{\sqrt{2\langle S^z \rangle}}{2} \cos \alpha \sin \alpha J_{k'} [u_{k'_1}(\rho'') + v_{k''_1}(\rho'')] [u_{k_1}^*(\rho) u_{k'_1}(\rho') + \\
& + v_{k_1}^*(\rho) v_{k'_1}(\rho')] + \frac{\sqrt{2\langle S^z \rangle}}{2} \cos \alpha \sin \alpha J_{k'} [u_{k'_1}(\rho') + \\
& + v_{k'_1}(\rho')] u_{k_1}^*(\rho) v_{k''_1}(\rho'') + \text{э. с.} + \sin \alpha F_{k'} [u_{k'_2}(\rho'') + \\
& + v_{k''_2}(\rho'')] [u_{k_1}^*(\rho) u_{k'_1}(\rho') + v_{k_1}^*(\rho) v_{k'_1}(\rho')] + \\
& + \sin \alpha F_{k'} u_{k_1}^*(\rho) v_{k''_1}(\rho'') [u_{k'_2}(\rho') u_{k'_2}(\rho')] + \sin \alpha I_{k'} [u_{k'_1}(\rho'') + \\
& + v_{k''_1}(\rho'')] [u_{k_2}^*(\rho) u_{k'_2}(\rho') + v_{k_2}^*(\rho) v_{k'_2}(\rho')] + \text{э. с.} \} \Delta(k - k' - k''). \quad (9)
\end{aligned}$$

Выражение для $\Phi \left(\begin{matrix} k_1 & k_2 & k_3 & k_4 \\ \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 & \rho_4 \end{matrix} \right)$ ввиду громоздкости приводить не будем. Для нахождения спектра возбуждений при учете H_1 и H_2 воспользуемся известным методом функций Грина. Проводя вычисление одночастичной функции Грина и, подобно тому, как это делается, например, в работе [2], ограничиваясь вкладом низшего порядка, что соответствует диаграммам на рисунке.



Определим сдвиги частот и затухания возбуждений:

$$\begin{aligned}
\Delta_\rho(k) = & \sum_{k_1, k_2, \rho_1, \rho_2} |W \left(\begin{matrix} k & k_1 & k_2 \\ \rho & \rho_1 & \rho_2 \end{matrix} \right)|^2 \left\{ \frac{1 + n_{\rho_1}(k_1) + n_{\rho_2}(k_2)}{(\omega - E_{\rho_1}(k_1) - E_{\rho_2}(k_2))_P} + \right. \\
& + \left. \frac{n_{\rho_2}(k_2) - n_{\rho_1}(k_1)}{(\omega - E_{\rho_1}(k_1) + E_{\rho_2}(k_2))_P} \right\} + \sum_{k_1, \rho_1} \Phi \left(\begin{matrix} k & k & k_1 & k_1 \\ \rho & \rho & \rho_1 & \rho_1 \end{matrix} \right) n_{\rho_1}(k_1) + \\
& + \sum_{k_1, k_2, k_3, \rho_1, \rho_2, \rho_3} |W \left(\begin{matrix} k & k_1 & k_2 & k_3 \\ \rho & \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 \end{matrix} \right)|^2 \times \\
& \times \left\{ \frac{n_{\rho_1}(k_1) (1 + n_{\rho_2}(k_2) + n_{\rho_3}(k_3)) - n_{\rho_2}(k_2) n_{\rho_3}(k_3)}{(\omega + E_{\rho_1}(k_1) - E_{\rho_2}(k_2) - E_{\rho_3}(k_3))_P} \right\}; \quad (10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_\rho(k) = & 2\pi \sum_{k_1, k_2, \rho_1, \rho_2} |W \left(\begin{matrix} k & k_1 & k_2 \\ \rho & \rho_1 & \rho_2 \end{matrix} \right)|^2 \{ (n_{\rho_2}(k_2) - n_{\rho_1}(k_1)) \delta[\omega - E_{\rho_1}(k_1) + \\
& + E_{\rho_2}(k_2)] + (1 + n_{\rho_1}(k_1) + n_{\rho_2}(k_2)) \delta[\omega - E_{\rho_1}(k_1) - E_{\rho_2}(k_2)] \}, \quad (11)
\end{aligned}$$

где

$$n_\rho(k) = \{\exp(\beta E_\rho(k)) - 1\}^{-1}.$$

Индекс P означает, что берутся главные значения. Поскольку интенсивность комбинационного рассеяния света, соответствующая ли-

нии спектра 1-го порядка, определяется выражением

$$I(\omega) \sim \frac{\Gamma(0, \omega) (1 - e^{-\beta\omega})^{-1}}{(\omega - E_\rho(0) + \Delta(0))^2 + \Gamma^2(0)}, \quad (12)$$

то ширина и смещение этой линии от учета H_1 и H_2 определится выражениями (11) и (10) соответственно при $k=0$ и $\rho=1$. Рассмотрим характер температурной зависимости уширения, определяемого выражением (11). Учитывая, что $E_1(k) \ll E_2(k)$, где $E_1(k)$ — энергия либрона, $E_2(k)$ — энергия экситона, можно положить, что

$$v_{k_1}(1) \ll u_{k_1}(1); \quad v_{k_1}(2) \sim u_{k_1}(2);$$

$$v_{k_2}(2) \ll u_{k_2}(2); \quad v_{k_2}(1) \sim u_{k_2}(1).$$

Полагая далее $v_{k_1}(1) = v_{k_2}(2) = v_{k_2}(1) = v_{k_1}(2) = u_{k_1}(2) = u_{k_2}(1) = 0$; $u_{k_1}(1) = u_{k_2}(2) = 1$, из выражений (9) и (11) найдем

$$\begin{aligned} \Gamma_1^{(1)}(0) \sim \langle S_z \rangle \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \sum_k J_k^2 \operatorname{cth} \frac{E_1(k)}{2T} \delta(\omega - 2E_1(k)) + \\ + \sin^2 \alpha \sum_k F_k^2 \{ (n_1(k) - n_2(k)) \delta(\omega - E_1(k) + E_2(k)) + \\ + (1 + n_1(k) + n_2(k)) \delta(\omega - E_1(k) - E_2(k)) \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Поскольку $\langle S_z \rangle \sim 1 - \gamma T^{3/2}$, $E_1(k) \ll 2T$, после ряда приближенных сокращений

$$\Gamma_1^{(1)}(0) \sim T e^{-\frac{2V}{kT}} (1 - \gamma T^{3/2})^{-3}. \quad (14)$$

Полученные выражения для $\Delta_1(k)$ и $\Gamma_1(k)$ в общем случае зависят от частот либрона и экситона (ввиду суммирования по ρ), от постоянных величин взаимодействия и имеют явно нелинейную температурную зависимость, представляемую, например, при сделанных предположениях выражением (14).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. М., «Наука», 1965.
2. А. А. Maradudin, А. Е. Fein. Phys. Rev. 128, 2589 (1962).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ МАЛЫХ ЧАСТОТ В СПЕКТРАХ КР КРИСТАЛЛОВ

А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова

Цель настоящей работы — уточнение температурной зависимости интенсивностей линий КР решеточных колебаний, обусловленных вращательными качаниями молекул в кристалле.

В недавно опубликованных работах [1] было обнаружено отклонение экспериментально наблюдаемой температурной зависимости интенсивностей линий КР от известного закона

$$I_{St} \sim \frac{1}{1 - e^{-h\nu_K/kT}},$$

которое выражалось в том, что понижение интенсивности решеточных колебаний с уменьшением температуры кристалла происходит быстрее, чем по существующей теории.

В настоящей работе показано, что такое отступление, по-видимому, естественно и не свидетельствует о неприменимости данной теории для решеточных колебаний кристалла. Ранее нами было показано в [2], что интенсивность линий КР вращательных колебаний молекул в кристалле определяется выражением

$$I_{(L)} = \text{const} (\nu - \nu_K)^4 I_0 \frac{1}{\nu_K F_L} (\alpha_M - \alpha_N)^2 A \frac{1}{1 - e^{-h\nu_K/kT}},$$

где ν_K — частота вращательных качаний молекул относительно оси L с моментом инерции F_L ; α_M и α_N — поляризуемости молекул по двум другим молекулярным осям M и N ; A — ориентационный множитель, определяемый по известным рентгеноструктурным данным и т. д.

Из формулы видно, что интенсивность малых частот определяется не только температурным больцмановским множителем, но и рядом других факторов, в общем чувствительных к изменению

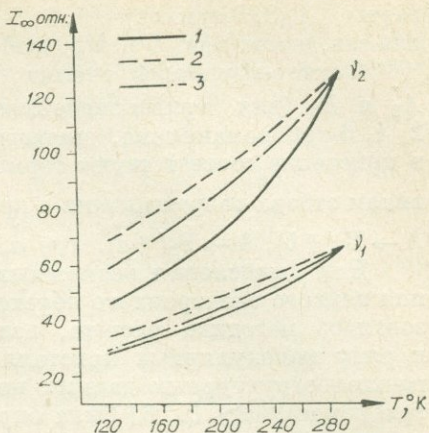
Отношение $n = \frac{I_{T=313^\circ\text{K}}}{I_{T=77^\circ\text{K}}}$ для некоторых линий в спектрах КР
нафталина (I), дифенила (II)

Вещество	ν , см ⁻¹	$n_{\text{расч}}^{[1]}$	$n_{\text{расч}}$	$n_{\text{опыт}}^{[1]}$
I	125	2,20	2,58	2,7
	109	2,30	2,60	2,5
	75—72	2,60	3,00	2,9
II	92	2,44	2,92	2,94

температуры кристалла. Пренебрежение только одним фактором $1/\nu_K$ приводит к отставанию теоретической температурной зависимости интенсивностей от экспериментальной (см. таблицу).

Аналогичные данные получены и для других кристаллов: *p*-дихлорбензола (см. рисунок), *p*-дибромбензола, *p*-хлоранилина. Сохраняющееся заметное расхождение расчетной и экспериментальной кривой для линии 93 см^{-1} у *p*-дихлорбензола и для линии 120 см^{-1} у *p*-хлоранилина можно объяснить особенностью их происхождения: большой ангармоничностью колебания и перерождением молекул в решетке кристалла [3].

Основной вывод работы состоит в том, что при температурных исследованиях интенсивностей малых частот кристаллов наряду с известным больцмановским температурным множителем следует, в частности, учитывать и температурно зависимый фактор $1/\nu_K$.



Температурная зависимость интенсивностей малых частот кристалла *p*-дихлорбензола.

1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая кривая по $I \sim (1 - e^{-hv/kT})^{-1}$; 3 — теоретическая кривая по $I \sim \frac{1}{\nu} (1 - e^{-hv/kT})^{-1}$,
 $\nu_1 = 93 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 120 \text{ см}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Кондиленко, П. А. Коротков, Г. С. Литвинов. Оптика и спектроскопия, 30, 437 (1971); 31, 234 (1971).
2. А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова. Оптика и спектроскопия, 29, 417 (1970); 31, 834 (1971).
3. А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова, В. Ф. Шабанов. Труды Сиб. технолог. ин-та, 43, 164 (1970).

ФАКТОР-ГРУПОВОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ $P2_12_12_1$

А. Я. Корец, В. П. Федоров

Данная работа посвящена теоретическому расчету давидовского расщепления в диполь-дипольном приближении для молекулярных кристаллов пространственной группы $P2_12_12_1$ с четырьмя молекулами в элементарной ячейке. В качестве объектов исследования

взяты 1, 3, 5-трихлор-, 1, 3, 5-трибромбензолы и 2, 4, 6-триброманилин, изоморфные между собой.

Фактор-групповой анализ показал, что молекулярным термам A_2' и B_1 (для тригалоидбензолов, имеющих симметрию D_{3h} , и 2, 4, 6-триброманилина, имеющего симметрию C_{2v} , соответственно) в кристалле соответствуют термы симметрии A , B_1 , B_2 , B_3 . По правилам отбора разрешенными в кристалле будут переходы $A \rightarrow B_1(\parallel \vec{c})$, $A \rightarrow B_2(\parallel \vec{b})$, $A \rightarrow B_3(\parallel \vec{a})$, где \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} — орты элементарной ячейки.

Для вычисления возможных значений давидовского расщепления первого электронного перехода исследуемых кристаллов использовалась методика расчета, изложенная в [1, 2] и примененная к ряду молекулярных кристаллов в работе [3]. С использованием рентгеноструктурных данных по тригалоидбензолам [4] и 2, 4, 6-триброманилину [5, 6] была определена ориентация молекул в элементарной ячейке по отношению к кристаллографическим осям. Для вычисления энергий компонентов расщепления была составлена алгольная программа, позволяющая решить уравнение 4-й степени относительно ϵ :

$|L_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \epsilon\delta_{\alpha\beta}| = 0$, где α, β — номера молекул в элементарной ячейке.

Для $\vec{k}=0$ $L_{\alpha\beta} = \sum M_{n\alpha, m\beta}$, где

$$M_{n\alpha, m\beta} = -\frac{e^2 \hbar f}{2\mu\omega R^3} \left\{ 2 \cos V_{m\beta}^z \cos V_{n\alpha}^z - \cos V_{m\beta}^x \cdot \cos V_{n\alpha}^x - \right. \\ \left. - \cos V_{m\beta}^y \cdot \cos V_{n\alpha}^y \right\}$$

(обозначения в формуле общеизвестны, см., например, [1—3]). При вычислении матричных элементов резонансного взаимодействия $M_{n\alpha, m\beta}$ учитывалось взаимодействие между парами молекул, находящихся в цилиндре с радиусом от 15 до 65 см⁻¹ и высотой, равной параметру элементарной ячейки b . Считая, что для $\vec{k}=0$ выполняются условия симметрии

$$L_{11} = L_{22} = L_{33} = L_{44}$$

$$L_{12} = L_{21} = L_{34} = L_{43}$$

$$L_{13} = L_{31} = L_{24} = L_{42}$$

$$L_{14} = L_{41} = L_{23} = L_{32},$$

для значений ϵ_i получаем

$$\epsilon_1 = L_{11} + L_{12} + L_{13} + L_{14}$$

$$\epsilon_2 = L_{11} - L_{12} + L_{13} - L_{14}$$

$$\epsilon_3 = L_{11} + L_{12} - L_{13} - L_{14}$$

$$\epsilon_4 = L_{11} - L_{12} - L_{13} + L_{14}.$$

Используя экспериментальные значения сил осцилляторов f , частот чистоэлектронных переходов ω изолированных молекул [7] и вычисленный структурный фактор по рентгеноструктурным данным, для $\epsilon'_i = \epsilon_i - L_{11}$ получены следующие значения (в см^{-1}):

Вещество	ϵ'_1	ϵ'_2	ϵ'_3	ϵ'_4
1, 3, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	19,2	26,8	31,9	-10,5
1, 3, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$	90,1	197,7	186,0	-59

Возможные значения давидовского расщепления для 1, 3, 5-тригалогидбензолов при этом равны (в см^{-1}):

Вещество	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6
1, 3, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	42,4	37,4	29,8	12,6	7,6	5,1
1, 3, 5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$	256,7	245	149	107,6	96	11,7

Экспериментальные исследования экситонного спектра 1, 3, 5-трихлорбензола при 4°К в поляризованном свете [8] указывают на отсутствие давидовского расщепления. Следовательно, можно ожидать, что величина его очень маленькая. Если же исходить из соответствия экситонного спектра поглощения бензола и 1, 3, 5-трихлорбензола, то величина давидовского расщепления должна равняться в последнем 37 см^{-1} . Учитывая довольно приближенный характер вычислений расщепления в диполь-дипольном приближении [3], можно заключить, что полученные нами расчетные данные дают разумные значения величины давидовского расщепления. Приведенные выше значения давидовского расщепления относятся к радиусу взаимодействия пар молекул, равному 65 Å. Расчеты для радиуса взаимодействия от 15 до 65 Å показали, что ожидаемые величины давидовского расщепления асимптотически приближаются к своим предельным значениям, приведенным выше.

Таким образом, расчеты фактор-группового расщепления в диполь-дипольном приближении для изученных кристаллов дают разумное значение его величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Киев, 1951; Теория молекулярных экситонов, М., 1968; УФН, 82, 393 (1964).
2. А. С. Давыдов, Е. Ф. Шека. Phys. Stat. Sol., 11, 877 (1965).
3. Ч. В. Радвилавичус, А. Б. Болотин. Лит. физ. сб., 7, 361, 375, 723, 1967.
4. Н. J. Milledge, L. M. Pant. Acta Cryst., 13, 285 (1960).
5. Е. О. Schlemper, J. Konnert. Acta Cryst., 27, 918 (1967).
6. А. Т. Christensen, К. О. Stromme. Acta Cryst., 1325, 657 (1969).
7. J. Petruska. J. Chem. Phys., 34, 1111, 1120 (1961).
8. О. Schnepf. J. Chem. Phys., 30, 863 (1959).

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ СИСТЕМЫ НАФТАЛИН — β -НАФТОЛ

В. П. Федоров, Е. М. Аверьянов, В. В. Кинд

Колебательные спектры смешанных кристаллов являются до настоящего времени объектом изучения многочисленных исследователей. Среди смешанных молекулярных кристаллов изучены колебательные спектры *n*-дигалоидбензолов в области малых частот и внутримолекулярных колебаний [1—3]. В области малых частот число наблюдаемых линий не отличается от их числа в исходных компонентах, изоморфных между собой. Положение малых частот плавно изменяется с изменением состава. Внутримолекулярные же частоты колебаний изученных смешанных кристаллов представляют собой суперпозицию частот смешиваемых компонентов с незначительным сдвигом в пределах точности измерения. Последнее, по-видимому, связано с относительно малым влиянием межмолекулярных взаимодействий на эти колебания.

Интересно было расширить исследования колебательных спектров смешанных молекулярных кристаллов с целью выявления влияния межмолекулярных сил на внутримолекулярные колебания. В качестве объекта исследования выбраны смешанные кристаллы системы нафталин — β -нафтол. Выбор этой системы обусловлен тем, что ее структура довольно подробно изучена [4, 5]. Из диаграммы состояний следует, что предел растворимости нафталина в β -нафтоле составляет 16,5 мол. % и β -нафтола в нафталине 57 мол. % при температуре 298°K [4]. В то же время из работы [5] следует, что растворимость нафталина в β -нафтоле полная. Согласно этим работам, пространственная группа растворяемых компонентов $P2_1/a$, но для β -нафтола приводится различное число молекул в элементарной ячейке: 8 молекул, согласно [4], и 2 молекулы, согласно [5] (в последней для высокотемпературной модификации).

Отнесение частот внутримолекулярных колебаний для нафталина наиболее полно произведено в работах [6, 7], а для β -нафтола — в работах [4, 8], за исключением области 400—700 см^{-1} (отсутствуют данные по инфракрасным спектрам поглощения).

В настоящей работе получены инфракрасные спектры поглощения смешанных кристаллов нафталин — β -нафтол в широкой области концентраций исходных компонентов в твердом состоянии и в растворе CH_2Cl_2 в области 400—200 см^{-1} на ИКС-14 А.

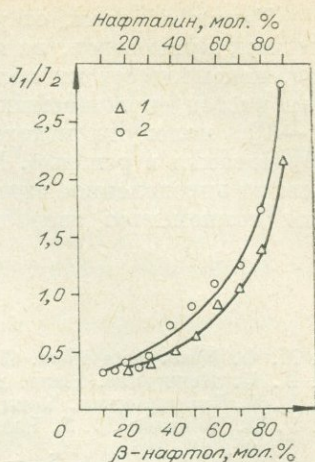
Твердые растворы кристаллизовались из расплава смеси между пластинками из NaCl и KBr. Спектры растворов в CH_2Cl_2 получены при толщине кюветы 1,001 мм и общей концентрации смеси 0,2 моль/л.

Был получен и проанализирован спектр поглощения β -нафтола в области 400—700 см^{-1} , так как таких данных по ИК-спектрам нет.

Обнаружено 6 частот: 640, 621, 519, 479, 469 и 464 см^{-1} . Этим частотам можно поставить в соответствие следующие частоты нафталина: 475 см^{-1} —464 и 469 см^{-1} , 483 см^{-1} —479 см^{-1} , 412 см^{-1} —520 см^{-1} (неплоскостные деформационные колебания кольца), 618 см^{-1} —621 и 640 см^{-1} (плоскостное деформационное колебание кольца). Частота 640 см^{-1} может быть интерпретирована как составная: 173+469. Сопоставление спектров поглощения исходных компонентов со спектрами смешанных кристаллов показало, что последние являются суперпозицией частот нафталина и β -нафтола с перераспределением интенсивностей. Спектры растворов в $\text{СН}_2\text{Сl}_2$, используемые для сравнения со спектрами поглощения в твердом состоянии, позволили выделить эффекты, обусловленные кристаллическим полем. Во-первых, компоненты Ферми-дублета нафталина с частотами 1524 и 1512 см^{-1} с изменением концентрации компонентов меняют интенсивность. Но поскольку в эту же область попадает частота 1519 см^{-1}

β -нафтола, каких-либо количественных данных, которые позволили бы сделать определенные выводы, по этому изменению получить не удалось. Во-вторых, влияние кристаллического состояния на изменение интенсивности полос поглощения смешиваемых компонентов в твердом растворе было изучено на частотах 1015 см^{-1} β -нафтола и 1007 см^{-1} нафталина. Эти частоты относятся к плоскостным деформационным колебаниям связи С—Н. Интегральная интенсивность перечисленных выше полос поглощения измерялась как в растворе $\text{СН}_2\text{Сl}_2$, так и в твердом растворе. На графике показана концентрационная зависимость относительной интенсивности поглощения J_{1015}/J_{1007} этих полос. Из графика видно, что для раствора смеси в $\text{СН}_2\text{Сl}_2$ относительная интенсивность изменяется плавно с концентрацией, как и следовало ожидать. В случае же смешанного кристалла при малой концентрации нафталина ход кривой подобен ходу интенсивности в растворе $\text{СН}_2\text{Сl}_2$. При концентрации β -нафтола $< 70\%$ ход зависимости интенсивности близок к линейному для кристалла.

По данным работы [4], в интервале концентраций 65—80% β -нафтола в нафталине параметры кристаллической решетки твердого раствора претерпевают резкий скачок, а ниже 65% и выше 80% меняются плавно. В интервале концентраций 65—80% сосуществуют две фазы, соответствующие полной растворимости нафталина в β -нафтоле и β -нафтола в нафталине. Возможно, что это приводит к резкому изменению характера зависимости интенсивности в этой области концентраций.



Изменение относительной интенсивности J_1/J_2 полос поглощения нафталина 1007 см^{-1} (J_2) и β -нафтола 1015 см^{-1} (J_1) в зависимости от концентрации смешиваемых компонентов. 1 — раствор в $\text{СН}_2\text{Сl}_2$; 2 — твердый раствор.

Таким образом, отсутствие полос поглощения в спектрах смешанных кристаллов, не являющихся полосами исходных компонентов, неизменность их положения указывают на наличие суперпозиции частот смешиваемых компонентов (в соответствии с работами [1—3]), молекулы которых представляют собой довольно жесткие образования в решетке. Межмолекулярные же взаимодействия оказывают определенное влияние на интенсивность ряда полос поглощения компонентов твердого раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Вукс. Acta Phys. Chim. URSS, 6, 11, 327 (1937).
2. А. В. Коршунов. Канд. дисс. Ленинград, 1951.
3. Е. К. Тустановская. Канд. дисс. Красноярск, 1971.
4. Р. М. Robinson, H. J. Rossel, H. G. Scott, C. Legge. Molecular Cryst. and Lig. Cryst., 11, 105 (1970).
5. F. Baumgarth, N.-Ba.-Chanh, R. Gay, J. Lascombe, N. Le Calve. J. Chim. Phys. et Phys.-chim. Biol., 66, 862 (1969).
6. Г. В. Перегудов. Оптика и спектроскопия, 11, 735 (1961).
7. J. Loisel, C. r. Acad. Sci., 265, 116 (1968).
8. R. D. Singh., R. S. Singh. Ind. Journ. Pure. Appl. Phys, 8, 348 (1970).

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ СМЕШАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ НАФТАЛИН — β -НАФТОЛ

В. П. Федоров, В. В. Кинд, И. Г. Бородин

Изучение электронных спектров поглощения смешанных молекулярных кристаллов позволяет получить информацию об их энергетической структуре. Для случая изотопических смесей (нафталин—дейтеронафталины, например) имеется достаточно полное теоретическое исследование этого вопроса, подтвержденное экспериментально [1, 2].

Бинарные смеси, компонентами которых являлись бы отличные друг от друга соединения, только недавно привлекли внимание исследователей. Наиболее полно изучены электронные спектры поглощения бинарной смеси *p*-дихлор- и *p*-дибромбензолов, представляющей собой твердые растворы замещения в широком интервале концентраций [3]. Авторы этой работы проанализировали спектры твердых растворов при различных концентрациях и дали оценочную характеристику размеров экситонных зон, экситон-фононного взаимодействия и влияния неупорядочения на параметры полос поглощения.

В настоящей работе произведен анализ электронных спектров поглощения смешанных кристаллов нафталин — β -нафтол в широком интервале концентраций при температуре 77°K. Выращивание смешанных кристаллов производилось в тонкостенных кварцевых кюветах заданной толщины по хорошо известной методике [4]. Ис-

ходные компоненты смеси предварительно очищались химически и методом зонной плавки (до 300 зон). Состав смеси задавался путем точного взвешивания на аналитических весах необходимого количества компонентов (в мольных долях). Спектры получены на спектрографе ИСП-28 с использованием ксеноновой лампы ДКСШ-1000 В в качестве источника непрерывного излучения. В качестве поляризационных приспособлений использовались призмы Волластона и Арренса, в которых канадский бальзам заменялся глицерином. Методом фотографического фотометрирования были получены необходимые параметры начальных полос поглощения смешанных кристаллов.

Согласно рентгеноструктурным данным и диаграммам состояний [5, 6], кристаллические смеси нафталин — β -нафтол образуют твердые растворы замещения в широком интервале концентраций. В работе [5] показано, что при температуре 298°K в нафталине растворяется 57% (мольных) β -нафтола, а в β -нафтоле — 16,5% нафталина. В остальной же области концентраций сосуществуют две указанные выше фазы с полной растворимостью. Кристаллооптические исследования показали, что действительно в этой области концентраций довольно трудно получить совершенные монокристаллические участки, которые с течением времени расслаиваются.

Как и в случае *p*-дигалоидбензолов [3], электронные спектры поглощения системы нафталин — β -нафтол во всем интервале изменений концентраций компонентов представляют собой наложение двух систем полос с измененными интенсивностями. Полосы поглощения растворов значительно уширены. Последнее обстоятельство не позволяет дать исчерпывающего анализа наблюдаемых изменений их параметров. В дальнейшем подробно рассмотрим концентрационную зависимость положения и ширины чистоэлектронного перехода нафталина и β -нафтола. Известно [7], что в нафталине чистоэлектронный переход имеет частоту 31580 см⁻¹ (B_1) при 290°K и 31623 см⁻¹ при 77°K. Ширина полосы 31623 см⁻¹ при 77°K равна 44 см⁻¹. Авторам работы [7] не удалось обнаружить *a*-компоненты чистоэлектронного перехода при 77°K, частота которой при 20°K равна 31475 см⁻¹. Нами эта частота также не обнаружена. В кристалле β -нафтола при 20°K чистоэлектронный переход имеет частоту 30327 см⁻¹ [8]. Полосы β -нафтола очень широкие при 77°K. Поэтому положение компонентов давидовского дублета можно оценить приближенно. Интенсивности же как полос нафталина, так и β -нафтола в двух поляризациях значительно отличаются. Ограничимся обсуждением наблюдаемых сдвигов и уширения длинноволновых полос поглощения нафталина и β -нафтола в зависимости от изменения концентрации смешиваемых компонентов.

Полоса 0—0-перехода нафталина в естественном свете при температуре 77°K имеет частоту 31629 см⁻¹, в поляризованном — 31611 и 31638 см⁻¹. Последние две полосы соответствуют полосам B_1 и B_1^a в обозначениях авторов работы [7]. Концентрационный сдвиг перечисленных полос в пределах точности измерения практически одинаков и близок к линейному.

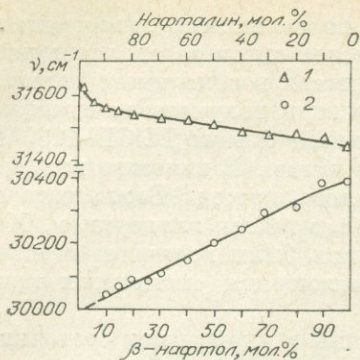


Рис. 1. Концентрационная зависимость положения полос поглощения нафталина 31629 см^{-1} (1) и β -нафтола 30390 см^{-1} (2).

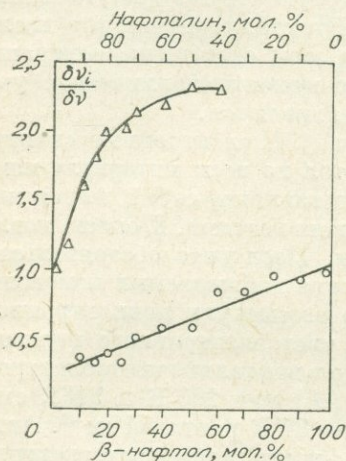


Рис. 2. Концентрационная зависимость относительного уширения полос поглощения нафталина 31629 см^{-1} (1) и β -нафтола 30390 см^{-1} (2).

β -нафтола положение и ширина полосы изменяются с концентрацией в одном направлении. На рис. 2 представлена зависимость ширины полос поглощения нафталина и β -нафтола от концентрации компонентов смеси.

Известно, что в кристалле β -нафтола молекулы связаны между собой посредством водородной связи, и полоса 0—0-перехода в чистом кристалле очень широкая. Если учесть тот факт, что кристалл β -нафтола ориентационно неупорядоченный, можно понять наблюдаемое уменьшение ширины полос с увеличением концентрации нафталина. Уширение же полосы нафталина с увеличением концентрации

На рис. 1 показано изменение положения полосы поглощения 31629 см^{-1} в зависимости от концентрации. Для 0—0-перехода β -нафтола в естественном свете частота равна 30390 см^{-1} , а для a - и b -компонентов спектра — 30346 и 30290 см^{-1} соответственно. На рис. 1 также показана концентрационная зависимость положения полосы 30390 см^{-1} , близкая к линейной. Таково же поведение и компонентов дублета поляризованных полос β -нафтола. Изменение наблюдаемого давидовского расщепления с концентрацией не носит регулярного характера. Возможно, что это обусловлено неточностью определения положения 0—0-переходов в двух компонентах спектра (полосы поглощения очень уширены).

Наблюдаемый концентрационный ход положения полос поглощения нафталина и β -нафтола не противоречит результатам теории для изотопических растворов [1, 2]. Наряду с этим было проанализировано наблюдаемое относительное уширение указанных выше полос поглощения смешанных кристаллов с концентрацией. Полоса поглощения, принадлежащая β -нафтолу, с увеличением концентрации нафталина сужается. В то же время полоса поглощения нафталина с увеличением концентрации β -нафтола уширяется. В последнем случае концентрационный ход положения 0—0-полосы нафталина и ее уширения противоположен, в то время как для

β -нафтала может определяться взаимодействием молекул нафталина со всевозможными комбинациями соседей при данной концентрации компонентов [3]. Этот факт различного изменения ширины полос нафталина и β -нафтала требует дальнейшего более тщательного экспериментального изучения, так как выделение чистоэлектронного перехода на фоне широких полос поглощения довольно произвольно. Для окончательного решения вопроса о концентрационном уширении полос необходимо выделить уширение, обусловленное экситон-фонным взаимодействием, которое также меняется с изменением состава смешанного кристалла.

Таким образом, изучение электронных спектров бинарных смесей с отличающимися физическими свойствами компонентов позволяет получить дополнительную информацию (по сравнению с изотопическими смесями) о неупорядоченных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Броуде, Э. И. Рашба. ФТТ, 3, 1941 (1961).
2. В. Л. Броуде, С. М. Кочубей. ФТТ, 6, 354 (1964).
3. Г. В. Климушева, Р. В. Яремко, А. Н. Король. Оптика и спектроскопия, 32, 937 (1972).
4. В. Л. Броуде, Г. В. Климушева, А. Л. Либерман, М. И. Оноприенко, А. Ф. Прихотько, А. И. Шатенштейн. Спектры поглощения молекулярных кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1965.
5. P. M. Robinson, H. J. Rossel, H. G. Seott, C. Legge. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 11, 105 (1970).
6. F. Baumgarth, N.-Ba-Chanh, R. Gay, J. Lascombe, N. Le Calve. J. Chim. Phys. et Phys.-chim. Biol., 66, 862 (1969).
7. А. Ф. Прихотько, М. С. Соскин. Оптика и спектроскопия, 13, 522 (1962).
8. О. П. Харитонова. Спектроскопия твердого тела. Сб. IV, 940 (1969).

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ 2, 4, 6-ТРИГАЛОИДФЕНОЛОВ

*В. Е. Волков, П. Г. Шкуряев, А. И. Рубайло,
А. В. Коршунов*

Изучению спектров комбинационного рассеяния света решеточных колебаний смешанных кристаллов между молекулами, в которых специфические взаимодействия отсутствуют, посвящен ряд работ [1—4]. На основе этих исследований установлено, что в данном случае частоты линий плавно смещаются с изменением процентного состава компонентов. Ширины линий имеют максимальное значение при соотношении компонентов 1 : 1. Гораздо слабее изучены спектры комбинационного рассеяния решеточных колебаний кристаллов, в которых между молекулами возникают специфические взаимодействия (в частности, водородная связь). В изученных нами [5] ранее

смешанных кристаллах изоморфных между собой 2, 4-дихлор-6-бромфенола и 2, 6-дибром-4-хлорфенола, где между молекулами компонентов осуществляется межмолекулярная Н-связь О—Н...О, наблюдается аналогичное поведение частот. Но ширины линий при соотношении компонентов 1 : 1 благодаря наличию специфического взаимодействия имеют минимальное значение по сравнению с кристаллами без специфических взаимодействий.

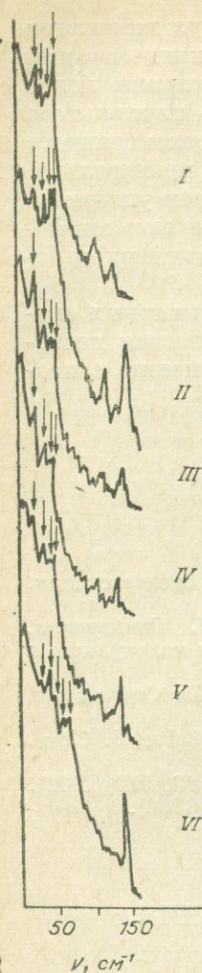
Представляло интерес расширить эти исследования на другие системы. При определенных условиях такие смешанные кристаллы являются молекулярными комплексами с соотношением компонентов, как правило, 1 : 1 или 1 : 2.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования спектров комбинационного рассеяния решеточных колебаний смешанных кристаллов 2, 4,6 -трихлорфенола и 2, 6-дихлор-4-бромфенола с молярным соотношением компонентов 65 : 35; 50 : 50; 35 : 65 и 25 : 75%.

2, 4, 6-трихлорфенол в области температур от точки плавления до комнатной не имеет фазовых переходов. В ИК-спектре этого соединения в твердом состоянии наблюдается узкая полоса с максимумом у 3510 см^{-1} , принадлежащая валентному колебанию группы ОН, связанной внутримолекулярной водородной связью О—Н...О.

Микрофотограммы спектров комбинационного рассеяния смешанных кристаллов 2, 4, 6-трихлорфенол — 2,6-дихлор, 4-бромфенол с соотношением компонентов (в мол. %).

I — 100 : 0; II — 65 : 35; III — 50 : 50; IV — 35 : 65; V — 25 : 75; VI — 0 : 100.



2, 6-дихлор-4-бромфенол обладает энантиотропным полиморфным превращением с точкой перехода около 337°К . Причем, как показали температурные исследования ИК-спектров этого вещества в области валентного колебания ОН-группы, переход от высокотемпературной модификации к низкотемпературной происходит с изменением типа Н-связи внутримолекулярной О—Н...О (в ОН 3510 см^{-1} узкая) на межмолекулярную О—Н...О. Последняя проявляется в ИК-спектре поликристаллического образца в виде широкой полосы с максимумом у 3400 см^{-1} .

Исследования ИК-спектров смешанных кристаллов показали, что в области валентных колебаний ОН-группы также наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом у 3400 см^{-1} , положение и интенсивность которой практически не меняются с изменением соотношения компонентов. Она принадлежит валентному колебанию

Частоты линий в спектрах комбинационного рассеяния решеточных колебаний смешанных кристаллов 2, 4, 6-тригаллоидфенолов

Состав, мол. %		Частоты, см ⁻¹				
2, 4, 6-три- хлорфенол	2, 6-дихлор- 4-бромфенол	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
100	0	29,3	38,7	49,8	57,6	
5	35	25,5	38,6	48,7	55,4	
50	50	25,0	38,3	48,5	54,7	
35	65	22,5	38,3	48,6	54,2	
25	75	22,0	37,9	48,5	55,1	
0	100	30,8	41,2	47,8	62,6	72,6

ОН-группы, связанной водородной связью O—H . . . O, а отсутствие смещения ее с изменением состава компонентов указывает на неизменность прочности Н-связи.

Выращивание монокристаллов и регистрация спектров проводилось по методике, описанной в работе [6]. Частоты спектров решеточных колебаний чистых компонентов и смешанных кристаллов различного состава помещены в таблицу. Микрофотограммы спектров чистых компонентов и некоторых смешанных кристаллов представлены на рисунке. Для 2, 6-дихлор-4-бромфенола снят спектр только высокотемпературной модификации.

Согласно работе [6], кристаллы 2, 4, 6-трихлор- и 2, 6-дихлор-4-бромфенолов неизоморфны. Спектры решеточных колебаний их различаются между собой. В то же время спектры смешанных кристаллов изученных составов весьма сходны по числу линий их интенсивности и отличаются от спектров чистых компонентов. Из спектроскопического определения изоморфизма [7] такое сходство спектров решеточных колебаний указывает на подобие структур смешанных кристаллов. Их изоморфизм подтверждается и тем фактом, что из всех указанных смесей вырастают достаточно качественные монокристаллы. Возможно, что они изоморфны низкотемпературной модификации 2, 6-дихлор-4-бромфенола.

В спектрах комбинационного рассеяния света решеточных колебаний смешанных кристаллов наблюдается по четыре весьма интенсивных линии. Поведение их с изменением состава различно. Наиболее чувствительной к изменению состава оказалась самая низкочастотная линия в спектрах ν_1 . Некоторое незначительное смещение испытывает и линия с частотой ν_4 . Что касается частот ν_2 и ν_3 , то они практически не смещаются с изменением состава. Следует заметить, что подобный случай — чувствительность к изменению состава только некоторых линий — наблюдается нами впервые.

Произвести отнесение линий малых частот к определенным колебаниям молекул в кристаллах затруднительно. Тем не менее значительная чувствительность частоты ν_1 к изменению состава дает основание предположить, что она связана с вращательным качанием не отдельной молекулы, а с колебанием более сложного образования

(ассоциата) как целого, а низкочастотное смещение данной линии с увеличением содержания 2, 6-дихлор-4-бромфенола можно объяснить за счет увеличения его массы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Коршунов, В. А. Селькин. ЖЭТФ, 23, 576 (1952).
2. А. В. Коршунов, В. А. Селькин. Научный бюллетень ЛГУ, № 31, 19 (1952).
3. А. В. Коршунов. ДАН СССР, 36, 695 (1952).
4. Н. Н. Порфильева. ЖЭТФ, 27, 439 (1954).
5. В. Е. Волков, В. Ф. Шабанов, А. В. Коршунов. Изв. вузов, 4, 134 (1971).
6. В. Ф. Шабанов. Канд. дисс. Красноярск, 1970.
7. В. Е. Волков. Канд. дисс. Красноярск, 1965.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС В СПЕКТРЕ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ

*И. Я. Землянухина, Л. М. Свердлов,
А. Г. Финкель*

Интенсивности колебательных инфракрасных полос молекул в газовой фазе являются одним из источников сведений об электрооптических свойствах отдельных структурных элементов молекул. В данной работе выполнен расчет электрооптических параметров этилового спирта на основе экспериментальных данных по абсолютным интенсивностям инфракрасных полос. Абсолютные интенсивности полос в инфракрасном спектре газообразного этилового спирта измерены экстраполяционным методом Вильсона — Уэлса. Общие формулы для производных дипольного момента по нормальным координатам выведены в первом приближении валентно-оптической теории [1]. Естественные колебательные координаты этилового спирта и выбранные направления векторов связей приведены на рисунке.

В результате решения обратной электрооптической задачи была получена система электрооптических параметров (всего 26 параметров), вычисление которых для этилового спирта производилось путем подбора по методу последовательных приближений (см. таблицу). В качестве нулевого приближения электрооптические параметры для части молекулы этилового спирта $C-CH_3$ были взяты из пропана (C_3H_8), а для части CH_2-OH — из метанола (CH_3OH). Причем восемь электрооптических параметров, характеризующих полярные свойства однотипных элементов, были перенесены без изменения из метанола и пропана. Для определения 18 оставшихся электроопти-

ческих параметров были использованы экспериментальные данные по абсолютным интенсивностям 21-й инфракрасной полосы и два компонента дипольного момента молекулы этилового спирта вдоль главных осей: $P_{\parallel} = 0,2D$ и $P_{\perp} = 1,58D$ [2].

Анализ полученной системы электрооптических параметров приводит к следующим выводам.

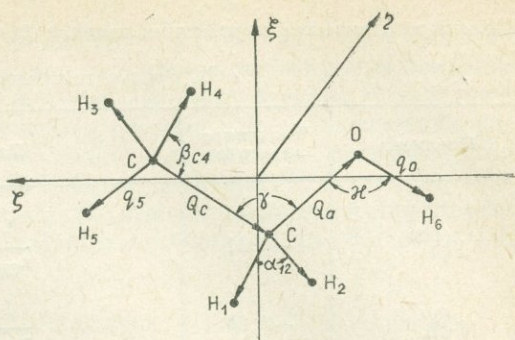
1. Для дипольных моментов O—H-связи и C—H-связи для группы CH_2 можно использовать соответствующие значения из метанола, а для связи C—H группы CH_3 — из пропана.

2. Дипольный момент связи C—O в этиловом спирте ($\mu_{\text{CO}}^{(a)} = 0,91D$) меньше, чем в метаноле ($\mu_{\text{CO}}^{(a)} = 1,12D$) на 18,75%. Это связано с тем, что к атому углерода присоединены различные структурные группы (в метаноле O— CH_3 , в этиловом спирте O— CH_2 — CH_3).

3. Дипольный момент связи C—C в этиловом спирте отличен от нуля, хотя и мал по величине ($-0,1D$). Это объясняется тем, что к концам связи C—C в этиловом спирте присоединены различные функциональные группы: с одной стороны связи C—H метильная группа, с другой стороны связи C—H метиленовая группа и связь C—O.

Поэтому электронная плотность на двух атомах углерода, образующих эту связь, различна. Наличие асимметрии в распределении электронной плотности и наличие полярных свойств этой связи подтверждаются тем, что параметр $\partial\mu_{\text{CC}}^c/\partial Q_c$ — производная дипольного момента связи C—C по изменению ее длины — отличен от нуля, причем имеет довольно заметную величину ($1,9D/\text{Å}$), что находит отражение в сравнительно высокой интенсивности инфракрасной полосы, соответствующей валентному колебанию C—C-связи ($7,9 \cdot 10^{-8}$ абс. ед).

4. Параметр $\partial\mu_{\text{CO}}^{(a)}/\partial Q_a$ (производная дипольного момента связи C—O по изменению ее длины) изменяется незначительно по сравнению с соответствующим параметром в метаноле, приблизительно на 4,5% (в метаноле $3,8D/\text{Å}$), в то время как параметр $\partial\mu_{\text{OH}}^{(0)}/\partial q_0$ (производная дипольного момента связи O—H по изменению ее длины) изменяется (уменьшается) более заметно (18,4%) по сравнению с соответствующим параметром в метаноле ($0,76D/\text{Å}$). Это находит свое отражение в довольно заметном уменьшении интенсивности в этиловом спирте полосы 3678 см^{-1} валентного колебания O—H-связи по сравнению с метанолом.



Естественные колебательные координаты этилового спирта и выбранные направления векторов связей.

Электрoоптические параметры этанола (значения дипольных моментов даны в D, другие параметры — в $\frac{D}{\text{Å}}$)

Параметр	Численное значение	Параметр	Численное значение
$\mu_{\text{CH}}^{(1,2)}$	-0,31	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial \alpha_{12}}$	0,03
$\mu_{\text{CH}}^{(3,4,5)}$	-0,28	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial \beta_{a1}}$	0,26
$\mu_{\text{CC}}^{(c)}$	-0,1	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial \beta_{a2}}$	0,14
$\mu_{\text{CO}}^{(a)}$	0,91	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial \beta_{c1}} - \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial \beta_{c2}} \right)$	-0,01
$\mu_{\text{OH}}^{(o)}$	-1,48	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial \chi_{\text{OH}}}$	-0,28
$\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial q_1}$	0,92	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \alpha_{45}} - \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \alpha_{35}} \right)$	0,1
$\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(1)}}{\partial q_2}$	0,07	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \beta_{c3}} - \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \beta_{c4}} \right)$	-0,14
$\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial q_3}$	0,83	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \left(\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \alpha_{34}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \alpha_{45}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \beta_{c3}} - \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial \beta_{c4}} \right)$	-0,16
$\frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(3)}}{\partial q_4}$	0,13	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CC}}^{(c)}}{\partial \beta_{c3}}$	0,27
$\frac{\partial \mu_{\text{CC}}^{(c)}}{\partial Q_c}$	1,9	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CC}}^{(c)}}{\partial \gamma}$	0,07
$\frac{\partial \mu_{\text{CO}}^{(a)}}{\partial Q_a}$	3,98	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CO}}^{(a)}}{\partial \gamma}$	0,6
$\frac{\partial \mu_{\text{OH}}^{(o)}}{\partial q_o}$	0,68	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CO}}^{(a)}}{\partial \kappa}$	1,65
$\frac{\partial \mu_{\text{CO}}^{(a)}}{\partial Q_c}$	-0,7	$\frac{1}{r_{\text{CH}}} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CH}}^{(o)}}{\partial \kappa}$	0,3

Значительная величина параметров $\mu_{CO}^{(a)}$ и $\partial\mu_{CO}^{(a)}/\partial Q_a$ указывает на высокую полярность С—О-связи, что проявляется в очень большой интенсивности инфракрасной полосы, соответствующей валентному колебанию С—О связи. Полученная система электрооптических параметров этилового спирта объясняет особенности распределения интенсивностей в инфракрасном спектре поглощения. На основе этой системы были предвычислены абсолютные интенсивности инфракрасных полос в спектре дейтерированного этилового спирта (CH_3CH_2OD).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
2. Л. М. Иманов, Ч. О. Каджар, Г. А. Абдулаев, А. А. Аббасов. Материалы всесоюзной конференции «Электрические свойства молекул». Тезисы докладов. Харьков, 1971.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МЕТИЛГАЛОИДОБОРАЗИНОВ

Л. Я. Рихтер, Л. М. Свердлов

Экспериментальные исследования колебательных спектров метилгалоидоборазинов проводились неоднократно. При этом помимо неопределенности в отнесении двух сильнейших полос в ИК-спектрах метилгалоидоборазинов (аналогично N-триметилборазину) вызывает трудности установление частот валентных колебаний связей В-галоид и N—С. Не установлена также природа сильной группы полос в области 700 см^{-1} .

Ввиду этого очевидна необходимость теоретического исследования колебательных спектров В-тригалоид-N-триметилборазинов с целью установления надежного отнесения, выявления характеристических частот, а также определения особенностей силового поля этих соединений.

Нами рассчитаны колебательные спектры соединений типа $(BX-NCH_3)_3$, где X=Br, Cl, F. Молекулы метилгалоидоборазинов относятся к группе симметрии C_{3h} . 57 нормальных колебаний, 19 из которых являются дважды вырожденными, распределяются по типам симметрии следующим образом:

$$\Gamma = 12A' + 12E' + 7A'' + 7E''.$$

При расчете крутильные колебания метильных групп не рассматривались.

В качестве первоначальной системы силовых постоянных, необходимых для расчета, использовано силовое поле N-триметилбо-

Интерпретация колебательных спектров В-трихлор-N-триметилборазинов (типы симметрии A' и E'')

№ колебания	Тип симметрии	Форма колебаний	(B ¹¹ Cl—NCH ₃) ₃		(B ¹¹ Cl—NCD ₃) ₃	(B ¹⁰ Cl—NCH ₃) ₃	(B ¹⁰ Cl—NCD ₃) ₃
			ν выч. см ⁻¹	ν эксп СКР	ν см ⁻¹ выч.		
1	A'	ν (C—H)	2948		2200	2948	2200
31	E''	ν (C—H)	2946	2945	2200	2946	2200
2	A'	ν +(C—H)	2858		2074	2858	2074
3	A'	α^- (HCH)	1478		1058	1474	1059
32	E''	α (HCH)	1469	1450	1063	1469	1063
4	A'	α +(HCH)	1410	1394	1084	1409	1084
5	A'	Q(B—N)	1287		1282	1311	1311
6	A'	Q(B—Cl)	1243	1240	1242	1272	1272
7	A'	Q(N—C)	1197	1180	1199	1206	1206
8	A'	β^- (NCH)	1131		951	1144	958
33	E''	β (NCH)	1061	1026	826	1061	826
9	A'	Q(B—N)	531		487	527	486
				506			
34	E''	ρ (B—Cl)	491		489	513	510
10	A'	γ (BNC)	447	441	411	453	416
11	A'	γ (BNB)	343	345	343	344	344
35	E''	ρ (N—C)	200	230	194	200	194
12	A'	γ (NCl)	170	176	156	170	156
36	E''	κ (B—N)	98		92	98	91

разина, рассчитанное нами ранее [1]. Для силовых постоянных связей В—Х использованы соответствующие величины из соединений типа ВХ₃, рассчитанные в работе [2]. На основе расчета интерпретированы имеющиеся экспериментальные данные по симметричным метилгаллоидоборазинам. За неимением места в качестве примера приводится интерпретация колебательных спектров только для (BCl—NMe₃)₃ (табл. 1,2).

При расчете различных метилгаллоидоборазинов использовалось одно и то же силовое поле, перенесенное из N-триметилборазина. При изменении типа галлоида, связанного с бором, менялась лишь силовая постоянная связи В—Х. В результате расчета установлено, что частоты валентных колебаний связи В—Х возрастают при переходе от брома к хлору и фтору и лежат в ИК-спектре в области ~600—700 см⁻¹. Частоты полностью симметричных колебаний этих связей в СКР лежат значительно выше, в области ~1200—1500 см⁻¹. Несмотря на то, что валентная силовая постоянная связи N—C одинакова для всех рассмотренных метилгаллоидоборазинов, частота валентных колебаний связи N—C также возрастает при переходе от брома к хлору и фтору. При рассмотрении нормированных коэф-

Интерпретация колебательных спектров В-трихлор-*N*-триметилабсрагинса (типы симметрии E' и A'')

№ колебаний	Тип симметрии	Форма колебаний	$(B^{11}Cl-NCH_3)_3$			$(B^{11}Cl-NCD_3)_3$		$(B^{10}Cl-NCH_3)_3$		$(B^{10}Cl-NCH_3)_3$	
			$\nu_{\text{выч}}', \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} \text{ ИРС}$	$\nu_{\text{эксп}} \text{ СКР}$	$\nu_{\text{выч}}', \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} \text{ ИРС}$	$\nu_{\text{выч}}', \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} \text{ ИРС}$	$\nu_{\text{выч}}', \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{эксп}} \text{ ИРС}$
13	A''	$q(C-H)$	2947	2948		2201	2235	2947	2920	2201	2235
19	E'	$q-(C-H)$	2946	2948	2945	2200	2235	2946	2955	2200	2235
20	E'	$q+(C-H)$	2858	2860		2074	2095	2858	2850	2074	2095
21	E'	$\alpha^-(HCH)$	1469			1062	1469	1469	1466	1062	
14	A''	$\alpha(HCH)$	1468	1452	1450			1468	1466	1061	1446
22	E'	$Q(B-N)$	1445			1061	1412	1478	1472	1472	
24	E'	$\alpha+(HCH)$	1396	1452	1450	1430		1407	1406	1140	
23	E'	$Q(B-N)$	1278	1392	1394	1134	1265	1306	1298	1308	1287
25	E'	$\beta^-(NCH)$	1101	1285		1277		1101	1091	873	
15	A''	$\beta(NCH)$	1092	1087		873	880	1092		864	
26	E'	$Q(N-C)$	982	1087		864	942	999	987	927	950
27	E'	$Q(B-Cl)$	688	975		916	660	694	682	680	674
16	A''	$\rho(B-Cl)$	648	677	662	673	654	664	675	662	658
28	E'	$\gamma(BNB)$	330	667		640		320	322	312	
29	E'	$\gamma(BNC)$	262			323		260		260	
17	A''	$\rho(N-C)$	172		249	262		173		159	
30	E'	$\gamma(NBCl)$	143			158		143		142	
18	A''	$\kappa(B-N)$	78			143		78		75	
						74					

фициентов формы это обстоятельство объясняется сильным участием координаты $Q(B-X)$ в валентном колебании связи $N-C$, которое в свою очередь вносит значительный вклад в колебание кольцевой связи $B-N$.

На основе анализа форм колебаний и распределения потенциальной энергии по координатам установлено, что как и в N -триметилборазинах, более высокочастотная из двух сильнейших полос типа E' в ИКС носит преимущественно характер валентного колебания связи $B-N$. Полоса же, имеющая более низкую частоту, относится к симметричному деформационному колебанию метилгалоидоборазинов, в то время как частота валентных колебаний связи $B-N$ повышается при переходе от брома к хлору и фтору.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Рихтер, Л. М. Свердлов. ЖФХ, 45, 1579 (1971).
2. Е. И. Креденер, Л. М. Свердлов. Изв. вузов, 9, 76 (1969).

РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ КОЛЬЦЕВЫХ СВЯЗЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА И ПИРИДИНА ПО МЕТОДУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ

В. И. Березин, М. Д. Элькин

При расчете и интерпретации колебательных спектров замещенных ароматических соединений основной является проблема оценки силовых постоянных и, в частности, учета влияния заместителя на силовое поле ароматического кольца. На примере метилзамещенных бензолов было показано [1—3], что силовое поле ароматического кольца остается неизменным при метилзамещении, а взаимодействие между кольцом и заместителем передается через связь $C-X$ (X — заместитель) и прилежащие к этой связи углы. Указанный метод был апробирован нами на простейших замещенных пиридина ($X = F, Cl, Br, I, CH_3, NH_2, NO_2$) и позволил успешно интерпретировать колебательные спектры этих соединений [4.]

Естественно, возникает необходимость в привлечении других теоретических методов для обоснования описанного выше метода учета влияния заместителя на силовое поле ароматического кольца. С этой целью в рамках теории Коулсона и Лонге — Хиггинса [5] нами выполнен расчет по методу молекулярных орбит валентных силовых постоянных и их взаимодействий бензола, монозамещенных бензолов ($X = F, Cl, Br, CH_3, NH_2$), пиридина, монозамещенных пи-

ридинов (α -, β -, γ -F, Cl, Br, CH_3 , NH_2), шести диметилзамещенных пиридинов; 2, 6-F₂-пиридина, пентафтор- и пентахлорпиридинов.

Проведено сравнение вычисленных силовых постоянных со спектроскопическими.

Выбор параметров. Как следует из расчетных формул [5], для вычисления силовых постоянных кольцевых связей бензола и пиридина необходимо знать следующие величины: силовые постоянные одинарных и двойных связей C-C и C-N ; длины одинарных и двойных связей C-C и C-N , значения энергий орбиталей ϵ_j и орбитальные коэффициенты C_{sj} .

Значения силовых постоянных одинарных и двойных связей C-C и C-N , а также соответствующие длины этих связей были выбраны с учетом типа валентной связи [6—7]: $l(\text{C}-\text{C})=1,48 \text{ \AA}$; $l(\text{C}-\text{N})=1,42 \text{ \AA}$; $K(\text{C}-\text{C})=7,7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, $K(\text{C}-\text{N})=8,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$; $l(\text{C}=\text{C})=1,338 \text{ \AA}$; $l(\text{C}=\text{N})=1,30 \text{ \AA}$; $K(\text{C}=\text{C})=14,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$; $K(\text{C}=\text{N})=16,0 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Наибольшую трудность при расчете силовых постоянных вызывает выбор параметров в методе МО. Мы ограничились рассмотрением простого метода Хюккеля, в рамках которого для молекулы бензола необходимо знание только значения резонансного интеграла β , а для молекулы пиридина еще и коэффициентов h_N , h'_C и K_N [8], учитывающих наличие в пиридиновом кольце гетероатома N. В случае замещенных бензолов и пиридинов заместитель X рассматривался как гетероатом, и его учет был аналогичен учету гетероатома в кольце (h_X , h'_C и K_X) [8].

Результаты расчета. Энергии орбиталей ϵ_j , орбитальные коэффициенты C_{sj} и силовые постоянные рассчитывались по следующей схеме.

1. Отыскание значения резонансного интеграла β для молекулы бензола по спектроскопическим силовым постоянным [2].

2. Оценка коэффициентов h_N , h'_C и K_N для молекулы пиридина с использованием найденного для бензола значения резонансного интеграла β и спектроскопических силовых постоянных пиридина.

3. Расчет энергий орбиталей ϵ_j , орбитальных коэффициентов C_{sj} и силовых постоянных замещенных бензолов и пиридинов с использованием параметров на заместитель из [8].

Непосредственное сравнение вычисленных по методу МО силовых постоянных со спектроскопическими допустимо только в координатах симметрии. В целях наглядности мы рассмотрели задачу о нормальных колебаниях в координатах группы симметрии C_{2v} для всех молекул. Из всего набора спектроскопических силовых постоянных в координатах симметрии только три силовые постоянные $K_{Q_1Q_1}^{B_1}$, $K_{Q_2Q_2}^{B_1}$ и $K_{Q_3Q_3}^{B_1}$ типа симметрии B_1 могут быть сопоставлены с вычисленными силовыми постоянными, что обусловлено характером исключения зависимых координат симметрии, принятым в [2].

Спектроскопические и вычисленные силовые постоянные (10^6 см^{-2}) в координатах типа симметрии B_1 кольцевых связей и их взаимодействий бензола, пиридина и их простейших замещенных

Вещество	Силовые постоянные		
	$K_{Q_1 Q_1}^{B_1}$	$K_{Q_3 Q_3}^{B_1}$	$B_{Q_1 Q_3}^{B_1}$
<i>Монозамещенные бензола</i>			
Спектроскопические	10,195	10,195	-1,005
Бензол вычисленный	9,695	9,695	-0,959
F	9,675	9,672	-0,945
Cl	9,682	9,684	-0,947
Br	9,682	9,684	-0,952
NH ₂	9,612	9,629	-0,902
CH ₃	9,655	9,656	-0,930
<i>Монозамещенные пиридина</i>			
Спектроскопические	10,144	10,044	-1,156
Пиридин вычисленный	10,957	9,500	-1,116
α -F	10,899	9,454	-1,106
α -Cl	10,929	9,476	-1,113
α -Br	10,931	9,482	-1,123
α -NH ₂	10,818	9,385	-1,060
α -CH ₃	10,864	9,423	-1,090
β -F	10,928	9,480	-1,116
β -Cl	10,936	9,494	-1,116
β -Br	10,942	9,495	-1,116
β -NH ₂	10,868	9,467	-1,081
β -CH ₃	10,904	9,478	-1,105
γ -F	10,961	9,501	-1,059
γ -Cl	10,962	9,499	-1,085
γ -Br	10,963	9,500	-1,093
γ -NH ₂	10,905	9,495	-0,956
γ -CH ₃	10,943	9,500	-1,016
<i>Дизамещенные пиридина</i>			
2,3-(CH ₃) ₂	10,834	9,414	-1,053
2,4-(CH ₃) ₂	10,823	9,450	-1,053
2,5-(CH ₃) ₂	10,823	9,398	-1,116
2,6-(CH ₃) ₂	10,786	9,343	-1,057
2,6-F ₂	10,851	9,405	-1,091
3,4-(CH ₃) ₂	10,919	9,499	0,994
3,5-(CH ₃) ₂	10,860	9,467	-1,096
<i>Пентазамещенные пиридина</i>			
F ₅	10,824	9,444	-1,045
Cl ₅	10,919	9,490	-1,070

Указанные спектроскопические силовые постоянные бензола [2] и пиридина приведены в таблице.

Расчет по предложенной схеме показал значение резонансного интеграла в бензоле, равное $\beta = 1,34 \cdot 10^{-12}$ эрг. Как видно из таблицы, относительное отклонение расчетных значений силовых постоянных от спектроскопических в бензоле не превышает 5%. В пиридине при $K_N = 0,7$; $h_N = 0,20$; $h'_C = 0$ достигнуто согласие вычисленных и спектроскопических силовых постоянных в пределах 8%. Заметим, что параметры h_N и h'_C мало влияют на результаты расчета. При расчете силовых постоянных замещенных бензолов и пиридинов были использованы указанные параметры в бензоле (β) и пиридине (K_N, h_N, h'_C), а также параметры на заместитель K_X, h_X, h'_C) из [8]. Вычисленные силовые постоянные приведены в таблице.

Сопоставление вычисленных и спектроскопических силовых постоянных позволяет сделать следующие выводы.

1. Спектроскопическая параметризация в рамках метода Хюккеля позволяет вычислять силовые постоянные ароматического кольца в удовлетворительном согласии со спектроскопическими силовыми постоянными,

2. Независимо от типа, числа и взаимного положения заместителя в ароматическом кольце вычисленные силовые постоянные мало отличаются от соответствующих спектроскопических постоянных. Имеющиеся расхождения в силовых постоянных приводят к изменению частот колебаний в пределах $10-15 \text{ см}^{-1}$. Это служит подтверждением того, что силовое поле ароматического кольца не претерпевает существенных изменений при замещении, а силовое влияние заместителей передается через связь C—X и прилежащие к этой связи ближайшие структурные элементы.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ковнер, Г. В. Перегудов. Оптика и спектроскопия, 5, 134 (1958).
2. М. А. Ковнер, А. М. Богомолов. Оптика и спектроскопия, 4, 301 (1958).
3. А. М. Богомолов. Канд. дисс. Саратов, 1963.
4. В. И. Березин, М. Д. Элькин. Изв. вузов. Физика, 10, 154 (1972).
5. С. А. Coulson, Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., A193, 457 (1948).
6. Е. М. Попов, Г. А. Коган. Успехи химии, 37, 256 (1968).
7. Е. М. Попов, В. Н. Желтова, Г. А. Коган. ТЭХ, 6, 14 (1970).
8. Э. Стрейтвизер. Теория молекулярных орбит. М., «Мир», 1965.

ТЕОРИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА И ПИРИДИНА

В. И. Березин, М. Д. Элькин

Одной из важнейших проблем теории колебаний многоатомных молекул является проблема характеристичности колебаний, позволяющая выделить в ряду молекул родственной электронной струк-

туры определенного класса соединений общие закономерности в поведении частот и форм колебаний, смещений атомов при колебаниях, а также интенсивностей в колебательных спектрах.

Объектом исследования в данной работе были простейшие замещенные пиридина: α -, β -, γ -метил-, amino-, нитро- и галоидо- (F, Cl, Br, I) пиридины, диметилпиридины, 2, 6-дифторпиридин. Для сравнения были рассмотрены также amino- и нитрозамещенные бензолы. Предварительный этап в решении проблемы характеристичности состоял в расчете частот, форм колебаний, смещений атомов при колебаниях, распределения потенциальной энергии в каждом нормальном колебании для всех указанных молекул. Результаты расчета, а также полная интерпретация спектров приведены в работах [1—4].

При анализе нормальных колебаний на характеристичность мы воспользовались критериями характеристичности колебаний по частоте, форме [5] и смещениям атомов [6]. Кроме того, были привлечены экспериментальные данные по характеристичности полос поглощения в инфракрасных спектрах монозамещенных пиридинов [7—9] и результаты теоретического расчета интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния пиколинов [10], 2,5- и 2,6-лутидинов.

Как и в случае замещенных бензолов [6,11], колебания замещенных пиридинов подразделялись на следующие классы.

I. Колебания, вполне характеристические по частоте, форме и смещениям атомов для группы координат кольца при данном типе замещения.

II. Колебания, характеристические по частоте для группы координат кольца при данном типе замещения.

III. Нехарактеристические колебания.

Согласно этой классификации, групповые колебания заместителей, а также валентные колебания связей C — N пиридинового остова относятся, как правило, к I классу. Указанные колебания из рассмотрения исключены.

Проведенная классификация кольцевых колебаний представлена в табл. 1, 2 и соответствует различным типам замещения, определяемым положением заместителей относительно атома азота в кольце.

Анализ полученных результатов и их сравнение с данными по характеристичности соответствующих замещенных бензолов [6, 11—15] позволяет сделать следующие выводы.

1. Наборы колебаний, вполне характеристических по частоте в монозамещенных пиридинах, совпадают между собой. При изменении типа замещения имеет место только их взаимная перестановка. Исключение составляет колебание 11 для β -монозамещенных пиридинов.

2. Распределение колебаний по классам в основном зависит от типа замещения и не зависит от типа заместителя, что позволяет

Интервалы частот (см⁻¹) для характеристических колебаний ароматического остова монозамещенных пиридинов (X=F, Cl, Br, J, CH₃, NH₂, NO₂)

Номер колебания	Тип симметрии	α-замещение	Номер колебания	Тип симметрии	β-замещение	Номер колебания	Тип симметрии	γ-замещение
8в	A'	1565—1580	8а	A'	1573—1605	8а	A ₁	1563—1603
18а	A'	1044—1060	19а	A'	1467—1480	19а	A ₁	1467—1495
17а	A''	967—981	18в	A'	1087—1106	9а	A ₁	1209—1219
5	A''	934—940	18а	A'	1035—1047	18а	A ₁	1052—1068
10а	A''	855—888	17а	A''	978—984	12	A ₁	987—1002
4	A''	724—735	5	A''	913—942	17а	A ₁	972—992
6в	A'	615—634	10а	A''	897—915	10а	A ₂	872—892
16а	A''	403—412	4	A''	699—710	5	B ₂	850—872
			6в	A'	614—636	4	B ₂	720—738
			16а	A''	398—410	6в	B ₁	662—680
						16а	A ₂	384—390

Колебания, характеристические по частоте, форме и сдвигам атомов

Колебания, характеристические по частоте

8а	A'	1573—1598	8в	A'	1559—1584	8в	B ₁	1543—1575
19а	A'	1452—1491	19в	A'	1415—1440	19в	B ₁	1399—1435
19в	A'	1417—1445	14	A'	1372—1385	14	B ₁	1308—1365
14	A'	1339—1376	3	A'	1225—1262	3	B ₁	1209—1220
3	A'	1260—1303	9а	A'	1183—1194	18в	B ₁	1076—1114
9а	A'	1140—1153	12	A'	100—1025	10в	B ₂	799—816
18в	A'	1079—1099	10в	A''	797—819	11	B ₂	482—491
12	A'	992—998						
10в	A''	764—805						
11	A''	457—480						

Нехарактеристические колебания

13	A'	1106—1233	13	A'	1094—1227	13	A ₁	1094—1220
1	A'	701—828	1	A'	705—810	1	A ₁	659—825
6а	A'	315—562	6а	A'	319—548	6а	A ₁	317—536
15	A'	265—359	11	A''	451—499	15	B ₁	256—341
16в	A''	178—230	15	A'	246—385	16в	B ₂	182—211
			16в	A''	182—244			

Частоты (см^{-1}) для характеристических колебаний ароматического остова дизамещенных пиридинов

Тип сим- метрии	2, 3-луги- дин	Тип сим- метрии	2, 4-луги- дин	Тип сим- метрии	2, 5-луги- дин	Тип сим- метрии	2, 6-луги- дин	2, 6-пири- дин	Тип сим- метрии	3, 4-луги- дин	Тип сим- метрии	3, 5-луги- дин
<i>Колебания, характеристические по частоте, форме и смещениям атомов</i>												
A'	1584	A'	1607	A'	1601	A ₁	1593	1614	A'	1594	B ₁	1602
A'	1575	A'	1565	A'	1490	B ₁	1579	1592	A'	1560	A ₁	1581
A'	1123	A'	1344	A'	1138	B ₁	1340	1340	A'	1493	B ₁	1358
A''	947	A'	1166	A'	1031	B ₁	1153	1145	A'	1349	B ₁	1164
A''	927	A'	999	A''	964	A ₁	1094	1074	A''	985	A ₁	1139
A''	787	A''	954	A''	920	A ₁	996	998	A''	918	A ₂	944
		A''	912	A''	815	A ₂	969	941	A''	821	B ₂	929
				A'	647	B ₂	905	924			B ₂	710

Колебания, характеристические по частоте

A'	1465	A'	1479	A'	1567	B ₁	1470	1456	A'	1405	A ₁	1478
A'	1432	A'	1397	A'	1450	A ₁	1411	1446	A'	1305	B ₁	1426
A'	1369	A'	1294	A'	1320	B ₁	1279	1240	A'	1176	A ₁	1270
A'	1276	A'	1236	A'	1294	A ₁	1264	1284	A'	1066	B ₁	1232
A'	1070	A'	1112	A'	1245	B ₂	772	796	A'	839	A ₁	1032
A'	853	A''	815	A''	695	B ₂	728	720	A'	751	B ₂	857
A'	731	A''	727	A''	485	B ₂	417	462	A''	726	A ₂	498
A''	728	A''	534	A''	409				A'	604	B ₂	438
A'	590	A''	434						A''	506		
A''	510								A''	422		
A''	439											

Нехарактеристические колебания

A'	1240	A'	879	A'	1216	B ₁	894	941	A'	1237	B ₁	944
A'	1180	A'	754	A'	844	A ₁	720	736	A'	1194	A ₁	719
A'	523	A'	560	A'	727	A ₁	556	546	A'	524	A ₁	538
A'	413	A'	520	A'	479	B ₁	539	546	A'	409	B ₁	532
A'	268	A'	408	A'	392	A ₂	486	569	A'	258	B ₁	397
A''	268	A'	282	A''	319	B ₁	430	501	A''	258	A ₁	274
A''	167	A''	225	A'	290	A ₁	290	346	A''	160	A ₂	233
		A''	195	A''	147	A ₂	218	219			B ₂	205
						B ₂	201	247				

решать проблему характеристичности при рассмотрении любого соединения, относящегося к данному типу замещения.

3. Если колебание является вполне характеристическим по частоте, форме и смещениям атомов, то оно локализовано на атомах ароматического кольца, удаленных от заместителя; при этом атомы

заместителя принимают незначительное участие в данном колебании. Нехарактеристические же колебания локализируются как на атомах заместителя, так и на атомах ароматического остова, близких к заместителю.

4. Понижение симметрии ароматического кольца при переходе от бензола к пиридину приводит к повышенной делокализации колебаний пиридинового остова. Это непосредственно сказывается в различии наборов вполне характеристических колебаний соответствующих замещенных бензолов и пиридинов. При переходе от монозамещенных бензолов к монозамещенным пиридинам число таких колебаний уменьшается.

5. Сравнение данных по интенсивностям линий показывает, что, как правило, интенсивность какого-либо колебания в спектре комбинационного рассеяния сохраняется в ряду пиридин — монозамещенные пиридины, если при замещении мало изменяется частота соответствующего колебания в пиридине.

В заключение авторы благодарят М. Л. Каца и Н. К. Сидорова за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

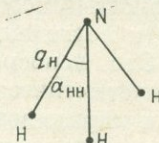
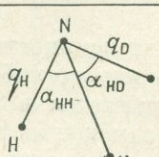
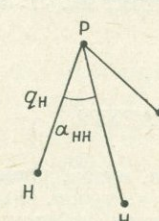
1. В. И. Березин, М. Д. Элькин. Изв. вузов. Физика, 2, 114 (1972).
2. В. И. Березин, М. Д. Элькин. Изв. вузов. Физика, 3, 160 (1972).
3. В. И. Березин, М. Д. Элькин. Оптика и спектроскопия, 32, 1030 (1972).
4. В. И. Березин, М. Д. Элькин. Изв. вузов. Физика, 10, 154 (1972).
5. Л. С. Майнц. Теория и расчет колебаний молекул. М., Изд-во АН СССР, 1960.
6. А. М. Богомолов. Оптика и спектроскопия, 9, 311 (1960).
7. A. R. Katritzky, J. N. Gardner. J. chem. Soc., 2198 (1958).
8. A. R. Katritzky, A. R. Hands. J. chem. Soc., 2202 (1958).
9. A. R. Katritzky, A. R. Hauds, R. A. Jones. J. chem. Soc., 3165 (1958).
10. В. И. Березин, М. Д. Элькин. Изв. вузов. Физика, 12, 128 (1971).
11. А. М. Богомолов. Канд. дисс. Саратов. 1963.
12. М. А. Ковнер, А. М. Богомолов. Оптика и спектроскопия, 1, 364 (1956).
13. А. М. Богомолов. Оптика и спектроскопия, 12, 180 (1962).
14. А. М. Богомолов. Оптика и спектроскопия, 13, 159 (1962).
15. А. М. Богомолов. Оптика и спектроскопия, 10, 322 (1961).

КОЛЕБАНИЯ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ИНВЕРСИИ ПИРАМИДАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Г. М. Чпалаян, В. П. Роцупкин

Пирамидальные молекулы типа NH_3 обладают двумя минимумами потенциальной энергии, что приводит к инверсионному расщеплению колебательных уровней. Это свидетельствует о том, что система имеет квазистационарные колебательные состояния, соот-

Таблица 1

Молекула	Симметрия	Обозначения колебательных координат	Геометрические параметры	Силловые постоянные *, 10^6 см^{-2}
NH_3 (ND_3)	C_{3v}		$r(\text{NH}) = 1,01 \text{ \AA}$ $\angle \text{HNH} = 108^\circ$	$u(q_i q_i) = 10,72$ $u(\alpha_i \alpha_i) = 0,81$ $u(q_i q_j) = 0,05$
NH_2D	C_s		$Q_0 = 0,361 \text{ \AA}$ по [4]	$u(\alpha_i \alpha_j) = 0,40$ $u(\tilde{q}_i \alpha_i) = -0,07$ $u(q_i \alpha_j) = 0$
PH_3	C_{3v}		$r(\text{PH}) = 1,42 \text{ \AA}$ $\angle \text{HPH} = 93^\circ 30'$ $Q_0 = 0,62 \text{ \AA}$ по [5]	$u(q_i q_i) = 5,505$ $u(\alpha_i \alpha_i) = 0,924$ $u(q_i q_j) = -0,167$ $u(\alpha_i \alpha_j) = -0,049$ $u(q_i \alpha_i) = -0,07$ $u(q_i \alpha_j) = 0$

* Для аммиака предварительные значения силловых постоянных были взяты из работы [4] и исправлены с помощью частных производных от частот по силловым постоянным с учетом экспериментальных значений частот для NH_3 , NH_2D и ND_3 . Для фосфина предварительные значения силловых постоянных были взяты из [6].

ветствующие сразу этим двум минимумам, и атомы водорода с равной вероятностью могут находиться по обе стороны от плоскости, проходящей через атом азота перпендикулярно к высоте пирамиды. Такую картину распределения вероятностей можно приближенно трактовать как результат превращения двух конфигураций друг в друга с большой скоростью, причем каждой конфигурации соответствует один минимум потенциальной энергии.

Маянц [1] и Слэтер [2], исходя из теории «переходного состояния» [3], предложили формулы для вычисления констант скоростей подобных внутримолекулярных перегруппировок из колебательных спектров. Формула Маянца имеет вид

$$\chi = \frac{1}{2\pi} \frac{\sigma_Q}{\sigma_Q} \exp\left(-\frac{Q_0^2}{2\sigma_Q^2}\right), \quad (1)$$

где Q_0 — критическое значение координаты пути перехода

$$\sigma_Q^2 = \hbar \sum_i \omega_i^2 \frac{\partial \omega_i}{\partial u} \text{cth} \frac{\hbar \omega_i}{2kT}; \quad \sigma_Q^2 = \hbar \sum_i \frac{\partial \omega_i}{\partial u} \text{cth} \frac{\hbar \omega_i}{2kT},$$

Таблица 2

Молекулы	$\omega_i, \text{ см}^{-1}$ (эксп.)	$\omega_i, \text{ см}^{-1}$ (расчет)	Форма колебаний в координатах симметрии				Q	$\frac{d\omega_i}{du}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$\chi, \text{ с}^{-1}$ (расчет)	$\chi, \text{ с}^{-1}$ (эксп. [7,8])
			q_{H}	q_{D}	α_{HH}	α_{HD}					
NH ₃	3336	3326	1		0,27		0,357 q_{H}	0,0057	0,0068	2,75 · 10 ⁹	4 · 10 ¹⁰
	950	954	-0,075		1			0,2046			
		3420	1		-0,046		-0,897 α_{HH}				
	1630	1632	-0,034		1						
NH ₂ D		3359	1	0,098	-0,011	0,023		0,0050	0,0064	1,30 · 10 ⁹	2,05 · 10 ¹⁰
		2495	0,041	1	0,101	-0,043	0,252 q_{D}	0,0026			
		1608	-0,020	0,022	1	-0,437	+0,504 q_{H}	0,0030			
	886	887	-0,071	-0,074	0,902	1	-0,593 α_{HH}	0,1896			
		3419	1		0,078		-1,186 α_{HD}	0,0009			
	1392	0,031		1			0,0018				
ND ₃	2420	2396	1		-0,035			0,0065	0,0043	0,65 · 10 ⁸	2,67 · 10 ⁹
	748	738	-0,074		1			0,1582			
	2556	2547	1		-0,175						
	1191	1205	-0,027		1						
PH ₃	2306	2307	1		0,027			0,0155	0,0067	0,24 · 10 ²	Нет данных
	976	977	-0,065		1		0,479 q_{H}	0,1797			
	1115	1095	1		0,006						
	2428	2425	-0,028		1		-0,894 α_{HH}				

(ω_i — частоты нормальных колебаний молекул, u — силовая постоянная, отвечающая колебательной координате пути перехода).

Практическое использование формулы (1) пока ограничивалось расчетом констант скоростей *цис-транс*-перехода относительно связи C=C и инверсии в NH_3 [1].

В настоящей работе рассчитаны константы скоростей инверсии χ в молекулах NH_3 , NH_2D , ND_3 и PH_3 с целью выяснения влияния на величину этих констант изотопного замещения и геометрических параметров (высоты пирамиды).

За координату пути инверсного перехода принято изменение высоты пирамиды при колебаниях Q , выраженное через изменение химических связей и валентных углов; критическое значение Q равно высоте пирамиды в равновесном состоянии Q_0 . Расчет проведен для $T=300^\circ\text{K}$. В табл. 1 приведены геометрические и силовые параметры молекул, использованные при расчете, а в табл. 2 — результаты расчета и сравнение их с экспериментом. Экспериментальные значения χ оценены по данным о расщеплении колебательных уровней энергии [7,8].

Из табл. 2 видно, что константы скорости инверсии, вычисленные по формуле (1), удовлетворительно согласуются с экспериментальными оценками для NH_3 , NH_2D и ND_3 . При этом расчет хорошо отражает наблюдаемое относительное уменьшение χ при переходе от NH_3 к NH_2D , но дает более сильное (по сравнению с экспериментом) относительное уменьшение χ в случае ND_3 . Очевидно, формула (1), полученная на основе гармонического приближения [1], дает тем лучшие результаты, чем амплитуда колебаний координаты пути перехода σ_Q ближе к ее критическому значению Q_c (для NH_3 $\frac{Q_0}{\sigma_Q} = 4,35$; для NH_2D $\frac{Q_0}{\sigma_Q} = 4,5$ и для ND_3 $\frac{Q_0}{\sigma_Q} = 5,5$). В связи с этим больших расхождений между результатами расчета и эксперимента следует ожидать у PH_3 ($\frac{Q_0}{\sigma_Q} = 7,6$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Маянц. ЖФХ, 38, 623 (1964).
2. N. B. Slater. Theory of Unimolecular Reactions. N. Y., 1959.
3. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948.
4. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, 1949.
5. Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
6. Venkateswarlu, Sandaram. Proc. Phys. Soc., A69, № 2, 180 (1956).
7. J. D. Swalen, J. A. Ibers. J. Chem. Phys., 36, 1914 (1962).
8. R. J. Damburg, R. Kh. Propin. Chem. Phys. Letters, 14, 82 (1972).

СВЯЗЬ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ
СО СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ
МАКРОМОЛЕКУЛ
И ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Т. К. Гончаров, Г. М. Чплахян, В. П. Роцупкин

При рассмотрении влияния колебаний на среднеквадратичные размеры макромолекул ранее ограничивались отдельным учетом крутильных [1] и деформационных [2] колебаний полимерных цепей. В настоящей работе сделана попытка установить связь между всем колебательным спектром макромолекулы и ее среднеквадратичным размером $\langle r^2 \rangle$. Для случая, когда макромолекула (или ее участок) представляет собой одномерный кристалл с жестко фиксированными конформациями, получено

$$\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle_0 + \hbar \sum_i \frac{\partial \omega_i}{\partial u} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_i}{2kT}, \quad (1)$$

где $\langle r^2 \rangle_0$ — среднеквадратичный размер макромолекулы или ее участка, равного, например, периоду идентичности вдоль оси C или толщине ламели, в равновесной конфигурации; ω_i — частота i -го нормального колебания; u — силовая постоянная, соответствующая колебательной координате, совпадающей с осью макромолекулы (осью C).

Из (1) следует, что вклад различных колебаний в $\langle r^2 \rangle$ зависит как от величины производной $\frac{\partial \omega_i}{\partial u}$, так и от температуры и, в зависимости от знака производной, может быть положительным и отрицательным. Выражение (1) может быть использовано при анализе температурных коэффициентов параметров кристаллических ячеек и размеров полимерных кристаллов. При определенной температуре изменение $\langle r^2 \rangle$ вследствие колебаний может достичь критической величины и стать причиной конформационного перехода в полимерной цепи и фазового перехода второго рода в кристалле.

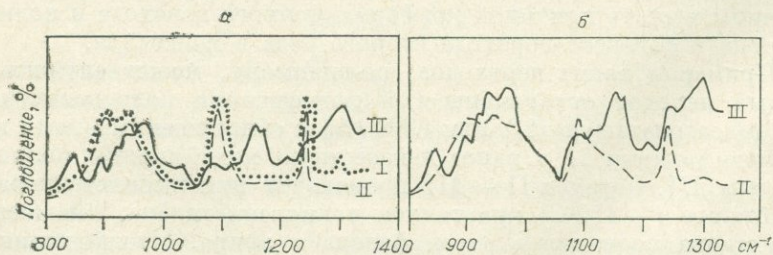
Примером таких переходов, по-видимому, может служить известный переход орторомбической модификации полиоксиметилена (I) в гексагональную (II) при 60°C [3] и обнаруженный нами переход модификации II в ранее неизвестную модификацию полиоксиметилена III. Переход II \rightarrow III происходит при высокотемпературном отжиге ($\sim 150^\circ\text{C}$) кристаллов полиоксиметилена, высаженных из раствора полимера в смеси фенола и эфира. Модификация III имеет, как и II, гексагональный тип кристаллической решетки, но резко отличную конформацию полимерной цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$. Это видно из таблицы, в которой сравниваются спектры трех модификаций полиоксиметилена в области частот скелетных колебаний цепи $(\text{CH}_2\text{O})_n$, чувствительных к изменению углов внутреннего вращения

Модификация	Частоты колебаний, см^{-1}	Примечание
I	895, 937, 1092, 1110, 1120, 1220, 1237, 1287, 1290	По [3]
II	897, 936, 1095, 1238, 1290	По [3]
III	850, 890, 920, 935, 970, 1035, 1085, 1155, 1170, 1240, 1300	Наши данные

[4]. По-видимому, переходы $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$ сопровождаются последовательным увеличением r^2 , так как плотность полиоксиметилена понижается в этом ряду, а под действием давления при комнатной температуре происходит обратный переход $\text{III} \rightarrow \text{II}$.

Обнаруженная нами модификация полиоксиметилена III в некоторых случаях образуется непосредственно в ходе полимеризации формальдегида ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) и его циклического тримера триоксана. Так, образование модификации III отмечено нами при радиационной полимеризации кристаллического формальдегида при низких температурах. Спектр полиоксиметилена, образующегося в этом случае, приведен на рисунке (см. рисунок, а), где для сравнения даны также спектры известных модификаций этого полимера I и II. Факт образования модификации III в этих условиях указывает на то, что кристаллическая решетка мономерного формальдегида обладает топохимическим соответствием по отношению к конформационной и кристаллической структуре цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$ этой модификации.

После радиационной полимеризации кристаллического триоксана можно выделить два типа кристаллов полиоксиметилена. Рентгенограммы обоих типов кристаллов одинаковы и указывают на гексагональную структуру решетки полимера. Однако спектры (см. рисунок, б) и, следовательно, конформации цепей различны. Из сравнения рисунков а и б видно, что при полимеризации кристал-



ИК-спектры полиоксиметилена (образцы исследовали в виде суспензии в вазелиновом масле).

а — полиоксиметилена, полученный радиационной полимеризацией кристаллического формальдегида при различных модификациях, б — спектры модификаций II и III полиоксиметилена, образующихся при радиационной полимеризации кристаллического триоксана.

лического триоксана образуются две модификации полиоксиметилена — II и III. Такой конформационный дуализм, видимо, обусловлен ростом цепей $(\text{CH}_2\text{O})_n$ вдоль двух различных осей кристаллов триоксана, причем взаимное расположение молекул мономера в направлении одной из этих осей благоприятствует образованию полимерной модификации II, а в направлении другой — модификации III.

Две модификации полиоксиметилена — II и III — образуются также при полимеризации триоксана в растворе бензола на катализаторе SnCl_4 . Это, видимо, обусловлено тем, что часть макромолекул полиоксиметилена кристаллизуется после того, как закончили рост (они образуют модификацию II), а часть — непосредственно в процессе роста. В последнем случае активные центры находятся на поверхности кристаллов полимера и вследствие сопряженности актов полимеризации и роста оказывают значительное влияние на конформации макромолекул, фиксируемые при кристаллизации, приводя к образованию модификации III.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 9, 1094 (1939).
2. Н. А. Попов. ЖСХ, 7, 910 (1966).
3. V. Zamboni, G. Zerbi. J. Polymer. Sci., C7, 153 (1964).
4. В. П. Рощупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров. Высокомолекулярные соединения, А14, 477 (1972).

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР БЕНЗОФЕНОНА И ЕГО ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЯХ

*М. А. Ковнер, Л. М. Бабков,
Г. А. Пучковская, Н. П. Харченко*

Бензофенон — один из представителей класса ароматических кетонов — привлекает в настоящее время внимание исследователей своими интересными свойствами: значительным пьезоэлектрическим эффектом [1], 100% конверсией с возбужденного синглетного уровня в триплетное состояние, высокой химической активностью в водородсодержащих растворителях [2, 3], эффективной передачей энергии возбуждения [2]. Большинство этих эффектов обусловлено особенностями электронной структуры молекулы бензофенона.

В этой связи представляет интерес изучение колебаний молекулы в основном и возбужденном электронном состояниях. Главными источниками информации о колебаниях молекулы в основном элек-

тронном состоянии являются инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния.

В литературе к настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по спектрам КР [4, 5] и ИК-спектрам бензофенона [6—8]. Несмотря на это, полной интерпретации колебательных спектров не проведено. Частичная же интерпретация некоторых полос наблюдаемых спектров, даваемая одними авторами [6], в отдельных случаях находится в противоречии с данными других авторов [7, 8]. До сих пор в литературе отсутствовали данные об ИК-спектрах кристаллического бензофенона при низкой температуре. Таким образом, полную интерпретацию колебательных спектров бензофенона можно дать, основываясь на дополнительных экспериментальных исследованиях и решении задачи о нормальных колебаниях.

В настоящей работе проведено исследование ИК-спектров бензофенона в различных условиях и в более широком интервале, проведен расчет частот и форм нормальных колебаний молекулы в основном электронном состоянии и дана интерпретация наблюдаемого спектра. ИК-спектры разбавленных растворов бензофенона в CCl_4 (300°K), расплава (330°K) и поликристалла (300; 100; 20°K) в области 400—4000 см^{-1} снимались на спектрографе IR — 10W. В области 33—400 см^{-1} был измерен спектр суспензии бензофенона в вазелиновом масле на спектрографе Fis-3 (300 и 100°K). Бензофенон очищался путем тройной перекристаллизации из ацетона и зонной плавкой.

По сравнению с работами Пураника и др. [6], Рао и др. [7] полученный ИК-спектр бензофенона содержит гораздо большее число полос поглощения (48). Сдвиг максимумов для большинства полос в растворе CCl_4 не превышает ± 2 —5 см^{-1} по сравнению со спектром расплава. Фазовый переход расплав — кристалл приводит к снижению пиковой интенсивности, уменьшению полуширины и незначительному сдвигу большинства максимумов полос поглощения. Для ряда полос ($\tilde{\nu}=696, 808, 1000, 3060 \text{ см}^{-1}$) в кристалле наблюдается расщепление ($\Delta\tilde{\nu} \sim 10 \text{ см}^{-1}$). Понижение температуры до 20°K приводит к дальнейшему сужению полос. Частотное положение большинства из них практически не меняется по сравнению с положением при комнатной температуре ($\Delta\tilde{\nu} = \pm 3$ —5 см^{-1}).

При решении задачи о нормальных колебаниях молекулы большое значение имеет выбор ее геометрических параметров. Экспериментальному исследованию молекулярной и кристаллической структуры бензофенона посвящен ряд работ [9—12], из которых следует вывод о неплоском строении молекулы, что связано с пространственными затруднениями в размещении двух атомов водорода, принадлежащих разным фенильным кольцам и находящихся в непосредственной близости друг от друга. Отталкивание их приводит к повороту бензольных колец. Симметрия молекулы при этом понижается до C_2 . В расчетах нами использованы данные Флишена [12] о координатах ядер и постоянных кристаллической решетки, определенные рентгенографическим методом.

Интерпретация колебательных спектров бензофенона

СКР [5] $\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	ИКС		Расчет $\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	Интерпретация	
	Расплав T=330°K $\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)	Кристалл T=15°K $\tilde{\nu}$ (см ⁻¹)		тип сим- метрии	форма колебания
1	2	3	4	5	6
49		60	64	A	$\gamma(\text{C}-\text{C}-\text{C}), \gamma(\text{C}\cdots\text{C}-\text{C}), \kappa$;
102		100	104	B	$\rho(\text{CO}), \kappa, \gamma(\text{C}\cdots\text{C}-\text{C})$;
117		135	160	A	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}-\text{C})$;
148		142	164	B	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}-\text{C})$;
178		—	120	A	$R(\text{C}-\text{C}), \kappa, \rho(\text{CH})$;
215		—	220	B	$R(\text{C}-\text{C}), \kappa, \rho(\text{CH})$;
285		285	238	A	κ
—		—	333	B	κ
375		375	346	A	κ
408	403 (ср.)	401 (ср.)	403	B	κ
			403	A	κ
427	437 (ср.)	436 (ср.)	416	B	$\kappa, \gamma(\text{C}-\text{C}-\text{C}), \rho(\text{CH})$;
—	488 (ср.)	—	467	A	$\gamma(\text{C}-\text{C}-\text{C}), \gamma(\text{C}\cdots\text{C}-\text{C})$;
—	—	—	534	B	$\rho(\text{CO}), \kappa$
560	575 (сл.)	575 (сл.)	625	A	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}), \beta(\text{C}\cdots\text{CH})$;
614	618 (ср.)	618 (ср.)	626	B	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C})$;
633	640 (с.)	638 (с.)	661	B	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C})$;
—	—	—	675	A	$\rho(\text{CH})$;
	696 (оч. с.)	696, 713 (с.)	696	B	$\rho(\text{CH})$;
720	717	721	714	A	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}), \beta(\text{C}\cdots\text{CH})$;
767	765 (с.)	768 (с.)	773	A	$\rho(\text{CH})$;
792	808 (ср.)	808 (ср.)	822	B	$\rho(\text{CH})$;
832		815 (ср.)	844	A	$\rho(\text{CH})$;
842	848 (ср.)	843 (ср.)	844	B	$\rho(\text{CH})$;
			913	A	$\rho(\text{CH})$;
900	918 (с.)	921 (с.)	914	B	$\rho(\text{CH})$;
—	940 (ср.)	948 (ср.)	930	B	$\rho(\text{CH}), \gamma(\text{C}-\text{C}-\text{C})$;
			971	A	$\rho(\text{CH})$;
976	971 (с.)	973, 986 (с.)	971	B	$\rho(\text{CH})$;
1000	1000 (ср.)	993, 998, 1005 (ср.)	1035	A	$\rho(\text{CH}); \kappa$
	—	—	1039	A	$Q(\text{C}\cdots\text{C}), \beta(\text{C}\cdots\text{CH}), \rho(\text{CH})$
1022			1039	B	$Q(\text{C}\cdots\text{C}), \beta(\text{C}\cdots\text{CH})$;
	1028 (ср.)	1029 (ср.)	1045	A	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}), Q(\text{C}\cdots\text{C}), \beta(\text{C}\cdots\text{CH})$;
			1046	B	$\gamma(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}), Q(\text{C}\cdots\text{C})$;
—	1073 (ср.)	1078 (ср.)	1068	B	$\rho(\text{CH}), \kappa, \rho(\text{C}\cdots\text{CH})$;
			1075	B	$\rho(\text{CH}), \beta(\text{C}\cdots\text{CH})$;
			1077	A	$\beta(\text{C}\cdots\text{CH})$;
1146	—	—	1161	A	$\beta(\text{C}\cdots\text{CH})$;

1	2	3	4	5	6
1157	1152 (с.)	1152 (с.)	1162	B	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	1179 (с.)	1177 (ср.)	1175	A	$\beta(C\text{---}CH)$,
1183	—	—	1175	B	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	—	1231 (ср.)	1190	A	$\beta(C\text{---}CH)$, $\gamma(C\text{---}C\text{---}C)$;
—	—	1253 (ср.)	1282	B	$\beta(C\text{---}CH)$;
1270	1280 (с.)	1280 (с.)	1283	A	$\beta(C\text{---}CH)$;
1313	1320 (оч. с.)	1325 (с.)	1336	B	$Q(C-C)$, $\gamma(C-C-C)$;
1445	—	—	1419	A	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	1452 (оч. с.)	1452 (оч. с.)	1421	B	$\beta(C\text{---}CH)$;
1490	1490 (ср.)	1494 (с.)	1511	A	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	—	—	1536	B	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	—	—	1570	A	$\beta(C\text{---}CH)$, $Q(C\text{---}C)$,
—	1582 (с.)	1580 (с.)	1577	B	$\gamma(C\text{---}C\text{---}C)$;
—	—	—	—	—	$\beta(C\text{---}CH)$, $Q(C\text{---}C)$,
1592	—	—	—	—	$\gamma(C\text{---}C\text{---}C)$;
—	1603 (с.)	1600 (ср.)	1627	A	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	1627 (ср.)	1633 (ср.)	1630	B	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	—	—	1635	A	$\beta(C\text{---}CH)$, $\gamma(C\text{---}C\text{---}C)$,
1650	—	—	1642	B	$Q(C\text{---}C)$
1660	1667 (оч. с.)	1657 (оч. с.)	1670	A	$\beta(C\text{---}CH)$;
—	—	—	—	—	$Q(C\text{---}O)$, $\gamma(C-C-C)$,
—	3003 (с.)	3007 (с.)	—	—	$Q(C-C)$
3040	3028 (ср.)	3034 (ср.)	—	—	—
3055	—	—	—	—	—
3056	—	—	—	—	—
3058	—	—	—	—	—
3060	3060 (сл.)	3060 (ср.)	—	—	—
3063	30 —	3072	—	—	—
—	3085 (ср.)	3092 (ср.)	—	—	—
—	3102 (ср.)	3097 (ср.)	—	—	—

q (CH)

Классификация 66 нормальных колебаний по симметрии такова:

$$G_{vibr} = 33A + 33B.$$

Плоские и неплоские колебания не разделяются. Расчет кинематических коэффициентов показывает, что хотя в отдельных случаях взаимодействие плоских и неплоских колебательных координат может быть значительным, в целом оно носит характер небольшого возмущения.

Силовое поле бензофенона в нулевом приближении получено с использованием силовых постоянных ацетона [13] и толуола [14]. Взаимодействием между фенильными кольцами мы пренебрегаем.

Возникшие трудности связаны с тем, что мы не располагаем силовыми постоянными, характеризующими взаимодействие плоских и неплоских координат (в расчете они полагались равными нулю). Кроме того, одинарная связь СС не лежит в плоскости кольца, как в толуоле, а поэтому характер ее взаимодействия с кольцом должен быть иным. Указанные трудности являются причиной возможных неточностей в расчете, которые, однако, не могут существенно повлиять на интерпретацию.

Решение вековых уравнений проводилось на ЭВМ по стандартной программе, любезно предоставленной нам Л. А. Грибовым.

В таблице приведены значения рассчитанных в нулевом приближении частот, которые сопоставлены с экспериментальными частотами полученного нами ИКС и СКР [5]. Согласие удовлетворительное.

Анализ форм колебаний показывает, что значительная часть колебаний (за исключением $q(\text{CH})$, некоторых $\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$ и κ , ρ) делокализована, что характерно для соединений, состоящих из ароматических циклов. В области частот $1000\text{--}1642\text{ см}^{-1}$ в большинстве случаев активно проявляются колебания $\beta(\text{CCH})$. Вследствие смешивания плоских и неплоских координат в области $1000\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ имеются некоторые полосы, в которые существенный вклад вносят неплоские колебания. Как и следовало ожидать, одной из самых интенсивных полос, наиболее чувствительной к изменению различных факторов (фазовый переход и т. д.), соответствует колебание карбонильной группы СО. Согласно расчету, в области некоторых частот, для которых в кристалле наблюдается расщепление ($\Delta\nu \sim 10\text{ см}^{-1}$), должно проявляться несколько колебаний. Поэтому структура, возникающая при кристаллизации, может быть связана с лучшим разрешением полос из-за уменьшения их полуширины. Не исключена также возможность расщепления полос из-за резонансного взаимодействия молекул, поскольку в кристаллической ячейке бензофенона имеется четыре трансляционно-неэквивалентных молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Чумаков, М. М. Сильверстрова, К. С. Александров. Кристаллография, 2, 707 (1957).
2. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. М., «Мир», 1967.
3. В. И. Мельник, Г. А. Пучковская, Н. П. Харченко, М. Т. Шпак. Оптика и спектроскопия, 31, 190 (1971).
4. A. Dadien, K. W. F. Kohlranch. Monatch., 53—58, 814 (1929).
5. M. S. Mathur, C. A. Frenzel, E. V. Bradley. Spectrosc. Acta, 20A, 451 (1970).
6. P. G. Puranik, E. V. Rao. Ind. J. Phys., 46, 121 (1968).
7. K. M. Rao, C. K. Narajanaswamy. Ind. J. Pure, Appl., 7, 243 (1969); 8, 100 (1970).
8. M. M. V. Wincke, A. Handi, D. Chanal, E. Decamps. Annal. Phys., 2, 123 (1967).
9. Г. А. Гольдер. ЖФХ, 26, 1259 (1952).
10. Е. В. Вул, Г. М. Лобанова. Кристаллография, 13, 984 (1968).
11. Г. М. Лобанова. Кристаллография, 12, 411 (1967).

12. E. B. Flishon, N. Sung, S. Harunkinsek. J. Phys. Chem., 72, 4311 (1968).
 13. Л. М. Свердлов. Ученые записки Саратовского ун-та, 40, 135 (1954).
 14. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.

РАСЧЕТЫ ПРОИЗВОДНЫХ ОТ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО МЕЖЪЯДЕРНЫМ РАССТОЯНИЯМ

М. А. Ковнер, А. Ю. Слепухин

Интенсивности основных тонов и обертонов в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния, как известно, определяются разложениями дипольных моментов μ и поляризуемостей α в ряды по нормальным координатам. В многоатомных молекулах нормальные координаты представляют собой линейные комбинации изменений длин связей и валентных углов. Поэтому для электрооптических задач актуальны расчеты производных от μ и α по длинам связей и по углам. Наряду с экспериментальным определением таких первых и вторых производных в последнее время получили развитие квантовохимические расчеты этих величин, которые применяются для решения задач лазерной спектроскопии и нелинейной оптики. Вычисление производных имеет значение также для решения проблемы влияния растворителей и агрегатного состояния на спектры и для определения параметров межмолекулярного взаимодействия по спектроскопическим данным.

Для расчета поляризуемостей и их первых производных по межъядерному расстоянию мы применили метод МОЛКАО.

Танг и Альбрехт [1] разработали новую теорию интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния, в которой при помощи теории возмущений для поляризуемости выведена формула

$$\alpha_{\mu\nu} = \frac{4(g|M_{\mu}M_{\nu}|g)^2}{Ne^4a_0}, \quad (1)$$

где M_{μ} , M_{ν} — операторы электронного дипольного момента

$$M_{\nu} = -\sum_i e_i v_i + (g|\sum_i e_i v_i|g); \quad (2)$$

i — номер электрона; $\mu, \nu = x, y, z$; $(g|$ — электронная волновая функция основного состояния; N — полное число электронов в молекуле; индекс «0» указывает на равновесное значение межъядерного расстояния.

Расчет по (1) выгодно отличается от обычной формулы теории возмущений тем, что не требует знания уровней и функций возбужденных состояний. Кроме того, с помощью этой формулы, как показано ниже, легко получить расчетную формулу для производных.

В приближении Хартри — Фока ($g|$ представляет собой детерминант, образованный из спин-орбиталей:

$$(g|_i = \psi_i \alpha_i.$$

Координатная часть ψ_i в приближении МОЛКАО разлагается по атомным орбиталям (АО):

$$\psi_i = \sum_n c_{ni} u_n.$$

АО были выбраны в виде функций слэтеровского типа.

Рассмотрим вывод формулы для $\alpha_{\parallel} = \alpha_{zz}$. Система координат выбиралась нами таким образом, что ось z совпадала с межъядерной осью молекулы. Подставляя (2) в (1) и расписывая матричные элементы операторов z_i^2 и $z_i z_j$ (используя при этом факт ортогональности спин-орбиталей, удовлетворяющих уравнениям Хартри — Фока) и проводя интегрирование по спинам для синглетного состояния, в приближении МОЛКАО получим

$$\alpha_{\parallel} = \frac{16}{N a_0} \{S p \rho W - S p [(\rho Z)^2]\}^2, \quad (3)$$

где $\rho = \tilde{C} C$ — матрица плотности; C — матрица орбитальных коэффициентов; N — число электронов в молекуле, Z и W — матрицы с элементами $\langle n|z|k \rangle$ и $\langle n|z^2|k \rangle$ соответственно. В качестве базисных АО n и k использовались $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -функции Слэтера.

Формула для α_{\perp} получается из (3) заменой Z и W на матрицы, составленные из матричных элементов операторов x и x^2 соответственно. Формулы для производных от поляризуемости по межъядерному расстоянию получались дифференцированием формулы (3) в предположении, что элементы входящих в нее матриц известны как функции R :

$$\alpha'_{\parallel} = \frac{8}{\sqrt{N a_0}} \alpha_{\parallel}^{1/2} \{S p (\rho' W + \rho W') - 2 S p [\rho Z (\rho' Z + \rho Z')]\}. \quad (4)$$

Входящие в (4) производные от интегралов на АО сравнительно легко вычисляются в явном виде. Для всех матричных элементов, входящих в формулы (3) и (4), были получены явные аналитические выражения через известные функции A_n и B_n . Для вычисления ρ' использовались волновые функции Рэнсила [2] и формула Россихина и Морозова [3]:

$$\frac{\partial C}{\partial R} = k C - C a, \quad (5)$$

где $k_{ij} = \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial R}, \psi_j \right\rangle$, $a = \mu S^{-1}$, $\mu_{ij} = \left\langle \frac{\partial u_i}{\partial R}, u_j \right\rangle$, S^{-1} — обратная матрица интегралов перекрывания.

Пренебрегая первым слагаемым в формуле (5), которое, как показывают оценки, дает малый вклад в производную от поляри-

Молекула	Наш расчет (Å^2)			α (Å^3)	Наш расчет (Å^2)			α' (Å^3)
	α_{\parallel}	α_{\perp}	α		α'_{\parallel}	α'_{\perp}	α'	
N ₂	2,55	0,81	1,39	1,77 [8]	6,89	0,59	2,69	1,75 [7]
LiH	1,79	2,17	2,04	3,78 [4]	5,05	0,32	1,90	—
VH	1,87	2,22	2,10	—	3,11	0,31	1,24	—
HF	0,55	0,80	0,72	0,5—1 [5]	1,40	0,13	0,55	—

зуюмости, можно сразу вычислить производную от матрицы плотности:

$$\rho' = -(\rho\alpha + \tilde{\alpha}\rho).$$

По этой методике определены компоненты поляризуемости и их первые производные молекул N₂, LiH, VH и HF. Как видно из таблицы, значения поляризуемостей этих молекул находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными и результатами других расчетов, за исключением молекулы LiH, для которой значение α получилось заниженным примерно в два раза по сравнению с наиболее точным расчетом [4]. В работе [5] было получено, что для LiH $\alpha_{\parallel} < \alpha_{\perp}$. Мы тоже получили этот результат как для этой молекулы, так и для остальных гидридов. Для молекулы HF экспериментальное значение α колеблется в довольно широких пределах ($0,5 \text{ Å}^3 - 1 \text{ Å}^3$) [5], но рассчитанное нами значение α для этой молекулы хорошо согласуется с результатами других расчетов [5,6].

По нашим данным, расчеты производных от поляризуемостей методом МОЛКАО еще не проводились, поэтому материал для сравнения весьма ограничен. Экспериментальное значение α' имеется только для молекулы N₂ [7]. Удовлетворительное совпадение вычисленного нами и опытного значения α' для N₂ позволяет надеяться, что предложенная методика применима и для расчета производных от поляризуемостей молекул. Результат может улучшиться, если использовать функции лучшие, чем функции Рэнсила, которые недостаточно точны: межъядерные расстояния, рассчитанные с ними, отличаются от равновесных на 0,05—0,1 ат. ед.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Tang, A. C. Albrecht. J. Chem. Phys., 49, 1144 (1968).
2. B. J. Ransil. Rev. Mod. Phys., 32, 245 (1960).
3. В. В. Россихин, В. П. Морозов. ТЭХ, 2, 528 (1966).
4. R. Stevens, W. Lipscomb. J. Chem. Phys., 40, 2238 (1964).
5. М. Н. Адамов, Н. П. Борисова, О. Кастаньо. ТЭХ, 5, 533 (1969).
6. H. J. Kolher, M. Karplus. J. Chem. Phys., 39, 2011 (1963).
7. W. F. Merfy et al. Appl. Spectrosc., 23, 211 (1969).
8. N. J. Bridge, A. D. Buckingham. Proc. Roy. Soc., 295A, 334 (1966).

СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА As=S-СВЯЗИ

*Р. Р. Шагидуллин, С. В. Изосимова,
И. Л. Ламанова*

Изучение строения и свойств МОС представляет как практический, так и теоретический интерес с точки зрения актуальных проблем, решаемых в настоящее время в области химии элементо-органических соединений: строение и свойства определенного класса соединений, влияние замещения группы атомов и ближайшего электронного окружения, электронные эффекты с участием атома мышьяка, природа связи и т. д.

В литературе имеются ограниченные сведения относительно частот валентного колебания As=S-группы [1—3]. Нами изучены ИК- и КР-спектры 11 сульфидов мышьяка: R_3AsS , где $R=CH_3$, C_2H_5 , C_6H_5 , $nCH_2C_6H_4$; $n - X$ $C_6H_4As(S) (C_2H_5)_2$, где $X=N(CH_3)_2$, OCH_3 , CH_3 , H , Br , NO_2 ; $o - CH_3OC_6H_4As(S) (C_6H_5)_2$. Частоты валентных колебаний $\nu_{As=S}$ этих соединений представлены в табл. 1.

На основе анализа ИК- и КР-спектров [4] и литературных данных [1—3], к колебанию $\nu_{As=S}$ отнесена сильная полоса в области $460-500 \text{ см}^{-1}$. Измерены интегральные интенсивности $\nu_{As=S}$ в ИК-спектрах перечисленных выше соединений по методу Йогансена [5].

Как видно из IX столбца табл. 1, величины интегральной интенсивности невелики по сравнению с величинами интегральной интенсивности подобных окисей арсина и лежат в пределах $0,4-0,7 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как в подобных окисях значения A лежат в пределах $1,4-1,6 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$ [6].

Одним из критериев при отождествлении $\nu_{As=S}$ служила способность As=S-группировки образовывать водородную связь. Изучение образования водородных связей As=S-группой представляет самостоятельный значительный интерес как с точки зрения расширения исследований в области H-связей, так и для выяснения природы As=S-группировки.

Известно, что фосфорильная и арсенильная группировки способны к образованию водородной связи с фенолом [7—12], причем прочность водородной связи зависит от окружения гетероатома. Нами были измерены $\Delta\nu$ OH-фенола для комплексов приведенных в табл. 2 соединений.

Энтальпия образования водородной связи определялась по расчетной формуле Йогансена [13] и равна $5,4-6 \text{ ккал/моль}$. Эта величина сравнима с ΔH для связи P=S с фенолом, но меньше, чем энтальпия образования водородной связи As=O с фенолом. Следовательно, As=S- и P=S-группировки образуют примерно одинаковые по прочности H-связи, но более слабые, чем H-связь As=O-группы с фенолом.

Значения частот ИК-полос в области 450—500 см⁻¹ для различных состояний веществ

Соединение	Кристаллич. порошок в вазелине	Растворы						Частоты СКР кристаллич. порошка	$\bar{\nu} \cdot 10^{-4}$ л·см ⁻² ·моль ⁻¹
		в ССl ₄	в бензоле	в диокса- не	в СН ₂ Cl ₂	в хлоро- форме	вещество Фенол		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
CH ₃) ₃ As=S	465 сл. пл	Н. р.		475	472			476 о. с	0,39
	<u>476</u> с		<u>487</u>	<u>486</u>	<u>482</u>	—	—		
(C ₂ H ₅) ₃ As=S	457 пл							455 о. сл	0,51
	<u>464</u> о. с	<u>481</u>	<u>482</u>	<u>482</u>	<u>478</u>	<u>477</u>	<u>468</u>	<u>462</u> о. с	
	460 сл							460 о. сл	
(C ₆ H ₅) ₃ As=S	469 ср								1,27
	477 ср	478	478	480	478			475 о. сл	
	491 пл						477		
	<u>498</u> о. с	<u>504</u>	<u>505</u>	<u>505</u>	<u>500</u>	<u>499</u>	<u>495</u>	<u>495</u> с	
(n-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ As=S	491								—
	494 <u>496</u>								
	500 о. с	<u>501</u>	<u>502</u>	<u>503</u>	<u>499</u>	—	<u>495</u>	—	
C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂ As=S	466 с	467	467	469	468	467	468	467 сл	0,65
	<u>479</u> о. с	<u>488</u>	<u>489</u>	<u>488</u>	<u>484</u>	<u>483</u>	<u>479</u>	<u>478</u> с	
n-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ As(S)(C ₂ H ₅) ₂	<u>477</u> с	<u>486</u>	<u>487</u>	<u>487</u>	<u>482</u>	—	<u>474</u>	<u>473</u> о. с	0,72

$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{As(S)(C}_2\text{H}_5)_2$	<u>472 с</u>	478 пл	478 пл	478 пл	478 пл	478 пл	477	473 с	0,63
	488 с	<u>489</u>	<u>490</u>	<u>490</u>	<u>488</u>	<u>487</u>	<u>487</u>	<u>486 сл</u>	
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{As(S)(C}_2\text{H}_5)_2$	468 пл								0,61
	<u>477 о. с</u>	<u>487 пл</u>	<u>487 пл</u>	<u>483</u>	<u>482 пл</u>	<u>476</u>		<u>476</u>	
	489 с	492	494	493	492	492			
$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{As(S)(C}_2\text{H}_5)_2$	473 пл				484 пл.	484 пл	473 пл	464 о. сл	0,64
	<u>479 с</u>	<u>488</u>	<u>489</u>	<u>491</u>	<u>488</u>	<u>487</u>	480 пл	472 о. сл	
	486 с						<u>478 о. с</u> 486 о. сл		
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{As(S)(C}_2\text{H}_5)_2$	464 сл	465	465	465	466	467	464	463 с	0,60
	473 пл	472							
	480 пл								
	<u>487 с</u>	<u>493</u>	<u>493</u>	<u>493</u>	<u>490</u>	<u>489</u>	<u>485 с</u>	<u>484 с</u>	
$o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{As(S)(C}_2\text{H}_5)_2$	447 сл	447	447						
	463 ср	467	466		467		448		
	473 ср	472	472		473		467		
	482 сл								
	<u>500 с</u>	502	502		499				

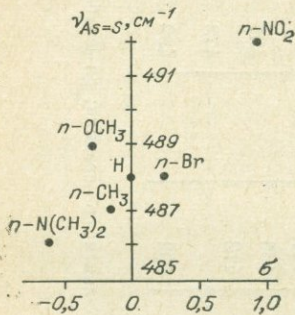
Примечание. Обозначения интенсивности: с—сильная; ср—средняя; сл—слабая; пл—плечо; ш—широкая.

Соединение	$\Delta\nu$	$-\Delta H$ ккал/моль	Соединение	$\Delta\nu$	$-\Delta H$ ккал/моль
$(C_2H_5)As=S$	366	6,0	$(C_2H_5)_3P=S$	326	5,7 [11, 12]
$(n-CH_3C_6H_4)_3As=S$	311	5,5			
$(C_6H_5)_3As=S$	293	5,4	$C_6H_5As(O)(C_2H_5)_2$	707	8,5 [14]

Касаясь вопроса о природе $As=S$ -связи и влиянии на нее ближайшего окружения, можно отметить, что наблюдается зависимость смещения $\nu_{As=S}$ от природы заместителя при атоме мышьяка. У паразащенных ариларсинсульфидов так же, как и для $\nu_{As=O}$, наблюдается зависимость $\nu_{As=S}$ от природы паразаменителя в бензольном кольце.

Из рисунка видно, что $\nu_{As=S}$ чувствительна к природе паразаменителя у бензольного кольца, присоединенного к атому мышьяка. Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные говорят о сложной природе $As=S$ -связи.

Спектрограммы получены на спектрофотометре ИР-20 со щелевой программой 2, и Раман-лазерспектрометре модели РНО-82.



Зависимость частоты валентного колебания $\nu_{As=S}$ от σ констант Гаммета заместителей в сульфиде паразамененных фенилдиэтиларсинсульфидов.

В заключение авторы выражают благодарность Б. Д. Чернокельскому, А. С. Гельфонд, Ю. Г. Галяметрину за предоставленные соединения.

ЛИТЕРАТУРА

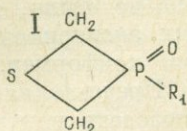
1. R. A. Zingaro, R. E. McClothin, R. M. Hedges. *Trans. Farad. Soc.*, **59**, 798 (1963).
2. (K. A. Jensen, R. H. Nielsen. *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1875 (1963).
3. R. A. Zingaro, K. J. Irgalic. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5677 (1971).
4. Р. Р. Шагидуллин, С. В. Изосимова, И. А. Ламанова. Материалы научной конференции ИОФХ. Казань, 1972, с. 211.
5. А. В. Иогансен. *Оптика и спектроскопия*, **5**, 813 (1964).
6. Р. Р. Шагидуллин, И. А. Ламанова, Л. В. Аввакумова. Материалы научной конференции ИОФХ. Казань, 1970, с. 82.
7. Б. С. Рассадин, А. В. Иогансен. *ЖПС*, **6**, 801 (1967).
8. T. Gramstad. *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1337 (1961).
9. T. Gramstad, H. Y. Storesund. *Spectrochim. Acta*, **26A**, 426 (1970).
10. G. Aksnes, T. Gramstad. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1485 (1960).
11. G. Allen, R. O. Coliloung. *J. Chem. Soc.* (1957), 3912.

12. Л. И. Вачугова, И. П. Липатова, С. А. Самарцева, Р. Р. Шагидуллин. Материалы научной конференции ИОФХ. Казань, 1971, с. 51.
 13. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин. ЖПС, 11, 828 (1969).
 14. Р. Р. Шагидуллин, Л. В. Аввакумова. Материалы научной конференции ИОФХ. Казань, 1971, с. 55.

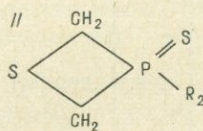
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ РЯДА 1,3-ТИАФОСФЕТАНОВ

Р. Р. Шагидуллин, И. Х. Шакиров

В настоящее время имеется небольшое число работ, где описываются соединения с содержащими атом фосфора четырехчленными циклами, изученные главным образом методами рентгенографии, электронографии и ЯМР [1—6]. Сколько-нибудь детальные данные по колебательным спектрам их отсутствуют. Нами были изучены методами КР и ИК-спектроскопии некоторые производные 1,3-тиафосфетанов



$R_1 = a) Cl; б) OCH_3$



$R_2 = a) Cl; б) F; в) OCH_3;$
 $г) OCO_2; д) OCO_2C_2H_5$

Частоты, общие для всего ряда изученных соединений и, следовательно, характерные для тиафосфетанового цикла, а также $\nu_{P=X}$ и ν_{P-Y} сведены в табл. 1. Для исследованного ряда, в частности, весьма характерно наличие в спектрах КР интенсивной резко поляризованной линии в области $690-780 \text{ см}^{-1}$, которую мы сопостав-

Таблица 1

Частоты, характеризующие цикл, а также $\nu_{P=X}$, ν_{P-Y} для всего ряда изученных соединений (см^{-1})

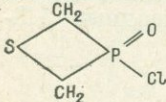
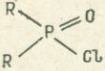
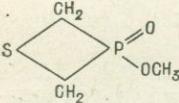
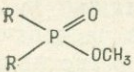
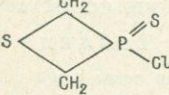
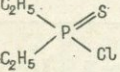
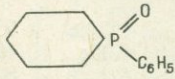
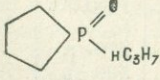
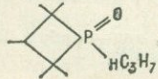
Соединения	ν_K (II)	ν_K^*	δ_K				$\nu_{P=X}^*$	ν_{P-Y}^*
Ia	772 с	865 ср	750 сл	427 с	667 ср	250 ср	1256 с	505 с
IIa	708 с	850 ср	786 с	370 о. с	670 ср	270 ср	633 с	480 с
IIб	709 с	875 с	790 с	404 с	668 ср	292 сл	623 ср	820 с
Iб	735 о. с	865 с	750 сл	431 сл	667 с	272 сл	1250 о.с	800 с
IIв	695 о. с	865 с	750 с	443 с	673 с	270 ср	615 с	800 с
	690 о. с	858 с	730 ср	431 с	670 с	265 ср	610 ср	795 с
	694 о. с	850 с	760 с	390 сл	670 ср	270 сл	620 ср	794 с

Примечание. с—сильная, о.с.—очень сильная, ср—средняя, сл.—слабая. Частоты, отмеченные звездочкой, взяты из ИК-спектров, остальные—из КР.

ляем с так называемыми «пульсационными» колебаниями. Отнесение в области низких частот из-за большого взаимодействия колебаний носит весьма условный характер и может быть уточнено лишь после решения прямой спектральной задачи.

Большое различие в частотах пульсационных колебаний для соединений, содержащих P=O- и P=S-связи, вероятно, можно объяснить различной конформацией циклов. В работе [7] методами дипольных моментов и ЯМР было показано, что цикл соединения Ia более плоский, чем IIa. О несколько большем напряжении цикла Ia по сравнению с IIa можно судить и по валентным колебаниям CH, частоты которых для Ia завышены (2941 и 3005 см⁻¹ для Ia; 2925 и 2990 см⁻¹ для IIa). Анализ спектров изученных соединений показывает, что в них отсутствуют «лишние» полосы, которые могли бы быть вызваны изомерным равновесием. Для уточнения этого предположения были получены ИК- и КР-спектры соединений Ia, Ib,

Таблица 2

Соединения	$\nu_{P=O}$	$\Delta\nu_{\text{OH фенала в тройной смеси в CCl}_4}$
	1256	201
	1215	300 [10]
	1250	
	1220	[10]
		131
		211
	1201	450 [9]
	1204	450 [9]
	1238	310 [9]

IIa, IIb в широком интервале температур (+120 — -173°C) и в разных агрегатных состояниях. Ни в одном из этих соединений признаков смещения конформационного равновесия обнаружено не было, т. е. в условиях эксперимента преобладает один конформер.

Представляло интерес использовать полученные данные, в частности значения $\nu_{P=O}$ и $\nu_{P=S}$, для суждения о характере экзоциклических связей. Сравнение частот $\nu_{P=O}$ изученных соединений с аналогичными по ближайшему окружению атома фосфора нециклическими системами говорит о некотором повышении частоты $\nu_{P=O}$ в циклах (табл. 2). Иными словами, напряженность цикла, по-видимому, сказывается и на частотах экзоциклической связи P=O. Такое явление хорошо известно для семициклической карбонильной группы [8], для которой частоты существенно растут с уменьшением размеров цикла. Объясняется это прежде всего эффектом связи колебаний, поскольку из-за увеличения напряженности валентного угла растут дополнительные силы воз-

действия C—C-связи на C=O колебание. Существует и другая точка зрения, согласно которой при уменьшении цикла растет силовая постоянная C=O-связи в результате увеличения S характера ее σ -составляющей. Для выяснения причин повышения частоты $\nu_{P=O}$ в нашем случае была исследована акцепторная способность P=O-группировки в H-связи. Очевидно, что если при переходе от нециклических к циклическим соединениям происходит только изменение формы колебаний P=X, это не должно сказаться на сдвигах гидроксильного поглощения, вызываемого фосфорильным кислородом (тиофосфорильной серой). Как видно из табл. 2, величина сдвигов для циклических соединений заметно (на 99 и 80 см⁻¹) меньше, чем ациклических. Эти цифры показывают, что природа экзоциклической связи P=X при наличии напряжения циклов действительно несколько изменена по сравнению с обычной, не входящей в цикл. Наряду с ростом частоты $\nu_{P=O}$ при этом происходит падение акцепторной способности фосфорильного кислорода (тиофосфорильной серы), свидетельствующее о некотором сдвиге электронной плотности с атома X на связь. Наши данные подтверждаются результатами (см. табл. 2), полученными в работе [9], авторы которой считают, что уменьшение $\Delta\nu_{OH}$ для нижнего соединения обусловлено стерическими препятствиями для образования H-связи. Но выше было показано, что и в отсутствие каких-либо пространственных особенностей имеет место тот же эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mazhar-ul-Hague. J. Chem. Soc. B., № 5, 934 (1970).
2. C. Moret, L. M. Trefonas. J. Amer. Chem. Soc., 91, 2255 (1969).
3. D. D. Swank, C. N. Canghlan. Chem. Comm., 89, 1051 (1968).
4. Mazhar-ul-Hague, C. N. Canghlan. Chem. Comm., 1228 (1968).
5. Mazhar-ul-Hague. J. Chem. Soc., B, № 1, 117 (1971).
6. В. А. Наумов, В. Н. Семашко. ДАН СССР, 200, 882 (1971).
7. Р. П. Аршинова, Т. А. Зябликова и др. ДАН СССР, 201 (1971).
8. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.
9. C. Aksnes, P. Aebriksen. Acta Chem. Scand., 22, 1866 (1968).
10. L. C. Thamas, R. A. Chittenden. Spectrochim. Acta, 20, 467 (1964).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ В $\beta\beta$ -ДИХЛОРВИНИЛКЕТОНАХ

Г. А. Гаврилова, В. В. Кейко, Г. Г. Левковская,
А. И. Мирскова, Ю. Л. Фролов

В настоящее время в литературе имеется много данных, свидетельствующих о том, что α , β -ненасыщенные кетоны могут существовать в виде смеси поворотных изомеров. Однако авторы большинства работ, связанных с поворотной изомерией, не затрагивают

$\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$ и $\nu_{C_6H_6}$ — полосы поглощения
в ИК-спектрах $\beta\beta$ -дихлорвинилкетонов ($см^{-1}$)

Соединение	В микрослое. в таблетках с КВ			В растворе		
	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C_6H_6}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C_6H_6}$
$CCl_2=CH-CO-CH_3$	1576	1675 1704		1574	1676 1705	
$CCl_2=CH-CO-C_2H_5$	1575	1677 1706		1576	1680 1710	
$CCl_2=CH-CO-C_3H_7$	1579	1678 1708		1577	1682 1712	
$CCl_2=CH-CO-C_3H_7$	1575	1674 1710		1575	1678 1708	
$CCl_2=CH-CO-CH_2Cl$	1575	1714 1715		1575	1703 1731 1716	
$CCl_2=CH-CO-CCl_3$	1574	1734		1575	1740	
$CCl_2=CH-CO-C_6H_6$	1570	1675	1599	1575	1673	1600
$CCl_2=CH-CO-C_6H_6-Cl$	1570	1666	1586	1573	1676	1588
$CCl_2=CH-CO-C_6H_6-Br$	1564	1666	1586	1566	1675	1587
$CCl_2=CH-CO-C_6H_6-NO_2$ пара	1569	1679	1604	1570	1691	1609
$CCl_2=CH-CO-C_6H_6NO_2$ (мета)	1571	1671	1616	1587	1685	1616

вопроса о количественном определении процентного содержания конформеров в смеси, ограничиваясь идентификацией *s-цис* и *s-транс*-форм.

Цель нашей работы заключалась в определении соотношения поворотных изомеров в $\beta\beta$ -дихлорвинилкетонах на основании изучения ИК-спектров поглощения и расчета конформационных энергий. Нами получены ИК-спектры поглощения 11 молекул ряда $CCl_2=CH-C-R$ (табл. 1.)



Было отмечено, что число линий в спектрах некоторых из них превышает $3N-6$ (N — число атомов в молекуле). Было также обнаружено, что в спектрах соединений, растворенных в CCl_4 и ацетонитриле, соотношение интенсивностей полос поглощения зависит от растворителя. В ацетонитриле значительно увеличивается по интенсивности длинноволновая компонента дублета в области $1675-1730\text{ см}^{-1}$, соответствующего, по всей вероятности, валентному колебанию карбонильной группы. Эти результаты послужили нам основанием для предположения, что $\beta\beta$ -дихлорвинилкетоны могут существовать в виде смеси поворотных изомеров. Дополнительное подтверждение было получено в результате съемки ИК-спектра $\beta\beta$ -дихлорвинилметилкетона при температуре -80°C (в заморожен-

ном состоянии). Из двух компонент дублета в области 1675—1730 см⁻¹ полоса при 1675 см⁻¹ исчезала, полоса при 1705 см⁻¹ увеличивалась по интенсивности.

Для точной интерпретации колебательного спектра ββ-дихлорвинилметилкетона была решена для него прямая колебательная задача (табл. 2, 3).

Геометрия конформеров соответствовала плоским *s-цис* и *s-транс*-формам (такое строение впоследствии подтвердилось при расчете конформационных энергий и оптимальной геометрии соединений). Силовые поля взяты из данных для акролеина, пропикаля и дихлорэтилена [1, 2]. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных частот (при одинаковых силовых постоянных) свидетельствует о сходстве в электронном строении конформеров. В табл. 2 и 3 приведены результаты расчета для двух нормальных колебаний, основной вклад в которые дают C=C-, C=O- и C-C-связи. Эти колебания имеют одинаковую форму в обоих изомерах, а колебания ν=1576 см⁻¹ оказываются характеристическими и по частоте.

Соотношение *s-цис*, *транс*-изомеров рассчитывалось на основе представления о различии в их конформационной энергии напряжения. Значение энергии напряжения вычислялось по методу, описанному в работах [3, 4]. В итоге были получены оптимальные геометрии, соответствующие минимуму напряжения. Концентрации изомеров рассчитывались по формуле Больцмана (табл. 4). Результаты расчета позволили сделать следующие выводы.

1. Геометрия соединения $\text{CCl}_2=\text{CH}-\overset{\parallel}{\text{O}}-\text{CH}_3$ соответствует пло-

Таблица 2

ν _{расч}	ν _{экспер} в CCl ₄	Формы колебаний		
		Q ₁	Q ₂	Q ₃
1582	1576	-0,37	0,28	-0,11
1679	1675	-0,14	-0,11	0,37

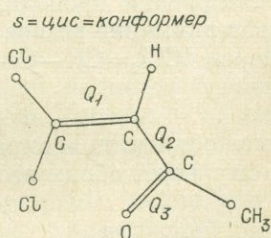
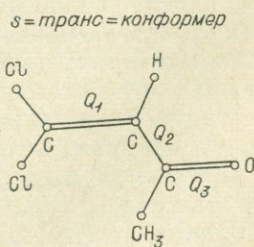


Таблица 3

ν _{расч}	ν _{экспер} в CCl ₄	Формы колебаний		
		Q ₁	Q ₂	Q ₃
1576	1576	0,36	-0,28	0,13
1700	1704	-0,15	-0,09	0,36



Рассчитанные энергии напряжения E , процентное содержание N и интегральные интенсивности $A_{C=O}$ — полосы поглощения карбонильной группы некоторых $\beta\beta$ -дихлорвинилкетонов

		E напр. ккал/моль	E напр. ккал/моль	$N, \%$	Экспер. $\nu_{C=O}$ см^{-1}	Расч. $\nu_{C=O}$ см^{-1}	$A_{C=O}$ л·моль· $\text{см}^{-2} \cdot 10^{-3}$
$R=CH_3$	<i>s-цис</i>	3,25	0,06	98	1704	1700	9,11
	<i>s-транс</i>	6,75	0,06	2	1675	1679	238,9
$R=CH_2Cl$	<i>s-цис I</i>	3,044	0,04	57,5	1703	1700	63,6
	<i>s-цис II</i>	3,22	0,04	42,4	1731	1728	18,7
	<i>s-транс I</i>	7,68	0,02	0,02	Нет	1547 1702	—
	<i>s-транс II</i>	7,38	0,06	0,04	Нет	—	—
$R=CCl_3$	<i>s-цис</i>	3,23	0,006	42,5	1734	—	—
	<i>s-транс</i>	3,051	0,02	57,5	1715	—	—

ским *s-цис*- и *s-транс*-формам. *s-цис*-изомер стабильнее *s-транс*-изомера.

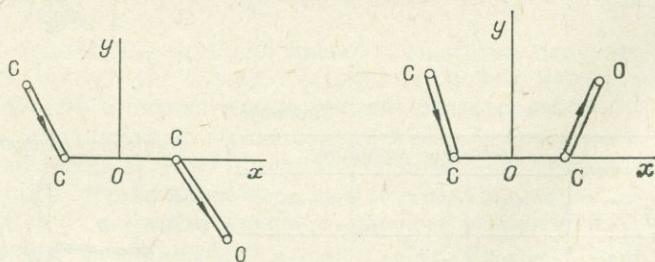
2. Для соединения $CCl_2=CH-C-CH_2Cl$ *s-транс*-конформация маловероятна. Возможно существование двух *s-цис*-плоских форм.

3. Соединение $CCl_2=CH-C-CCl_3$ существует в виде *s-цис*-плоского и *s-транс*-неплоского (карбонильный кислород выходит из плоскости молекулы \sim на 56°) конформеров.

В связи с полученными данными интересно проанализировать интегральные интенсивности полос поглощения карбонильной группы. Измерения проводились по методике Иогансена [5]. Обращает на себя внимание резкое отличие значений $A_{C=O}$ для *s-цис*- и *s-транс*-изомеров $CCl_2=CH-C-CH_3$. По нашему мнению, этот результат



можно объяснить сохранением формы колебаний $\nu_{C=O}$ (1675 и 1705 см^{-1}) для обоих изомеров, различных по геометрии:



$$\nu_{\text{транс}} = 1679 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{\text{цис}} = 1700 \text{ см}^{-1}$$

$$A_{C=O} \sim \left(\frac{\partial M}{\partial Q} \right)_0; \left(\frac{\partial M}{\partial Q} \right)^{\text{транс}} \gg \left(\frac{\partial M}{\partial Q} \right)^{\text{цис}}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Эйштейн, Е. М. Попов. Теор. и эксп. химия, 3(3), 365 (1967).
2. Л. М. Сverdlov, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
3. А. J. Kitoysorodsky. Tetrahedron, 14, 230—236 (1961).
4. В. Г. Дашевский, Ю. Т. Стручков, З. А. Аюпян. ЖСХ, 7, 4, (1966).
5. А. В. Йогансен. Оптика и спектроскопия, 16, 5 (1964).

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОМЕТОД АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Б. А. Смирнов

К числу важнейших проблем современного естествознания относится проблема происхождения органического вещества (ОВ) и его эволюции в процессе развития Земли. Особый интерес представляет изучение взаимосвязи двух основных форм ОВ — живой и неживой (биокосной). Задачей данного исследования является выяснение природных процессов образования одного из представителей биокосного ОВ — углеводов (УВ), в частности выяснение процессов формирования химсостава нефтей. Для этого изучался структурно-групповой состав (СГС) фракций масел битумов донных отложений Каспийского моря, Индийского и Тихого океанов и района Антарктики; выяснялась связь состава: 1) с УВ частью нефтей (проблема так называемых «унаследованных структур» нефти), 2) с возрастом вмещающих осадков, 3) с биохимическим составом морских организмов. Выбор морских образцов обусловлен тем, что Мировой океан с момента своего образования является основным биопродуцентом (фитопланктон) Земли, а фитопланктон — одной из древнейших форм жизни. Исследованы образцы дночерпательных проб и грунтовых колонок, охватывающих время $\sim 10^6$ лет.

Так как фракции масел не превышали нескольких миллиграммов, был разработан комплексный метод анализа, включающий препаративное микрохроматографическое разделение на фракции 0,1—0,5 мг и спектральный микроанализ в ИК и УФ области, как единственный универсальный метод, не уничтожающий образца. Были разработаны конструкция кюветы, приемы нанесения малых количеств на кювету и извлечения образца, методика юстировки прибора и записи спектров, основанная на диафрагмировании рабочего пучка. При оптимальной толщине слоя ~ 40 мкм можно получить минимальную площадь образца ~ 1 мм², при этом величина навески будет $\sim 0,05$ мг. Ориентировочный режим работы в этом случае для UR-20: конденсирующая бленда 20%, щелевая программа 4, сканирование 6,4 см⁻¹/мин, усиление 10, перо 16 с. Спектр дублировался на приборе SP-200 Юникам (Англия) [1, 2, 3].

Полосы поглощения сигнала генератора можно подразделить на 3 типа:

1) полосы, практически сохраняющие интенсивность вне зависимости от остальной части молекулы R ; положение полосы меняется в пределах, не превосходящих ее полуширины (δCH_3 — 1382—1375 см^{-1});

2) как поглощение, так и интенсивности значительно меняются от строения R (полоса 730—675 см^{-1} *цис*-олефинов);

3) полосы, положение, интенсивность и количество которых сильно зависят от R (система полос нафтеновых структур 1000—850 см^{-1}).

Наиболее просто определяются СГ, имеющие в спектре хотя бы одну полосу 1-го типа, положение и интенсивность которой обычно устанавливается по спектрам индивидуальных соединений. Контур полос 2-го типа в сложных смесях не соответствует их контуру в индивидуальных соединениях, так как является результатом суммирования этих полос, смещенных по спектру в зависимости от состава. Поэтому определение СГ по таким полосам на основании изучения только спектров индивидуальных веществ может привести к большим ошибкам. Следовательно, оно должно проводиться по спектрам сложных смесей известного состава, аналогичного определяемому. Отметим, что даже для полос 1-го типа такая проверка необходима. Так, например, для геометрических изомеров метилдекалинов нами показано, что интенсивность поглощения δCH_3 -группы (1378 см^{-1}) в аксиальном положении в 1,5 раза больше, чем в экваториальном. В особенности это относится к полосам 3-го типа, анализ по которым возможен лишь в некоторых случаях.

Спектры всех образцов, включая модельные, сняты в одной и той же кювете (толщина слоя ~ 40 мкм), что значительно облегчает расчеты.

Исследования дали следующие основные результаты.

1. СГС масел битумов современных морских осадков близок между собой и практически не зависит от возраста и строения осадков, что говорит об однородности как исходного материала, так и условий его превращения в УВ. Основу СГС масел составляют нафтен-парафиновые УВ ($\geq 50\%$), содержащие в среднем два кольца на молекулу, далее следуют парафиновые слабо изомеризованные ($\sim 30\%$) и ароматические ($\sim 15\%$), в основном моно- и бициклические — нафталиновые. Отсюда видно, что СГС масел в главном совпадает с СГС УВ-части нефтей с учетом имеющихся среди них различий.

2. По мере захоронения осадка наблюдается рост содержания ароматических структур, в особенности полиядерных.

3. Совместный анализ данных спектрального исследования биохимического состава морских организмов позволяет сделать ряд выводов относительно биогенеза УВ и эволюции некоторых биомолекул:

а) так, на основании анализа общих биохимических процессов предложена следующая схема превращения биосоединений в УВ:

ненасыщенные жирные кислоты → нафтены, насыщенные жирные кислоты → парафины, белки → ароматические моно- и бициклические, стероиды → ароматические полиядерные. Полученная по этой схеме в соответствии с биохимическим составом фитопланктона «теоретическая» фракция УВ полностью совпадает по СГС с маслами современных осадков;

б) так как процессы биосинтеза происходят, грубо говоря, за время средней продолжительности жизни организмов, формирование нефтеподобного СГС масел должно происходить на самых ранних стадиях диагенеза осадков, несравнимых с геологическими периодами развития Земли;

в) показано принципиальное отличие строения жирных кислот липидов фитопланктона от остальных форм жизни (если первые в основном высоконепредельные сильно изомеризованные или циклические, то вторые — насыщенные нормального строения). Отсюда становится понятной приуроченность нефтяных месторождений к морским регионам, так как определяющей структурой нефтей являются нафтены, продуцируемые ненасыщенными структурами;

г) возможной причиной такого различия в строении липидов было то обстоятельство, что при заселении суши, а также при переходе к потреблению свободного кислорода в водной среде наличие непредельных структур в зоне контакта с кислородом могло привести к гибели организма из-за легкой их окисляемости.

Итак, можно предположить, что эволюционный путь развития жирных кислот липидов (свободные кислоты, сложные эфиры) проходил в условиях Земли по схеме: ненасыщенные структуры, преимущественно изомеризованные или циклические; в атмосфере практически нет O_2 → преимущественно насыщенные структуры нормального строения; в атмосфере есть O_2 . Между прочим, первичность ненасыщенных структур в эволюционном плане подтверждается тем фактом, что под влиянием жесткого излучения, рассматриваемого обычно как процесс первичного синтеза ОВ на Земле, будет неизбежно происходить накопление в конденсированной фазе ненасыщенных структур, что является простым следствием физико-химической сущности данного процесса.

Таким образом, предлагаемый спектральный микрометод в сочетании с методом микрохроматографического разделения оказывается весьма полезным при решении комплексных биогеохимических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Смирнов. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Сб. 2. М., «Наука», 1969.
2. Б. А. Смирнов. Океанология. 9, 791 (1969).
3. Б. А. Смирнов. Изв. АН СССР. Сер. биол., 4, 532 (1969).

ОЦЕНКА РОЛИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В УВЕЛИЧЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Г. В. Ратовский, О. А. Распопина, Ю. Л. Фролов

При описании аномального возрастания интенсивности линий комбинационного рассеяния Шорыгиным на основе теории поляризуемости Плачека была предложена полуклассическая теория. В этой теории интенсивность определяется производной $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n}\right)_0$, которая выражается через характеристики ближайших электронных переходов следующей формулой:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_n}\right)_0 = \frac{1}{h} \sum_r \left\{ \frac{4v_{kr} M_{kr}}{v_{kr}^2 - v^2} \left(\frac{\partial M_{kr}}{\partial Q_n}\right)_0^{(I)} - \frac{2(v_{kr}^2 + v^2)}{(v_{kr}^2 - v^2)^2} M_{kr}^2 \left(\frac{\partial v_{kr}}{\partial Q_n}\right)_0^{(II)} \right\},$$

где v_{kr} , M_{kr} — частота (см^{-1}) и дипольный момент перехода $k \rightarrow r$; v — частота возбуждающей линии; $\left(\frac{\partial}{\partial Q_n}\right)_0$ — первая производная данной величины по нормальной колебательной координате.

Мы попытались с помощью этой формулы оценить вклад ближайших электронных переходов бензальдегида в увеличение интенсивности линии 1700 см^{-1} , наблюдающееся при сопряжении карбонильной группы с бензольным кольцом. Поскольку такое возрастание характерно для ненасыщенных сопряженных систем, все рассмотренное велось в π -электронном приближении.

Для вычисления всех членов приведенной формулы были сделаны квантомеханические расчеты молекулы бензальдегида в π -электронном приближении по методу Паризера — Парра — Попла с учетом всех однократно возбужденных конфигураций. Зависимость резонансных интегралов от межатомных расстояний выражалась формулой

$$\beta = D e^{-kr}.$$

Интегралы электронного отталкивания рассчитывались по формуле Матага — Нишимото. Такие расчеты были сделаны для одиннадцати вариантов расположения ядер, причем каждый вариант соответствовал определенной фазе колебания с частотой 1700 см^{-1} . При этом учитывалась форма колебания, т. е. вклад в данное нормальное колебание различных связей и углов; форма колебания карбонильной группы была взята из расчета колебаний пропинала. Максимальное отклонение межатомного расстояния для $C=O$ -связи от равновесного составляло $\sim 0,05 \text{ \AA}$.

Для каждой из фаз колебания карбонильной группы были найдены значения M_{kr} и v_{kr} для восьми рассчитанных электронных

Таблица 1

Электронные переходы	1E_1	1E_2	1E_3	1E_4	1E_5	1E_6	1E_7	1E_8
$E(\text{эВ})$	4,74	5,59	6,46	6,57	7,06	7,44	7,68	7,96
$\lambda(\text{нм})$	262	222	192	189	175	167	161	156
f	0,007	0,369	0,618	0,925	0,033	0,18	0,22	0,185

Таблица 2

Электронные переходы	1E_1	1E_2	1E_3	1E_4	1E_5	1E_6	1E_7	1E_8
$E(\text{эВ})$	4,74	5,59	6,46	6,57	7,06	7,44	7,68	7,96
$I(\times 10^{-8})$	+7,0	+670	-180	-190	0	0	+180	+310
$II(\times 10^{-8})$	-1,1	-97	-57	-59	-5,8	-16	-14	-14

переходов. Анализ полученных зависимостей $M_{kr} = M_{kr}(Q_n)$ и $v_{kr} = v_{kr}(Q_n)$ позволил получить значения производных $(\partial M_{kr}/\partial Q_n)_0$ и $(\partial v_{kr}/\partial Q_n)_0$, и с помощью этих значений были вычислены I и II члены приведенной выше формулы. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2. Члены I и II имеют один порядок, но величина первого для рассчитанных переходов в несколько раз больше величины второго.

Можно отметить, что вклад второго электронного перехода оказывается существенно бóльшим по сравнению с другим. Согласно результатам расчета, второй переход сопровождается частичным переносом заряда с кольца на карбонильную группу. Вероятно, и для других соединений переходы, сопровождающиеся внутримолекулярным переносом заряда, дают наибольший вклад в увеличение интенсивности линий комбинационного рассеяния.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СИСТЕМЫ НАФТАЛИН — β -НАФТОЛ В ЭТАНОЛЕ

В. П. Федоров, В. В. Кинд

Спектроскопическое изучение многокомпонентных растворов позволяет получить информацию о взаимном влиянии смешиваемых компонентов и, следовательно, о молекулярном строении растворов.

В работах Бахшиева [1, 2] рассматривается простая модель трехкомпонентных растворов, приближенно описывающая особен-

ности их молекулярного строения и диэлектрических свойств. На основании этой модели оказалось возможным объяснить смещение полос поглощения и флуоресценции полярных органических соединений в смешанном растворителе по отношению к положению их полос в индивидуальном растворителе.

В настоящей работе проанализированы электронные спектры поглощения системы нафталин — β -нафтол, растворенной в этаноле. Электронные спектры поглощения исходных компонентов к настоящему времени достаточно хорошо изучены [3, 4]. Изучение спектра поглощения β -нафтола в различных растворителях показало, что красное смещение спектра его раствора в этиловом спирте относительно паров связано с образованием водородных связей между заместителем ОН и молекулой этанола.

Электронные спектры поглощения системы нафталин — β -нафтол в этаноле были получены на спектрофотометре СФ=10. Суммарная концентрация растворяемых компонентов (нафталин и β -нафтол) поддерживалась постоянной. Менялось только относительное число молекул нафталина и β -нафтола. Следовательно, положение полос поглощения с концентрацией в пределах точности измерений оставалось неизменным. За чисто электронный переход β -нафтола принимается максимум полосы поглощения у 30100 см^{-1} , что согласуется с данными работы [3]. В нафталине частота чисто электронного перехода равна 32030 см^{-1} . Частота второго электронного перехода нафталина и β -нафтола равна 36150 см^{-1} и 36450 см^{-1} соответственно. Остальные полосы можно интерпретировать как колебательную структуру первого и второго электронных переходов смешиваемых компонентов. В целом электронно-колебательный спектр растворенной смеси представляет собой наложение спектров нафталина и β -нафтола с измененной интенсивностью. Если модельные представления работы [4] применимы к изучаемой нами системе, то отсутствие сдвигов полос поглощения можно объяснить тем, что флуктуации числа и типа молекул в первой координационной сфере рассматриваемой молекулы (нафталин или β -нафтол) не приводят к значительному изменению локальной диэлектрической постоянной и показателя преломления раствора.

В предположении, что растворитель (этанол) представляет собой изотропную диэлектрическую среду, которая не меняет своих свойств при изменении относительных концентраций растворяемых компонентов, были рассчитаны силы осцилляторов первого электронного перехода нафталина и β -нафтола и электронно-колебательной полосы β -нафтола (см. таблицу).

Из этих данных следует, что силы осцилляторов первого электронного перехода β -нафтола f_1 и этого же перехода с колебательной структурой f_2 при соотношении компонентов 25 : 75% и 80 : 20% (отношение мольных % β -нафтол — нафталин) принимают минимальное значение. В общем же отсутствует линейная зависимость между интегральной интенсивностью полос поглощения и концентрацией. Резкое возрастание интенсивности полос поглощения β -нафтола в промежутке между указанными минимумами (см. табли-

цу) можно связать с изменением характера межмолекулярной водородной связи между группой ОН и этанолом при добавлении молекул нафталина. Последние могут без существенных стерических затруднений внедряться в полости, образуемые ассоциированным β -нафтолом и этанолом. Сила осциллятора первого электронного перехода нафталина f , как видно из таблицы, также немонотонно изменяется с изменением концентраций β -нафтола. Приведенные значения силы осциллятора f носят оценочный характер, так как полоса поглощения нафталина перекрывается более интенсивной полосой β -нафтола.

Значение сил осциллятора полос поглощения 32030 см^{-1} нафталина и 30100 см^{-1} β -нафтола в этаноле при различных концентрациях растворяемых компонентов

% нафталина	32030 см^{-1}		30100 см^{-1}		% β -нафтола
	$f \cdot 10^3$	$f_1 \cdot 10^3$	$f_2 \cdot 10^3$		
100	1,98				0
95	1,82	1,07	10,7		5
90	0,73	4,28	21,4		10
85	0,48	8,56	31,03		15
80	0,54	11,8	36,45		20
75	0,59	8,56	31,03		25
70	0,97	17,12	48,23		30
60	1,28	21,40	57,85		40
50		33,20	72,90		50
40		41,76	85,74		60
30		59,92	125,19		70
20		51,36	111,28		80
10		58,85	126,26		90
0		22,56			100

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют судить о наличии ассоциаций в изученной трехкомпонентной системе, и следовательно, о влиянии специфических взаимодействий на параметры электронных полос поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Бахшиев, А. В. Алтайская. Оптика и спектроскопия, 24, 950 (1969).
2. Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков, А. В. Алтайская. Оптика и спектроскопия, 28, 51 (1970).
3. Н. Baba, S. Suzuki. J. Chem. Phys., 35, 1118 (1961).
4. К. Nishimoto. J. Phys. Chem., 67, 1443 (1963).

УЧЕТ МЕЖЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В ГРУППОВЫХ ОРБИТАЛЯХ

А. Я. Биктимиров, И. Ц. Ляст

Многие атомные и молекулярные системы можно разбить на подсистемы, в которых внутренние межэлектронные взаимодействия намного существеннее внешних. Полную волновую функцию в этом случае удобно представлять в виде антисимметризованного произведения так называемых групповых орбиталей (ГО), описывающих отдельные подсистемы

$$\Phi(1 \dots n) = \hat{A} \varphi_1(1 \dots v_1) \dots \varphi_N(\dots n). \quad (1)$$

Оператор \hat{A} переставляет электроны между разными ГО.

Частным случаем ГО являются геминили (двухэлектронные орбитали), описывающие синглетные электронные пары с симметричной пространственной частью $\psi(12)=\psi(21)$ [1, 2].

Если ГО ортогональны друг к другу или имеет место слабо выраженная неортогональность, то достаточно ограничиться в (1) учетом простых парных перестановок. Тогда с точностью до членов 2-го порядка относительно параметра обменности η [3] энергия системы примет следующий вид

$$E = \sum_k E_k^{(0)} + \sum_k \sum_{l(>k)} \left[G_{kl}^{(0)} + L_{kl}^{(2)} + \sum_m L_{klm}^{(2)} \right], \quad m \neq k, l, \quad (2)$$

где $E_k^{(0)}$ — внутренняя энергия электронов k -й группы; $G_{kl}^{(0)}$ — энергия кулоновского взаимодействия электронов; $L_{kl}^{(2)}$ и $L_{kl,m}^{(2)}$ — обменные взаимодействия ($\eta=2$).

$$E_k^{(0)} = \int \varphi_k(1 \dots v_k) \hat{E}_k \varphi_k(1 \dots v_k) d(1) \dots d(v_k); \quad (3)$$

$$\hat{E}_k(1 \dots v_k) = \sum_{p=1}^{v_k} \hat{h}_p + \sum_p \sum_{q(>p)}^{v_k} 1/r_{pq} \quad (4)$$

(\hat{h}_p — оператор кинетической энергии и взаимодействия с ядрами);

$$G_{kl} = \int [\varphi_k(1 \dots v_k)]^2 \hat{G}_{kl} [\varphi_l(v_k + 1 \dots v_k + v_l)]^2 d(1) \dots d(v_k + v_l); \quad (5)$$

$$\hat{G}_{kl} = \sum_{p=1}^{v_k} \sum_{q=v_k+1}^{v_k+v_l} 1/r_{pq}, \quad (6)$$

$$\hat{L}_{kl}^{(2)} = - \sum_{i=1}^{v_k} \sum_{j=v_k+1}^{v_k+v_l} \int \varphi_k(1 \dots i \dots v_k) \varphi_l(v_k + 1 \dots j \dots v_k + v_l) \hat{L}_{kl} \times$$

$$\times \varphi_k(1 \dots j \dots v_k) \varphi_l(v_k + 1 \dots i \dots v_k + v_l) d(1) \dots d(v_k + v_l); \quad (7)$$

$$\hat{L}_{kl} (\hat{E}_k + \hat{E}_l + \hat{G}_{kl}) - (\hat{E}_k^{(0)} + E_l^{(0)} + G_{kl}^{(0)}); \quad (8)$$

$$\hat{L}_{kl,m} = \int (\hat{G}_{km} + \hat{G}_{lm} - G_{km}^{(0)} - G_{lm}^{(0)}) [\varphi_m(v_k + v_l + 1 \dots v_k + v_l + v_m)]^2 d(v_k + v_l + 1) \dots d(v_k + v_l + v_m). \quad (9)$$

Представление волновой функции в виде антисимметризованного произведения (1) соответствует полному пренебрежению динамической корреляцией между электронами, относящимися к разным группам. В то же время появляется возможность учета корреляции внутри ГО. В результате n -электронная задача учета корреляции разбивается на ряд v_k -электронных ($v_k < n$).

Наиболее прямой путь учета корреляции заключается в построении волновой функции, содержащей межэлектронные расстояния. Однако при этом резко усложняется проблема вычисления интегралов. Чтобы обойти эту трудность, иногда пользуются методом ло-

кальной энергии, согласно которому локальная энергия

$$E_k = \frac{\hat{H}\psi_k}{\psi_k} \quad (10)$$

вычисляется в дискретном наборе точек, после чего варьируется либо суммарная энергия, либо дисперсия величины E_k [4].

Если ограничиться учетом корреляции в одной выделенной ГО, то оператор \hat{H} должен включать в себя взаимодействия со всеми остальными электронами системы. Согласно соотношениям (2) — (9)

$$\begin{aligned} \hat{H}_k(1 \dots v_k) &= \hat{E}_k(1 \dots v_k) + \sum_{l(\neq k)} \int \varphi_l(v_k + 1 \dots v_k + v_l) \times \\ &\times \left[\hat{G}_{kl} - \sum_{i=1}^{v_k} \sum_{j=v_k+1}^{v_k+v_l} \left(\hat{L}_{kl} + \sum_m \hat{L}_{kl,m} \right) \hat{P}_{ij} - \sum_m \sum_{i=v_k+1}^{v_k+v_l} \sum_{j=v_k+v_l+1}^{v_k+v_l+v_m} \int \varphi_m \times \right. \\ &\times (v_k + v_l + 1 \dots v_k + v_l + v_m) (\hat{G}_{kl} + \hat{G}_{km} - G_{kl}^{(0)} - G_{km}^{(0)}) \hat{P}_{ij} - \\ &- \varphi_m(\dots) d(v_k + v_l + 1) \dots d(v_k + v_l + v_m) \left. \right] \varphi_l(\dots) d(v_k + 1) \times \\ &\times \dots d(v_k + v_l), \quad (11) \end{aligned}$$

где \hat{P}_{ij} — оператор парной перестановки индексов.

При переходе к геминалям можно осуществить интегрирование по спинам, что резко упрощает вид гамильтониана

$$\begin{aligned} \hat{H}_k(12) &= \hat{E}_k(12) + \sum_{l(\neq k)} \int \psi_l(34) \left[\hat{G}_{kl} - 2 \left(\hat{L}_{kl} + \sum_m \hat{L}_{kl,m} \right) \hat{P}_{13} - \right. \\ &- \sum_{m1} \int \psi_m(56) (\hat{G}_{kl} + \hat{G}_{km} - G_{kl}^{(0)} - G_{km}^{(0)}) \hat{P}_{45} \psi_m(56) d(5) d(6) \left. \right] \times \\ &\times \psi_l^*(34) d(3) d(4). \quad (12) \end{aligned}$$

Подставляя оператор (12) в соотношение (10), можно определять локальную энергию электронов геминиали $\psi_k(12)$. Однако при этом приходится в каждой точке ($\vec{r}_1 \vec{r}_2$) вычислять интегралы, учитывающие взаимодействие с другими электронами. При некоторых упрощающих предположениях эти интегралы уже не включают в себя межэлектронные расстояния r_{12} и их вычисление не представляет принципиальных трудностей [5]. Задача вычисления интегралов упрощается еще больше, если для построения геминалей использовать гауссовы функции. В конкретных расчетах геминаль имела следующий вид:

$$\psi(12) = \chi(1)\chi(2) [1 - q \exp(-\lambda r_{12}^2)], \quad (13)$$

где χ — линейная комбинация гауссовых функций, аппроксимирующая хартри-фокковскую орбиталь. Расчет корреляционных поправок был ранее осуществлен для $(1s)^2$ и $(2s)^2$ состояний He, $(2s)^2$ и $(3s)^2$ — Be, $(2s)^2$ — Li — [5].

1. В. А. Фок. ДАН СССР, 73, 735 (1950).
2. A. C. Hurley, J. Lennard-Jones, J. A. Pople. Proc. Roy. Soc., A220, 466 (1953).
3. И. Ц. Ляст. ЖСХ, 5, 92 (1964).
4. A. A. Frost, R. E. Kellog, E. C. Curtis. Rev. Mod. Phys, 32, 313 (1960).
5. А. Я. Биктимиров, И. Ц. Ляст. Оптика и спектроскопия, 32, 1242 (1972).

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ
ДИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА'
С ДВУМЯ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А. Е. Луцкий, И. С. Ромоданов
И. И. Найденова, А. С. Гольберкова,

Расчет электронных спектров дизамещенных бензола с одним электронодонорным (Д) и другим электроноакцепторным (А) заместителями [1] позволил установить электронную природу и объяснить ряд закономерностей в соотношении характеристик (E_{max} и f) полос поглощения в электронно-колебательных спектрах. Естественно продолжить эти расчеты и на дизамещенные бензола с двумя электронодонорными заместителями DC_6H_4D' с такими Д(Д') как NH_2 , OR ($R=H, CH_3$), NO_2 . Спектры соединений состава $C_6H_4(OH)_2$ все изомеры [2] или только некоторые из них (гидрохинон [3]) рассчитывались методом МОЛКАО в ряде работ. Рассчитывались также и изомерные $C_6H_4(NH_2)Cl$, однако лишь длинноволновая полоса [4]. Между тем, полный расчет спектров такого рода соединений тем более интересен, что до сих пор вопрос о природе коротковолновой полосы поглощения монозамещенных остается спорным. Одни относят эту полосу в значительной мере или полностью к переходу $n_D \rightarrow \pi_k^*$ [5], другие к $\pi_k \rightarrow \pi_k^*$ — переходу, лишь заметно возмущенному электронодонорным эффектом заместителя [6].

Нами были рассчитаны методом ЛКАО ССП МО в приближении Паризера — Парра — Попла с учетом всех однократно возбужденных конфигураций соединения состава o -, m - и p - $XC_6H_4NH_2$ с $X=H, Cl, OH, NH_2$ и $XC_6H_4ONH_2=OH, Cl, H$. Используемые при этом параметры приведены в работах [1, 7]. В таблице рассчитанные значения E_{max} и f для переходов в области 3—6 эВ сопоставлены с экспериментальными E_{max} и $f(\lg \epsilon_{max})$ в электронно-колебательных спектрах [6, 8, 9]. Там же приведены наибольшие вклады одновозбужденных конфигураций $\kappa_{i \rightarrow k}$ в соответствующие переходы ψ_i . Для ряда молекул групповым анализом были определены типы переходов и симметризованные волновые функции. Вид симметризованных МО и неприводимые представления, по которым они преобразуются, приведены в работе [7].

В строгом соответствии с экспериментом расчет предсказывает наличие в области 3—6 эВ двух переходов в возбужденные состояния Ψ_1 и Ψ_2 . Основной вклад в эти состояния вносят четыре одновозбужденные конфигурации, составленные из четырех МО: двух верхних занятых и двух нижних свободных. Вид этих МО приведен в работе [7].

Из таблицы видно, что значение $\Delta E = E_{\text{расч}} - E_{\text{эксп}}$ положительно и колеблется в интервале 0,2—0,5 эВ. Значения же $E(\Psi_2)/E(\Psi_1)$ расчетное и экспериментальное для того же соединения — довольно близки между собой (в случае соединений с NH_2 отличаются максимум на $\pm 0,03$ [7]). Для разных изомеров у всех изученных соединений $E_{\text{расч}}$ изменяется в ряду для $\Psi_{1m} \rightarrow o \rightarrow n$, а для $\Psi_{2m} \rightarrow n \rightarrow o$. При этом ΔE между крайними изомерами сравнительно невелико и колеблется в интервале 0,02—0,08 эВ. Для электронно-колебательных спектров выполняется лишь соотношение $m \rightarrow n$; соотношение же для o - и m - часто нарушается, что, возможно, связано и с недостаточной точностью данных для E_{max} полос в растворах. Рассчитанные и экспериментальные для того же соединения значения $f(\Psi_2)/f(\Psi_1)$ часто неплохо согласуются между собой. Интересно отметить, что отношение значений ϵ_{max} коротковолновой и длинноволновой полос, как правило, близко к отношению $f(\Psi_2)/f(\Psi_1)$, особенно у o - и m -изомеров.

Вид МО, вносящих основной вклад в возбужденные состояния Ψ_1 и Ψ_2 , свидетельствует о том, что вклады АО заместителей по сравнению с суммарным вкладом АО углерода кольца весьма малы. Это предполагает отнесение переходов в Ψ_1 и Ψ_2 , не к $n_D \rightarrow \pi_k^*$, а к $\pi_k \rightarrow \pi_k^*$ -переходам в бензольном кольце, что подтверждается и данными грушвого анализа (соответствующие симметризованные МО не содержат АО заместителей) и согласуется со степенью реакции этих полос на различные возмущения молекул [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Луцкий, Н. И. Горохова. Оптика и спектроскопия, 27, 917 (1969); ТЭХ, 6, 490, 587 (1970).
2. S. Forsen, J. Alm. Acta. Chem. Scand., 19, 9, 2027 (1965).
3. P. Mishra, D. Rai. Ind. J. Pure Appl. Physics, 35, 6, (1962).
4. K. Nishimoto, R. Fujishiro. Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 70 (1970).
5. J. Murrell. Proc. Phys. Soc., A, 68, 969 (1955); А. Ф. Терцгуова. Оптика и спектроскопия, 7, 581 (1955); Shubert, J. Croven, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1357 (1960).
6. J. Dearden, W. Forbes. Canad. Sci., Chem., 37, 1204, 1305 (1959); J. Haya. J. Amer. Chem. Soc., 81, 2695 (1959); Н. Baba. Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 76 (1961); А. Е. Луцкий, А. С. Гольберкова, ЖОХ, 33, 1614, 1624 (1963).
7. И. И. Найденова. Канд. дисс. Харьков, 1972.
8. R. Adams, J. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5154 (1950); J. Elvidge, J. Golden. J. Chem. Soc., 79, 700 (1957); C. Pedersen. J. Amer. Chem. Soc., 79, 5014 (1957).
9. J. Petruska. J. Chem. Phys., 34, 1120 (1961).
10. А. Е. Луцкий. ЖОХ, 33, 1601 (1963).

C _v H ₃ DD'		Изомер	Точечная группа симметрии	Тип перехода*	E, эВ		Интенсивность			Наибольшие вклады одновозбужденных конфигураций $\chi_{i \rightarrow k}$ в Ψ_i
D	D'				расч.	эксп.	f · 10 ² расч.	эксп.		
								f · 10 ²	lg ϵ_{\max}	
NH ₂	H	—	C _{2v}	A ₁ → B ₂ (y)	4,72	4,38	3	3	3,28	$\Psi_1 = 0,81\chi_{4 \rightarrow 5} + 0,59\chi_{3 \rightarrow 6}$ $\Psi_2 = 0,90\chi_{4 \rightarrow 6} - 0,44\chi_{3 \rightarrow 5}$
				A ₁ → A ₁ (z)	5,87	5,41	19	17	3,90	
NH ₂	NH ₂	o-	C _{2v}	A ₁ → A ₁ (z)	4,58	4,29	4	5	3,40	$\Psi_1 = 0,81\chi_{5 \rightarrow 6} - 0,59\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,89\chi_{5 \rightarrow 7} + 0,43\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,79\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,60\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,82\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,56\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,87\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,44\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,94\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,34\chi_{4 \rightarrow 6}$
				A ₁ → B ₂ (y)	5,55	5,33	14	—	3,80	
		m-	C _{2v}	A ₁ → B ₂ (y)	4,61	4,32	2	3	3,48	
				A ₁ → A ₁ (z)	5,70	5,39	9	—	4,0	
		n-	D _{2h}	A _g → B _{2u} (y)	4,50	4,27	8	4,6	3,52	
				A _g → B _{1u} (z)	5,59	5,19	39	—	3,81	
NH ₂	Cl	o-	—	—	4,68	4,26	3	—	3,40	$\Psi_1 = 0,78\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,58\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,84\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,47\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,76\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,58\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,79\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,51\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,85\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,52\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,91\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,41\chi_{4 \rightarrow 6}$
				—	5,75	5,26	15	—	3,80	
		m-	—	—	4,71	4,26	2	—	3,43	
				—	5,82	5,17	11	—	3,80	
		n-	C _{2v}	A ₁ → B ₂ (y)	4,62	4,27	6	—	3,36	
				A ₁ → A ₁ (z)	5,79	5,13	24	—	3,90	
NH ₂	OH	o-	—	—	4,67	4,22	2	—	3,47	$\Psi_1 = 0,78\chi_{5 \rightarrow 6} - 0,60\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,85\chi_{5 \rightarrow 7} + 0,50\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,79\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,60\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_2 = 0,88\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,46\chi_{4 \rightarrow 6}$
				—	5,74	5,28	14	—	3,92	
		m-	—	—	4,69	4,28	1	—	3,48	
				—	5,80	5,28	13	—	3,89	
		n-	C _{2v}	A ₁ → B ₂ (y)	4,63	4,14	5	—	3,58	$\Psi_1 = 0,84\chi_{5 \rightarrow 6} - 0,54\chi_{4 \rightarrow 7}$
				A ₁ → A ₁ (z)	5,76	5,39	25	—	3,82	$\Psi_2 = 0,91\chi_{5 \rightarrow 7} + 0,41\chi_{4 \rightarrow 6}$
OH	OH	o-	C _{2v}	A ₁ → A ₁ (z)	4,79	4,43	1	4	3,58	$\Psi_1 = 0,76\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,65\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,80\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,60\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,75\chi_{5 \rightarrow 6} - 0,66\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,77\chi_{5 \rightarrow 7} + 0,63\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,80\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,60\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,84\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,54\chi_{4 \rightarrow 6}$
				A ₁ → B ₂ (y)	5,98	5,80	3	21	3,79	
		m-	C _{2v}	A ₁ → B ₂ (y)	4,79	4,43	0,5	4	3,26	
				A ₁ → A ₁ (z)	6,00	5,72	2	17	3,82	
		n-	D _{2h}	A _g → B _{2u} (y)	4,76	4,25	2	6	3,64	
				A _g → B _{1u} (z)	5,99	5,57	8	14	3,77	
OH	Cl	o-	—	—	4,80	—	1	—	—	$\Psi_1 = 0,76\chi_{5 \rightarrow 6} + 0,63\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,78\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,60\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,76\chi_{5 \rightarrow 6} - 0,64\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,76\chi_{5 \rightarrow 7} + 0,64\chi_{4 \rightarrow 6}$ $\Psi_1 = 0,81\chi_{5 \rightarrow 6} - 0,58\chi_{4 \rightarrow 7}$ $\Psi_2 = 0,84\chi_{5 \rightarrow 7} - 0,55\chi_{4 \rightarrow 6}$
				—	5,99	—	3	—	—	
		m-	—	—	4,80	—	1	—	—	
				—	6,03	—	2	—	—	
		n-	C _{2v}	A ₁ → B ₂ (y)	4,76	—	4	—	—	
				A ₁ → A ₁ (z)	6,01	—	9	—	—	
OH	H	—	C _{2v}	A ₁ → B ₂ (y)	4,84	4,51	0,7	—	3,32	$\Psi_1 = 0,76\chi_{4 \rightarrow 5} + 0,65\chi_{3 \rightarrow 6}$ $\Psi_2 = 0,79\chi_{4 \rightarrow 6} - 0,61\chi_{3 \rightarrow 6}$
				A ₁ → A ₁ (z)	6,08	5,91	3	—	3,78	

* Ось z всегда совпадает с направлением оси симметрии C_v.

** O-O переход.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КАРБОКСИЗАМЕЩЕННЫХ
ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
МЕТОДАМИ УФ- И КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Г. В. Ратовский, О. А. Распопина,
В. Л. Белобородов, Ю. Л. Фролов,
Ю. А. Мансуров, Г. Г. Скворцова

В настоящей работе изучены свойства возбужденных состояний молекул ряда фуранатов и фурилакрилатов, охарактеризованы особенности внутримолекулярных взаимодействий в данных соединениях. Нами были получены характеристики спектров УФ-поглощения в области 190—400 нм на приборе «Спектромом-201» и измерены частоты и интегральные интенсивности линий комбинационного рассеяния, соответствующих колебаниям основных структурных групп, на приборах ИСП-51 и ДФС-12.

Для более четкой интерпретации электронных переходов использовались результаты квантовомеханических расчетов по методу Паризера — Парра — Попла. При расчете электронных переходов учитывались все однократно возбужденные корфигурации. Интегралы электронного отталкивания оценивались по формуле Паризера — Парра и по формуле Матага — Нишимото. Природа электронного перехода рассматривалась с учетом конфигураций, дающих наиболее значительный вклад; для каждой конфигурации оценивался статистический вес основных структурных групп занятой и свободной орбитали.

Анализ спектров УФ-поглощения показывает, что при сопряжении карбонильной группы с фурановым кольцом появляется интенсивная полоса УФ-поглощения с максимумом при 267 нм. Донорный эффект метокси-группы при карбониле приводит к существенному гипсохромному сдвигу этой полосы, в случае винилокси-группы сдвиг более слабый (табл. 1, соед. 1, 2, 3).

Таблица 1

№ со- едине- ния	Вещество		λ_1 ,	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	f_1	λ_2 ,	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	f_2	λ_3 ,	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	f
			нм			нм		нм			
1	C ₄ O—СОН	Ц	224	2,4	0,06	267	16	0,29			
2	C ₄ O—СООСН ₃	Ц	220	3,6	0,07	245	15	0,28			
3	C ₄ O—СООСН=СН ₂	Ц	218	5,7	0,13	255	17,7	0,36			
4	C ₄ O—СН=СНСООС ₂ H ₅	Н							294	24	0,51
5	C ₄ O—СН=СНСООСН= =СН ₂	Г	201	8,6		234	3,8	0,18	305	28	0,65
6	O ₂ N—C ₄ O—СООСН= =СН ₂	Д	216	12	0,30	240	4,8	0,07	301	11,5	0,30
7	Br—C ₄ O—СООСН=СС ₂	Ц	218	6	0,15	270	20	0,43			

Примечание. Растворители: Г — гектан, Д — диоксан, Н — нонан, Ц — циклогексан.

Таблица 2

№ соедине- ния	Соедине- ние	E	f	L	C=O		C ₄ O		O		(C=C) _{вин}	
					осн.	возб.	осн.	возб.	осн.	возб.	осн.	возб.
1	C ₄ OSO	5,37	0,43	0,99	0,12	0,51	0,88	0,49				
				0,10	0,02	0,33	0,97	0,67				
		6,04	0,08	0,87	0,02	0,51	0,97	0,49				
		6,72	0,08	0,35	0,12	0,15	0,88	0,85				
				0,9	0,12	0,33	0,88	0,67				
				0,25	0,02	0,51	0,97	0,49				
2	C ₄ OSOO	5,51	0,45	0,98	0,10	0,40	0,87	0,58	0,03	0,02		
				0,83	0,10	0,40	0,87	0,58	0,03	0,02		
		6,10	0,07	0,33	0,17	0,35	0,83	0,63	0	0,02		
		6,73	0,14	0,76	0,44	0,40	0,26	0,58	0,29	0,02		
				0,52	0,17	0,35	0,83	0,63	0	0,01		
3	C ₄ OC ₃ O ₂	5,46	0,45	0,94	0,19	0,42	0,76	0,54	0,02	0,01	0,02	0,01
				0,29	0,04	0,42	0,11	0,54	0,19	0,01	0,65	0,01
		5,99	0,09	0,85	0,04	0,42	0,11	0,55	0,19	0,01	0,65	0,01
				0,32	0,19	0,42	0,76	0,54	0,02	0,01	0,02	0,01
		6,11	0,16	0,81	0,02	0,42	0,95	0,57	0	0,01	0	0,01
				0,31	0,19	0,20	0,76	0,78	0,02	0	0,02	0

Расчитанные характеристики данного электронного перехода указывают, что в соответствующих занятых орбиталях велик вклад фуранового кольца, а в свободных — вклад фуранового кольца понижается, но значительно увеличивается вклад карбонильной группы (табл. 2, соед. 1, 2, 3), т. е. переход сопровождается существенным переносом заряда с кольца на карбонильную группу. Эфирный кислород не принимает участия в этом электронном переходе, но его конкурирующий эффект ослабляет перенос заряда между кольцом и карбонильной группой и приводит к увеличению энергии перехода. Винильная группа в обсуждаемом переходе также участия не принимает, но играет активную роль в переходе с более высокой энергией, в котором участвуют все структурные группы.

Аналогичная схема описывает природу длинноволновой полосы эфиров фуриллакриловой кислоты, причем соответствующий переход сопровождается переносом заряда с фуранового кольца на винилкарбонильную группу.

Перераспределение электронной плотности при возбуждении молекулы должно приводить к возрастанию поляризуемости и значительному увеличению интенсивности линий КР. Действительно, I_{1730}^{∞} резко увеличивается благодаря взаимодействию карбонильной группы с фурановым кольцом и фурилвинильной системой (табл. 3, соед. 1—4). Конкурирующий эффект эфирного кислорода ослабляет эти эффекты (см. табл. 3, соед. 1, 2). Влияние винильной группы передается через сложноэфирный мостик и приводит к возрастанию интенсивностей линий фуранового кольца и дизамещенной двойной

№ соеди- нения	Вещество	Интегральная интенсивность					
		C ₄ O (1015)	C ₄ O (1385)	C ₄ O (1470)	C=C (~1630)	O-C=C (~1640)	C=O (~1720)
1	C ₄ O—COH		360	430			450
2	C ₄ O—COOCH ₃		110	395			210
3	C ₄ O—COOCH=CH ₂		200	460		90	290
4	C ₄ O—CH=CHCOOC ₂ H ₅	530	630	1620	4960		550
5	C ₄ O—CH=CHCOOCH=CH ₂	1200	1400	3900	12500		1650
6	O ₂ N—C ₄ O—COOCH=CH ₂			8000			
7	Br—C ₄ O—COOCH=CH ₂			850		130	240
8	CH ₃ COOCH=CH ₂					30	15

связи в виниловых эфирах пироксалиевой и фурилакриловой кислоты (табл. 3, соед. 2—3 и 4—5); при этом наблюдается и увеличение интенсивности линии винильной группы (табл. 2, соед. 3, 7, 8).

Природа этого взаимодействия через сложноэфирный мостик определяется, вероятно, свойствами высокоэнергетических переходов, в которых активно участвуют винилоксигруппа и фурановое кольцо.

ПЕРЕХОДЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С ДВУМЯ $\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ и $\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$ ГРУППАМИ

Г. Н. Копылова, Ю. П. Морозова

Хромофор $>C=O$ в насыщенных карбонильных соединениях характеризуется интенсивной $\pi \rightarrow \pi^*$ полосой в области 1550 \AA ($\lg \epsilon = 4,3$), $n \rightarrow \sigma^*$ полосой в области 1750 \AA ($\lg \epsilon = 4$) и низкоинтенсивной $n \rightarrow \pi^*$ полосой в области 2900 \AA . Для алифатических дикарбонильных соединений с альдегидной и кетонной группами наблюдаются две $n \rightarrow \pi^*$ полосы поглощения в области $2000\text{--}4500 \text{ \AA}$. Для diketонов $\lambda_{\text{макс}}$ первой полосы 2800 \AA , $\epsilon_{\text{макс}} = 20$; $\lambda_{\text{макс}}$ второй полосы 4200 \AA , $\epsilon_{\text{макс}} \approx 10$. Интенсивность этих полос в значительной степени зависит от взаимного пространственного расположения групп [1].

В данной работе были исследованы электронные спектры поглощения дикарбоновых кислот $\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{HO} \end{array} - (\text{CH}_2)_n - \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ и эфиров не-

Соединение	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C} \\ \text{HO} \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$	I				II	
		λ'	ε'	λ''	ε''	λ	ε
Щавелевая кислота, $n=0$		250	39	330	1,63	370	1,12
Янтарная » $n=2$		260	0,75	320	0,027	355	0,014
Глутаровая » $n=3$		270	0,31	320	0,18	370	0,085
Адипиновая » $n=4$		—	—	310	0,18	350	0,12
Пробковая » $n=6$		270	0,25	305	0,15	353	0,09
Азеланиновая » $n=7$		—	—	315	0,77	340	0,40
Себациновая » $n=8$		—	—	305	0,09	360	0,045

которых кислот. Для этих соединений характерны две полосы $n \rightarrow \pi^*$ типа в области $2300 - 4000 \text{ \AA}$ (табл. 1). Обе полосы имеют довольно низкую интенсивность и испытывают голубой сдвиг при переходе от неполярного растворителя к полярному (для янтарной кислоты сдвиг примерно 100 \AA).

Следует отметить, что первая полоса на $2600 - 3300 \text{ \AA}$ довольно широкая, имеет колебательную структуру ($\nu = 1200 \text{ см}^{-1}$). Частота колебания соответствует колебанию возбужденной $\text{C}=\text{O}$ -группы. Форма этой полосы зависит от констант кислотности исследуемых соединений.

Из табл. 1 видно, что довольно сильное разобщение хромоформных групп не сопровождается резким уменьшением интенсивности даже в конце ряда. Положение полос поглощения не зависит от числа метиленовых групп, величина расщепления составляет $6000 - 7000 \text{ см}^{-1}$.

В работе [2] оценена возможная величина расщепления между n и π^* уровнями для соединений с двумя карбонильными группами. Эти соединения были разбиты на три группы в зависимости от величины расщепления: с большим расщеплением ($14000 - 16000 \text{ см}^{-1}$), с малым или нулевым и промежуточным расщеплением ($4000 - 8000 \text{ см}^{-1}$). Наши соединения принадлежат к третьей серии взаимного расположения n и π^* уровней.

Интенсивность наблюдаемых полос поглощения довольно низкая ($f = 10^{-6} - 10^{-7}$) по сравнению с альдегидами и кетонами. Изменение интенсивности $n \rightarrow \pi^*$ полосы поглощения ($\lambda = 2800 \text{ \AA}$) следует за изменением интенсивности перехода $n \rightarrow \sigma^*$ (табл. 2) [3].

Введение эфирной группы приводит к появлению более четкой структуры полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 2600 - 2800 \text{ \AA}$. Обе полосы возрастают по интенсивности под действием соляной кислоты (см. табл. 3, 2). Как правило, в присутствии кислоты $n \rightarrow \pi^*$ полоса поглощения должна уменьшать свою интенсивность, последнее характерно для $n \rightarrow \pi^*$ перехода ароматических карбонильных соединений.

Таблица 2

Соединение	$\lambda, \text{Å}$	ϵ
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ $n=0, 1, 3$	2000—2040	1100—1000
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ $n=0, 1, 3, 6$	1870—1900	1000
Монозамещенные $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ метил, гидроксил, метокси	2020	109, 152, 170

Отмеченный факт возрастания интенсивности, возможно, может служить подтверждением большой делокализации n -электронов по σ -связям в алифатических соединениях с карбоксильной группой по сравнению с ароматическими.

Приведенные данные показывают, что дикарбоновые кислоты и их эфиры по своему спектроскопическому проявлению подобны

дикарбонильным соединениям с $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ группами (табл. 3).

Таблица 3

$\text{R}_6-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	I				II	
	λ'	ϵ'	λ''	ϵ''	λ	ϵ
Щавелевая кислота, $n=0$; $\text{R}=\text{CH}_3$	250	39	330	1,63	370	1,12
Диметилвый эфир щавелевой кислоты, $n=0$; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$	250	47,5	325	0,032	350	0,015
Янтарная кислота, $n=2$	260	0,75	320	0,027	355	0,014
Диметилвый эфир янтарной кислоты, $n=2$; $\text{R}=\text{CH}_3$	280	0,18	310	—	340	0,009
Диэтиловый эфир янтарной кислоты, $n=2$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$	260	0,20	320	0,08	345	0,025
Натрий янтарнокислый, $n=2$; $\text{R}=\text{Na}$	265	0,48	300	0,32	350	0,15

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Ф. Большаков, В. С. Ватаго, Ф. Б. Агрест. Ультрафиолетовые спектры гетероорганических соединений. Л., «Химия», 1969.
- W. Nyg, J. Kuhn, K. J. Seibold, H. Labhart, G. Wagniere. Helv. chim. Acta, 54, 5, 1451—1466 (1971).
- J. A. Pople, J. W. Sidman. J. Chem. Phys., 27, 6, 1270 (1957).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТИЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ

Н. И. Голованова, Ю. Л. Фролов, Н. И. Шергина,
А. С. Нахманович, В. И. Кнутов

С целью изучения взаимодействия заместителей через ацетиленовую связь нами исследованы ИК- и УФ-спектры тиенилацетиленовых кетонов, представленных в таблице.

Сопоставление ИК-спектров кетонов показывает, что частота валентного колебания и интенсивность полосы поглощения карбонильной группы меняются незначительно. В кетонах (VII и VIII) с увеличением сопряженной цепи обнаруживается слабая тенденция

Спектральные характеристики и дипольные моменты кетонов $C_4H_3SCOC\equiv C-R$

	R	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	$A_{C=O}$	$\Delta\nu_{OH}$	$\mu_{оп}$	$\mu_{вмч}$
I	C_4H_9	2232	1636	2,42	190	4,33	3,67
II	CH_3	2230	1637	2,38	188	—	—
III	C_3H_7	2230	1637	2,40	187	—	—
IV	$Si(CH_3)_3$	2148	1636	2,48	175	—	—
V	Bч	2198	1640	2,51	152	3,37	3,8
VI	H	2095	1640	2,62	155	3,49	3,8
VII	C_6H_5	2198	1634	2,80	185	4,30	3,66
VIII	C_4H_5S	2188	1632	3,25	176	4,14	3,49

к росту интенсивности полосы $C=O$ и понижению ее частоты. Из полученных данных следует, что величины $A_{C=O}$ и $\nu_{C=O}$ являются малочувствительными к электронному взаимодействию. Подходящей характеристикой электронного распределения для карбонильных соединений может служить их основность [1].

Оценка основности проводилась по смещению полосы валентного колебания ОН фенола, растворенного в кетонах.

Электронодонорные алкильные группы (I—III) увеличивают протонакцепторную способность карбонильного кислорода в сравнении с незамещенным кетоном (VI). Замена алкильных радикалов на триметилсилильную группу (IV) вызывает понижение $\Delta\nu_{OH}$, которое трудно объяснить исходя из представлений только об индуктивном влиянии этой гупшировки и вероятнее всего можно объяснить акцепторными свойствами кремния.

Следовало ожидать понижения основности кетона (V) по сравнению с (VI), однако $\Delta\nu_{OH}$ у них практически одинаковы. По-видимому, это связано с индуктивным и мезомерным эффектами брома, ко-

торые взаимно компенсируются. По степени влияния на основность заместители располагаются в ряд: $\text{Alk} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \approx \text{C}_4\text{H}_9\text{S} > \text{H} \approx \text{Br}$. В такой же последовательности изменяются величины дипольных моментов кетонов, а также константы диссоциации пропиловых кислот, имеющие аналогичные заместители при ацетиленовой связи. Между этими величинами существует линейная зависимость, выраженная уравнениями

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = 36,02\mu + 30,8 \quad (r=0,989; \Delta\nu_{\text{OH}} = 57,23PK_a - 236 \quad (r=0,996).$$

Значения μ , $\Delta\nu_{\text{OH}}$ и PK_a не коррелируются с σ -константами Гаммета заместителей. Эти данные свидетельствуют о различном взаимодействии в ряду ацетиленовых и ароматических производных.

Исследуемые кетоны, в которых гетероцикл не имеет оси симметрии по линии связи с карбонильной группой, могут существовать в виде двух плоских конформаций с *цис*- или *транс*-расположением гетероатома и кислорода карбонильной группы [2, 3]. Сопоставление опытных и рассчитанных дипольных моментов показывает, что наиболее вероятной является структура, у которой атом гетероцикла и кислорода C=O-группы расположены по одну сторону от простой связи, т. е. *S*, *о*-*цис*-изомеры. Противоположное положение гетероцикла приводит к структуре с заниженным рассчитанным значением дипольного момента (1,3—1,5 *D*).

В кетонах (VII—VIII), содержащих два цикла на концах цепи, возможно существование изомеров, отличающихся ориентацией бензольного и тиофенового колец (рис. 1). Эта возможность следует из электронной структуры ацетиленовой связи, π -электроны которой

находятся в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Мы полагаем, что в молекуле образуются две системы π -связей (модели I и II).

В модели II одна из π -систем вызывает встречную поляризацию второй π -системы. В итоге может меняться заряд на атоме кислорода карбонильной группы, а следовательно, и его основность. Для изучения такой возможности нами проведен расчет π -электронной плотности двух конформеров по методу ППП.

Зарядности атомов и связей, полученные в результате расчета, представлены на рис. 2. При рассмотрении данных можно отметить увеличение отрицательного заряда на атоме кислорода карбонильной группы у плоского изомера. Изменения знаков π -зарядов на ато-

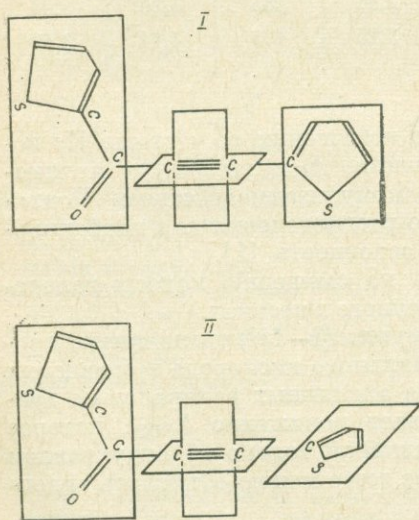


Рис. 1. Вероятные конформации в 1,3-ди(2-тиенил)пропан-2-оне-1.

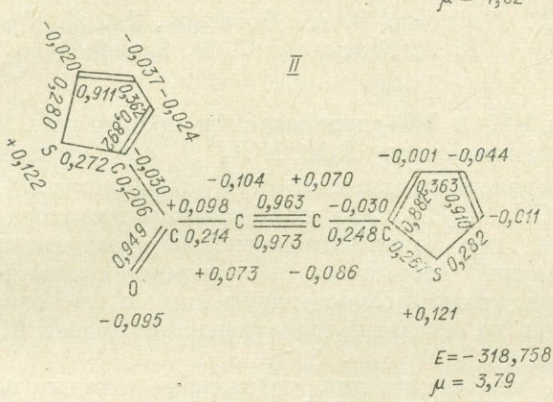
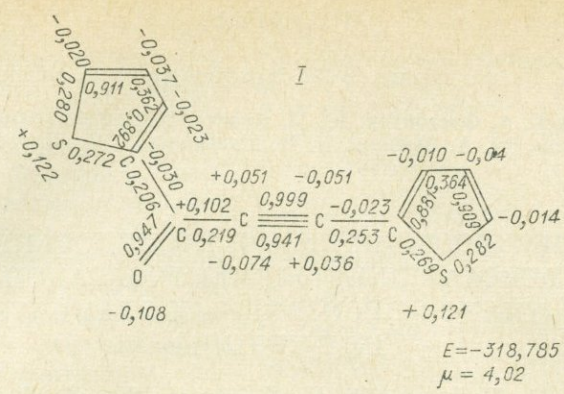


Рис. 2. Заселенности атомов и связей в конформерах.

мах углерода тройной связи в изомерах соответствуют представлениям о поляризации в этих структурах. Вычисленные на основании полученного распределения электронной плотности дипольные моменты близки (3,79 и 4,02Д) и не дают возможности отдать предпочтение какой-либо из конформаций. Вероятность существования двух изомеров подтверждается и близкими значениями рассчитанных полных энергий $E_{пл} = -318,785$ эВ, $E_{непл} = -318,758$ эВ. При образовании водородных связей может стабилизироваться одна из структур. Хотя и нет оснований связывать основность с преимущественным существованием того или иного изомера в данной среде тем не менее это может быть одной из возможных причин наблюдаемых эффектов.

В УФ-спектрах кетонов в растворе циклогексана имеются три полосы в области 220, 275, 300 нм. Квантовомеханический расчет простой модели молекулы показал, что электронный переход в длинноволновой области связан в основном с переносом заряда на ацетиленовую связь и частично на карбонильную группу. Полосы в области 220 и 275 нм обусловлены переносом зарядов с тиофенового кольца на карбонильную группу.

1. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971.
2. В. И. Савин, С. А. Флегонтов, Ю. П. Китаев. ХГС, 1188 (1970).
3. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, Е. Н. Малышева. ТЭХ, 7, 180 (1971).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСААЛКИЛДИЭЛЕМЕНТООКСАНОВ И -ТИАНОВ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV Б ГРУППЫ

*С. Г. Шевченко, Э. И. Бродская, Ю. Л. Фролов,
Р. Г. Мирсков, М. Г. Воронков*

Методами ИК- и УФ-спектроскопии проводилось изучение гексаалкилдиэлементооксидов $R_3MOM'R_3$ и соответствующих -тианов $R_3MSM'R_3$ производных элементов IV Б группы (M, M' = C, Si, Sn; R, R' = CH₃, C₂H₅). Это исследование достаточно актуально, так как до сих пор физико-химическое изучение этого интересного класса соединений отстает от их синтетического рассмотрения. Полученные результаты сопоставлены нами с имеющимися в литературе данными по гексаалкилдиэлементооргалканам и аналогичным алканам (табл. 1).

Известно, что соединения углерода — алканы не поглощают в УФ-спектрах выше 160 нм [1]. Аналогичные соединения тяжелых элементов IV Б группы поглощают намного выше и по мере утяжеления элемента полоса испытывает bathochromное смещение [2]. Считается, что низкая энергия этих переходов является следствием энергетически доступных *d*-орбиталей элементов. В последнее время появилась другая концепция. Вызвано это тем, что энергия электронного перехода одинаково хорошо отражает свойства как возбужденного, так и основного состояния. Иногда имеющиеся спектральные изменения могут быть полностью объяснены с привлечением последнего [3]. Повышение электроположительности в серии C, Si, Sn

Т а б л и ц а 1

Соединение	λ_{max} , нм
1. Me(CMe ₂) ₂ Me	< 160 *
2. Me(SiMe ₂) ₂ Me	1942
3. Et(SnEt ₂) ₂ Et	232 ³
4. (Et ₃ Si) ₂ O	≪ 190
5. (Et ₃ Sn) ₂ O	200

* Литературные данные.

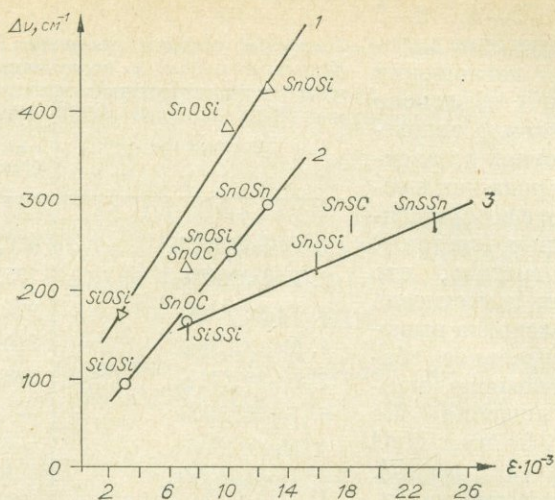
будет иметь результатом более высокую энергию σ -остова. Увеличивающаяся при этом делокализация σ -электронов может привести к дестабилизации высшей занятой молекулярной орбиты и вызвать уменьшение энергии перехода, характеризующего длинноволновое поглощение [4]. Включение в систему элемент — элемент атома кислорода как промежуточного звена приводит к гипсохромному сме-

Смещение частот валентных колебаний χ_{H} фенола и индола в исследованных соединениях

щению (ср. 2—4, 3—5 табл. 1). Возмущение длинноволнового поглощения может быть объяснено взаимодействием энергетических уровней p_z электронов кислорода как с основным, так и с возбужденным состоянием системы. Интересно отметить, что кислород как заместитель при атоме элемента вызывает незначительное bathochrome смещение максимума поглощения Me $(\text{SiMe}_2)_3\text{Me}$ —215 нм, MeO $(\text{SiMe}_2)_3\text{OMe}$ —222 нм [5].

В связи с вышесказанным представляло интерес выяснить, как изменяется электронная структура $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$ и $\text{M}-\text{S}-\text{M}'$ групп в основном состоянии. Эти результаты были получены из рассмотрения основных свойств исследованных соединений. В качестве меры основности было выбрано смещение частот валентных колебаний протонодонорных групп фенола и индола в ИК-спектрах. Полученные данные систематизированы в табл. 2. Сравнивая между собой ди-третбутиловый эфир (4), бутокситриэтилсилан (5) и гексаметилдисилоксан (7) можно заметить, что при переходе (4) \rightarrow (5) разница в смещении частот составляет 48 см^{-1} . В то же время соответствующая разница между (4) и (7) равна 100 см^{-1} . Эти величины хорошо согласуются с имеющимся в литературе предположением [6] о более сильной делокализации электронной плотности с кислорода гексаметилдисилоксана. При рассмотрении кислородсодержащих соединений выявляется следующий ряд изменения основных свойств: $\text{SnOSn} > \text{SnOSi} > \text{COC} > \text{SiOC} > \text{SnOC} > \text{SiOSi}$. Аналогичной тенденции следуют и сульфиды: $\text{SnSC} > \text{SnSSn} > \text{SnSSi} > \text{SiSSI}$. Аномально ведут себя соединения (5) и (10). Обращает на себя внимание изменение $\Delta\nu_{\chi_{\text{H}}}$ в ряду $\text{SnOSn} > \text{COC} > \text{SiOSi}$. Этот факт хорошо интерпретируется с точки зрения сочетания индуктивного и акцепторного механизмов передачи электронного влияния на атом кислорода или серы. Передача электронов по индуктивному механизму ослабляется от Sn к Si и C. Изменение электроноакцепторных свойств носит несколько иной характер, а именно: $\text{Si} > \text{Sn} > \text{C}$ [7]. Сравнивая это с изменением основных свойств, можно сделать вывод о конкурирующем влиянии двух эффектов. При этом слабый эффект подавляется, и группа Alk_3Sn проявляет более характерный для себя положительный индуктивный эффект, а Alk_3Si — акцепторный.

Соединение	$\Delta\nu_{\text{OH}}$, см^{-1} (Фенол)	$\Delta\nu_{\text{NH}}$, см^{-1} (индол)
	1. $\text{Et}_3\text{SnOSnEt}_3$	420, 270
2. $\text{Et}_3\text{SnOSiEt}_3$	375, 250	239
3. $\text{Et}_3\text{SnOCMe}_3$	224, 148	164
4. $\text{Me}_3\text{COCMe}_3$	310, 230 ⁶	181 ⁶
5. $\text{Et}_3\text{SiOCMe}_3$	262, 164	154
6. $\text{Et}_3\text{SiOSiEt}_3$	— —	—
7. $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	165 ⁶	89 ⁶
8. $\text{Et}_3\text{SnSSnEt}_3$	260	
9. $\text{Et}_3\text{SnSSIEt}_3$	232	
10. $\text{Et}_3\text{SnSCMe}_3$	265	
11. $\text{Et}_3\text{SiSSIEt}_3$	158	



Зависимость характеристики основного состояния $\Delta\nu_x$ —н от характеристики 1, 2 и 3-го возбужденного состояния ϵ на длине волны 200 нм.

Результаты по основности хорошо согласуются с данными по УФ-спектрам. Для всех изученных нами соединений имеются общие закономерности: чем ниже в периодической системе расположен атом элемента, тем больший батохромный сдвиг испытывает край полосы поглощения. Сам максимум лежит у отдельных соединений на границе вакуумного ультрафиолета. Для тианов появляется второй максимум в виде перегиба в области 250 нм, подчиняющийся приведенному выше правилу. Изменение экстинкции поглощения на длине волны 200 нм симбатно изменению электронной плотности на атомах кислорода или серы (см. рисунок). Наблюдаемая корреляция между характеристикой электронного перехода ϵ и $\Delta\nu_{xH}$ — характеристикой основного состояния позволяет предположить, что основное состояние вносит значительный вклад в энергию длинноволнового электронного перехода.

Экспериментальная часть. ИК-спектры были получены при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в области 3100—3700 cm^{-1} . Сдвиги частот валентных колебаний ОН-группы фенола определялись в тройных системах $R_3M\Gamma M'R_3 + C_6H_5OH + CCl_4$, где $\Gamma = O, S$ ($C_B = 0,3$ моль/л, $C_F = 0,02$ моль/л, $d = 0,4$ см). Индол снимался в бинарных смесях с исследованными соединениями ($C = 0,05$ моль/л, $d = 0,1$ см).

УФ-спектры были получены в *n*-гексане на ультрафиолетовом спектрофотометре SP-8000 ($C_B = 10^{-2} - 10^{-4}$ моль/л, $d = 0,01$ см).

1. B. A. Lambos, P. Sanvagean, C. Sandorfy. J. Mol. Spectrosc., 24, 253 (1967).
2. C. G. Pitt. J. Amer. Chem. Soc., 91, 6613 (1969).
3. C. G. Pitt, M. S. Habersom, M. M. Bursey, P. F. Rogerson. J. Organometal. Chem., 15, 359 (1968).
4. C. G. Pitt, M. M. Bursey, P. E. Rogerson. J. Amer. Chem. Soc., 92, 519 (1970).
5. W. H. Atwell, D. R. Weyenberg. J. Organometal. Chem., 7, 71 (1967).
6. M. Horak, V. Bazant, V. Chvalovsky. Collect. Czech. Chem. Commun., 25, 2822 (1960).
7. C. G. Pitt. Chem. Commun., 15, 816 (1971).

РАСЧЕТ ПИРИДИНА, ПИРАЗИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОЙ МЕТОДОМ ППДП/2

И. В. Соколова, А. Ф. Терпугова

В последнее время усилился интерес к комплексообразованию с n -донорами, т. е. молекулами, содержащими неподеленную пару электронов [1]. Это связано с тем, что n -донорные и σ -акцепторные комплексы относительно стабильны и n -донорное взаимодействие в противоположность π -донорному локализовано на одном атоме, поэтому можно изучать влияние различных факторов на связь.

Гетероциклические ароматические соединения хорошие n -доноры. Они образуют сильные водородные связи и устойчивые π - σ -комплексы. Чтобы выяснить, как образование водородной связи влияет на электронные характеристики и спектры, проведен расчет пиридина, пирозина и их комплексов с водой методом полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ППДП/2) [2] со спектротрической параметризацией [3]. Спектр исследуемых молекул рассчитан с учетом конфигурационного взаимодействия. Данные о строении молекул пиридина и пирозина взяты из работы [4]. Использован следующий набор параметров: двухцентровые двух-электронные кулоновские интегралы рассчитаны по формуле Оно [5], значения потенциалов ионизации и электронного средства взяты из таблиц Хинце и Джаффе [6]. Для получения лучшего согласия с экспериментальным спектром пиридина [7, 8] мы, аналогично авторам работы [9], изменили основные члены по сравнению с оригинальными значениями Сантри, Попла и Сегала: $U_{N(s)} = -14,91$ эВ; $U_{N(P_x)} = -14,42$ эВ; $U_{N(P_y)} = -26$ эВ; $U_{N(P_z)} = -11,42$ эВ. В таблице приведены рассчитанные энергии переходов и силы осцилляторов пиридина и пирозина и имеющиеся экспериментальные данные. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ -типа в азинах являются дипольно разрешенными из-за существенного s -вклада в n -орбиталь (sp^2 -гибридизация). Момент перехода определяется по формуле

$$M_{\sigma \rightarrow \pi^*, z} = 3d_0 \sqrt{2} \sum_A C_{2s, \sigma}^A C_{2P_z}^A z_A^{-1},$$

где $d_0 = 0,529 \text{ \AA}$; z — показатель слейтеровой экспоненты. Оцененные

Состояние	$E_{\text{выч}}$ (Å)	$f_{\text{выч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$f_{\text{эксп}}$
<i>В пиридине</i>				
T_{π, π^*}	3370		3245	
T_{n, π^*}	3102			
S_{n, π^*}	2950	0,002	2940	0,003
$S_{1\pi, \pi^*}$	2496	$0,3 \cdot 10^{-3}$	2564	0,03
$S_{2\pi, \pi^*}$	2412	0,011		
<i>В пиразине</i>				
T_{1n, π^*}	3974		3734	$0,8 \cdot 10^{-8}$
T_{2n, π^*}	3262			
S_{1n, π^*}	3860	0,008	3280	
S_{2n, π^*}	3203	$0,4 \cdot 10^{-3}$	3240	0,01
$S_{1\pi, \pi^*}$	2386	$0,3 \cdot 10^{-3}$	2580	0,1
$S_{2\pi, \pi^*}$	2339	0,038		

нами силы осцилляторов $n \rightarrow \pi^*$ -переходов немного выше экспериментальных, так как в эксперименте имеется дополнительный вклад в интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ -перехода запрещенной компоненты в результате колебательного смешивания (n, π^*)-состояния с (π, π^*)- и (σ, σ^*)-состояниями.

При расчете комплексов пиридина и пиразина с водой было принято, что ось водородной связи совпадает с направлением оси неподеленной пары атома — акцептора протона. При образовании Н-связи пиридина с водой в основном состоянии молекула пиридина отдает 0,005 полного электронного заряда [10], т. е. донор электронов теряет незначительную часть заряда, но в нем происходит сильное смещение электронного облака в сторону присоединившейся молекулы воды. Данный результат согласуется с выводами А. Н. Сидорова, исследовавшего взаимодействие пиридина и воды по инфракрасным спектрам поглощения [11]. В возбужденном состоянии перенос заряда значительно больше: 0,4 электрона отдает молекула *N*-гетероцикла. $n \rightarrow \pi^*$ -полосы гетероциклов испытывают значительный коротковолновый сдвиг, а $\pi \rightarrow \pi^*$ — меньший сдвиг в длинноволновую сторону. Так, первая $n \rightarrow \pi^*$ полоса в комплексе пиразин + H_2O сдвигается на 320 Å в голубую сторону, а вторая $n \rightarrow \pi^*$ — на 140 Å по сравнению с $n \rightarrow \pi^*$ в молекуле пиразина. Первая и вторая $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы сдвигаются в красную сторону на 60 и 50 Å соответственно, что находится в согласии с экспериментом. Сила осциллятора первого $n \rightarrow \pi^*$ -перехода уменьшается, а второго — увеличивается по сравнению с индивидуальной молекулой пиразина. Следовательно, метод ППДП/2 не только дает правильное распределение электронной плотности, но и хорошо отражает спектральные изменения, происходящие при образовании водородной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Rose. *Molecular Complexes*. Pergamon Press, 1967.
2. J. Pople, D. Santry, G. Segal. *J. Chem. Phys.*, **43**, 129 (1965).
3. Del Bene, H. H. J. Jaffe. *Chem. Phys.*, **48**, 1807 (1968).
4. T. Jonesawa, H. Kato. *Theoret. Chim. Acta*, **13**, 125 (1969).
5. K. Ohno. *Theoret. Chim. Acta*, **2**, 219 (1964).
6. H. Hinze, H. H. J. Jaffe. *Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962).
7. Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., «Химия», 1974, с. 123.
8. J. E. Parkin, K. K. Innes. *J. Molecular Spectr.* **15**, 407 (1965).
9. O. C. Hofer, R. M. Hedges. *Chem. Phys. Letters*, **6**, 67 (1970).
10. K. K. Innes, J. P. Byrne, I. G. Ross. *J. Molecular Spectr.*, **22**, 125 (1967).
11. А. Н. Сидоров. *Оптика и спектроскопия*, **8**, 51 (1960).

УФ-, ИК-, ПМР-СПЕКТРЫ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОМПЛЕКСОВ ТРИНИТРОБЕНЗОЛА И ХЛОРИСТОГО ПИКРИЛА С АЛКОКСИИОНАМИ

*Г. Л. Рыжова, Б. Ф. Минаев,
С. С. Кравцова, Т. Т. Куряева*

Возникновение интенсивной окраски при добавлении оснований к растворам ароматических тринитросоединений известно еще с 1882 г. [1]. Однако строение образующихся комплексов, поглощающих свет в видимой и УФ частях спектра, до сих пор окончательно не выяснено. Для таких комплексов было предложено несколько структурных формул, из которых наибольшее признание получила структура Мейзенгеймера или структура σ -комплекса [2]. В данной работе мы приводим некоторые экспериментальные и теоретические аргументы, которые показывают, что структура окрашенных комплексов лучше может быть описана донорно-акцепторной моделью с локальным взаимодействием донора с образованием π -комплекса по нитрогруппам тринитросоединения. Эта модель предлагается нами на основании изучения стехиометрического состава выделенных комплексов как в твердой фазе, так и в растворе, изучения электронных, ИК- и ПМР-спектров.

Нами были выделены комплексы симм. ТНБ и хлористого пикрила с алкоксионами состава 1:1, 1:2, 1:3. Спектры ПМР-комплексов хлористого пикрила и симм. ТНБ с алкоксионами состава 1:3 имеют сигналы, характерные для «ароматических протонов» в области 8,8 и 7,3 м. д. Изучение ИК- и КР-спектров также указывает на сохранение «ароматического» характера кольца. Наибольшие изменения в ИК-спектрах при комплексеобразовании связаны с частотами NO_2 -группы; характеристические частоты валентных колебаний ароматического кольца, — $\text{C}=\text{C}$ - и $-\text{C}-\text{H}$ -связей в комплексах состава 1:3 сохраняются.

При изучении электронных спектров поглощения комплексов тринитроароматических соединений с алкоксионами до сих пор не рассматривались изменения спектров индивидуальных нитросоединений при комплексообразовании в ультрафиолетовой части спектра. Нами отмечено, что полосы поглощения в ультрафиолетовой области не претерпевают существенных изменений при комплексообразовании. Природа полос также не изменяется при комплексообразовании. Новые полосы поглощения в видимой части спектра, возникающие при комплексообразовании, могут быть интерпретированы как полосы переноса заряда. Мы выполнили расчет по методу Паризера — Парра — Попла (ППП) с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) для возбужденных состояний [3]. В выбранной модели комплекса атом кислорода алкоксигруппы расположен над атомом азота нитрогруппы на расстоянии 3Å. От каждого донора в расчет взята только одна атомная орбиталь, которая является орбиталью неподеленной пары на атоме кислорода и таким образом целиком определяет донорные свойства $-\text{OCH}_3$ -группы. Резонансный интеграл между АО донора и π -орбиталью азота NO_2 -группы взят равным 0,3 эВ, поэтому основным взаимодействием между донором и акцептором является кулоновское отталкивание электронов, учет резонансного интеграла дает правильное описание спектральных свойств комплексов.

Расчеты показывают, что изученные нами комплексы характеризуются значительным переносом заряда в основном состоянии. Анализ матрицы заселенности позволяет сделать вывод, что наибольшие изменения зарядов (q_μ) и порядков связей ($p_{\mu\nu}$) при комплексообразовании происходят в нитрогруппе. Изменения $p_{\mu\nu}$ в кольце незначительны. Это согласуется с результатами ИК-спектроскопии. ПМР-сдвиги в комплексах хлористого пикрила (табл. 1) рассчитаны с учетом величин диамагнитных вкладов. Изменение ПМР-сигнала при переходе от бензола к хлористому пикрилу было использовано для калибровки зависимости величины сдвига от заряда на атомах углерода (q_μ). Как видно из табл. 1, сдвиги в сильном поле при комплексообразовании согласуются с экспериментом. Для комплексов ТНБ, вследствие более высокой симметрии, по-видимому, возрастает

Т а б л и ц а 1

Интерпретация ПМР-сдвигов.

Соединение	q_μ^c	ПМР δ (мд)	
		экспер.	расчет
Бензол	0	7,27	7,27
Хлористый пикрил	0,182	9,16	9,16
Комплекс состава 1 : 2 . . .	0,144	8,63	8,74
	0,141	8,75	8,77
Комплекс состава 1 : 3 . . .	0,130	8,79	8,62

Таблица 2

Спектры нитросоединений

D_{3h}	Тринитробензол				Хлористый пикрил				
	E (эВ)		f		C_{2v}	E (эВ)		f	
	расчет	экспер.	расчет	экспер.		расчет	экспер.	расчет	экспер.
E'' , A''	нл	3,6—3,8	—	Слаб.	B_1	нл	3,4	—	Слаб.
E'' , A''	нл	4,1—4,3	—	Слаб.	A_2	нл	3,6	—	Слаб.
A_2'	4,61	} 4,82	0	Инт.	A_1	4,31	} 4,31	0,005	Перегиб
A_1'	4,82		0		B_2	4,56		0,089	
E'	5,11		0,172		B_2	4,94		0,012	
					B_2	5,24		0,296	

Таблица 3

Спектры комплексов

Комплекс ТНБ состава 1:2				Комплекс ТНБ состава 1:3				Комплекс хл. пикрила состава 1:3						
C_s	E (эВ)		f		C_{3v}	E (эВ)		f		C_s	E (эВ)		f	
	расчет	экспер.	расчет	экспер.		расчет	экспер.	расчет	экспер.		расчет	экспер.	расчет	экспер.
A''	1,05		0,002		A_2	1,38		0		A''	0,94		0,012	
A'	1,09		0		E	1,43		0,001		A'	1,11		0	
A'	1,65		0,019		E	1,43		0,001		A''	1,56		0,001	
A''	2,15		0,012		E	1,82		0,022		A''	1,67		0	
A'	2,50	2,50	0,399	Инт.		1,82		0,022		A'	1,91		0,020	
A'	3,00	2,92	0,472	Инт.	A_1	1,94		0,004		A	2,23		0,008	
						2,21		0,001		A''	2,32		0,024	
					E	2,21		0,001		A'	2,48	2,52	0,262	Инт.
					A_1	2,70	2,64	0,151	Инт.	A'	3,03	3,00	0,408	Инт.
A'	n-π	3,6—3,8	—							A''	нл	3,9		
A''	n-π	4,1—4,3	—							A'	нл	4,1		
A''	4,84		0,040		A_2	4,88		0		A'	4,43	4,63	0,008	Перегиб
A'	4,94	4,68	0,271	Инт.	E	4,98	4,69	0,160	Инт.	A''	4,76	5,04	0,072	Инт.
						4,98		0,160		A'	4,86		0,210	

и вклад таких эффектов, как «токи кольца», а диамагнитный вклад для них не является определяющим.

В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные и экспериментально найденные характеристики хлористого пикрила и ТНБ и их комплексов. Спектры индивидуальных соединений интерпретированы путем сравнения с нитробензолом, расчет которого проведен в полном валентном базисе. Из табл. 2,3 видно, что полосы индивидуальных тринитросоединений в УФ-области существенно не меняются при комплексообразовании, но появляются дополнительно полосы переноса заряда (ПЗ). Расчет предсказывает шесть полос ПЗ в комплексах состава 1 : 2 и девять полос ПЗ для состава 1 : 3. Из них только две полосы являются интенсивными, а остальные почти запрещены. Эти слабые длинноволновые полосы, по-видимому, соответствуют полосам, которые наблюдались в работе [4]. Для комплекса ТНБ состава 1 : 3, имеющему симметрию C_{3v} , предсказана одна интенсивная полоса ПЗ, что находится в согласии с экспериментом.

Таким образом, выбранная модель локализованного π -комплекса дает адекватное описание спектральных свойств в рамках метода ППП. В заключение отметим, что изученные комплексы со временем могут превращаться в парамагнитные продукты. Расчеты показывают, что несколько триплетных ПЗ состояний в комплексах ТНБ и хлористого пикрила лежат ниже основного синглетного состояния. По-видимому, парамагнетизм комплексов можно объяснить на этой основе. Подробные исследования данного вопроса будут продолжены.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Meisenheimer. Ann, 323, 205 (1902).
2. M. R. Crampton. Adv. Phys. Organ. Chem., 7, 211 (1969).
3. Ю. А. Кругляк и др. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Киев, «Наукова думка», 1969.
4. А. Е. Луцкий и др. ЖОХ, 39, 879 (1969).

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ МОЛЕКУЛЫ НИТРОБЕНЗОЛА

Б. Ф. Минаев

Имеется несколько работ по интерпретации спектра нитробензола (НБ) в рамках π -приближения [1—5]. Однако специфика спектра НБ не может быть полностью объяснена на этой основе, поскольку σ -остов молекулы содержит легко возбуждаемые несвязывающие электроны. В данной работе обсуждены свойства спектров поглощения и эмиссии НБ на основе расчета по методу ППДП [6] с учетом вибронных и спин-орбитальных возмущений.

ij*	Расчет				Эксперимент			
	C_{2v}	E (эВ)	f	\vec{r}	E (эВ)	λ , нм	f	\vec{r} [11]
пл*	3B_2	2,73	0		2,62[12]	473	$10^{-7}-10^{-8}$	
сл*	1B_1	3,61	$2,4 \cdot 10^{-3}$	x	3,7[10]	330	0,003	z
сл*	1A_2	4,08	0		4,0	310	0,001	
пл*	3B_2	4,09	0					
пл*	1B_2	4,58	0,018	y	4,4[5]	282	0,012	y
пл*	1A_1	4,82	0,178	z	4,9	250	0,170	z
пл*	1B_2	5,6	0,291	y	} 6,2	200	0,380	y
пл*	1A_1	5,89	0,268	z				
пл*	1B_2	6,1	0,045	y	} 7,6	163	0,870	
пл*	1A_1	7,56	0,891	z				

Молекула НВ имеет симметрию точечной группы C_{2v} . В работе использовался стандартный выбор осей (ось z является C_2 -осью, молекула лежит в плоскости zy) [7]. Расчет спектра проведен с учетом конфигурационного взаимодействия [8] и параметрами, близкими к [9]. Результаты расчета вместе с данными эксперимента приведены в таблице. Расчет основного состояния показывает, что высшими среди заполненных σ -МО являются орбитали $10a_1$ и $8b_2$. (Нумерация включает только валентные орбитали). Они в значительной степени локализованы на нитрогруппе, однако имеют вклады и от атомов кольца, поэтому отнесение их к n-орбиталям весьма условно. В π -системе НВ важными в спектральном отношении являются орбитали кольца $3b_1$ и $2a_2$ (аналоги МО e_{1g} в бензоле) и орбиталь

нитрогруппы $1a_2$. Последняя имеет вид $\varphi(1a_2) \approx (2)^{-\frac{1}{2}} (x_0 - x'_0)$, где $x_0 - 2p_x$ — орбитали атомов кислорода. Низшая свободная орбиталь НВ ($4b_1$) характеризуется сильной локализацией на нитрогруппе. Как следует из расчета, все переходы с энергией меньше 5,8 эВ содержат главный вклад от конфигурации типа $\varphi_i \rightarrow 4b_1$. Для первых двух синглетных состояний (1B_1 и 1A_2) φ_i соответствует орбиталям $10a_1$ и $8b_2$. Таким образом, переходы в эти состояния относятся к $n \rightarrow \pi^*$ -типу. Их можно связать с двумя слабыми полосами 330 и 310 мкм. Наличие этих двух полос в спектре НВ обсуждалось в работе [10].

Оператор дипольного момента \vec{r} преобразуется в группе C_{2v} следующим образом: $a_1(z)$, $b_1(x)$, $b_2(y)$. Поэтому первый $n \rightarrow \pi^*$ -переход ($^1A_1 \rightarrow ^1B_1$) должен быть поляризован вдоль оси x, а второй $n \rightarrow \pi^*$ -переход ($^1A_1 \rightarrow ^1A_2$) запрещен. В эксперименте [11] обнаружена z-поляризация для полосы 330 мкм. Расчет интенсивности переходов объясняет это противоречие, показывая, что чисто электронный переход $^1A_1 \rightarrow ^1B_1$ имеет малую силу осциллятора ($f=0,00024$), поскольку вклад $2S-A_0$ в орбиталь $10a_1$ незначителен. Поэтому наблюдаемая интенсивность и поляризация могут

быть получены только при учете электронно-колебательного (ЭК) взаимодействия. Как видно из таблицы, расчет дает для $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов хорошее согласие с экспериментом, что качественно совпадает с результатами π -приближения [2, 4]. Основным источником интенсивности для $n \rightarrow \pi^*$ -полос должен быть ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ переход с энергией 4,82 эВ, поскольку другой ближайший переход ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ (4;58 эВ) сам имеет малую интенсивность. Состояния 1B_1 и 1A_2 могут смешиваться с состоянием 1A_1 за счет возбуждения квантов колебаний типа b_1 и a_2 соответственно, и, таким образом, полосы 330 и 310 мкм становятся поляризованными вдоль оси z . Момент запрещенного перехода $\vec{q}(S_0 \rightarrow S_1)$ в первом порядке теории возмущений равен [7]

$$\vec{q}(S_0 \rightarrow S_1) = \sum_i \vec{q}(S_0 \rightarrow S_i) \frac{\langle S_1 | H_{\text{ЭК}}^{(\xi)} | S_i \rangle}{E(S_i) - E(S_1)}, \quad (1)$$

где $E(S_i)$ — энергия состояния S_i ; $\langle S_1 | H_{\text{ЭК}}^{(\xi)} | S_i \rangle$ — матричный элемент ЭК взаимодействия за счет колебаний типа ξ . Поскольку в знаменателе (1) входит разница энергий, учтем только два первых $\pi\pi^*$ -синглета. Имеем $q^x({}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1) = 0,029$; $q^z({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1) = 0,657$; $q^y({}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2) = 0,220$ (в единицах $e\dot{A}$). Отсюда для ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ перехода необходимо принять:

$$\begin{aligned} q^z &= 0,094 \quad (\text{за счет } \langle {}^1B_1 | H_{\text{ЭК}}^{(b_1)} | {}^1A_1 \rangle = 0,164 \text{ эВ}); \\ q^y &= 0,010 \quad (\text{за счет } \langle {}^1B_1 | H_{\text{ЭК}}^{(a_2)} | {}^1B_2 \rangle = 0,06 \text{ эВ}), \end{aligned} \quad (2)$$

что дает $\vec{q} = 0,097$. Используя известную формулу [7]

$$f = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu |q|^2 e^{-2}, \quad (3)$$

где ν — частота перехода в см^{-1} , получаем $f({}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1) = 0,003$. Для ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ перехода находим

$$q^z = 0,053 \quad (\text{за счет } \langle {}^1A_2 | H_{\text{ЭК}}^{(a_2)} | {}^1A_1 \rangle = 0,06 \text{ эВ}), \quad f = 0,001. \quad (4)$$

Расчет показывает, что $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход с энергией 5,6 эВ сильно локализован в нитрогруппе (конфигурация $1a_2 \rightarrow 4b_1$). По интенсивности и поляризации он может соответствовать только полосе 200 мкм. (Рассмотрение поляризации и интенсивности данного перехода не согласуется с выводами [1].) В отличие от остальных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов данный переход имеет самый большой обменный интеграл, равный

$$K(1a_2 \rightarrow 4b_1) = (C_{0,4b_1})^2 (\gamma_{00} - \gamma_{00'}), \quad (5)$$

где $C_{0,4b_1}$ — коэффициент у атома кислорода на $4b_1$ МО. Сомножители в (5) велики независимо от выбора аппроксимации для γ_{AB} . Отсюда велико синглет-триплетное ($S-T$) расщепление конфигурации $1a_2 \rightarrow 4b_1$, равное $2K$ и состояние 3B_2 оказывается нижним триплетным

состоянием в молекуле. Поскольку оно локализовано в нитрогруппе, становится ясным, почему фосфоресценция НБ имеет гораздо меньшую частоту, нежели другие замещенные бензола. В работах [2, 3] конфигурация $1a_2 \rightarrow 4b_1$ не учитывалась, поэтому $\pi\pi^*$ -триплеты оказались выше $\pi\pi^*$ -синглета. В методе ППДП S и T состояния $\pi\pi^*$ -типа получаются вырожденными. Оценки с учетом одноцентрового обмена показывают, что $S-T$ расщепление в состоянии B_1 не велико (~ 17 эВ).

Исходя из этих результатов, рассмотрим эмиссионные свойства НБ. Известно, что фосфоресценция НБ имеет время жизни (τ_p) порядка 0,1—1 с, при этом квантовый выход флуоресценции почти отсутствует [12]. Эти закономерности определяются спин-орбитальным взаимодействием (СОВ), которое «смешивает» S и T состояния. Оператор СОВ для молекулы, состоящей из M ядер и N электронов, имеет вид [13, 14]

$$H_{\text{СОВ}} = \sum_{A=1}^M \zeta_A \sum_{i=1}^N \vec{l}_{iA} \vec{S}_i = \sum_{A=1}^M \zeta_A \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} l_{iA}^{\alpha} S_i^{\alpha}, \text{ где } \alpha = x, y, z. \quad (6)$$

Здесь \vec{S}_i и \vec{l}_{iA} — операторы спинового и орбитального угловых моментов в единицах \hbar , ζ_A — константа СОВ для атома A . Оператор СОВ преобразуется по представлениям вектора вращений [7]. В группе C_{2v} им соответствуют a_2 ($H_{\text{СОВ}}^z$), b_1 ($H_{\text{СОВ}}^y$), b_2 ($H_{\text{СОВ}}^x$). Для низшего T состояния отличными от нуля будут элементы

$$\langle {}^3B_2 | H_{\text{СОВ}}^z | {}^1B_1 \rangle, \langle {}^3B_2 | H_{\text{СОВ}}^y | {}^1A_2 \rangle, \langle {}^3B_2 | H_{\text{СОВ}}^x | {}^1A_1 \rangle, \quad (7)$$

где $H_{\text{СОВ}}^z = \sum_A \zeta_A \sum_i l_{iA}^z S_i^z$. Последний элемент в (7) равен нулю в приближении ППДП [14]. Для первых равны соответственно $-i \cdot 9,25 \text{ см}^{-1}$ и $-i \cdot 33,1 \text{ см}^{-1}$ (в расчете учтено, что $\zeta_0 = 152 \text{ см}^{-1}$). Отсюда для фосфоресцентного перехода ${}^3B_2 \rightarrow {}^1A_1$ в первом порядке теории возмущений [13] получим $q^x = -i \cdot 0,35 \cdot 10^{-4} \text{ eÅ}$; во втором порядке, учитывая также (2) и (4), находим $q^z = -i \cdot 2,61 \cdot 10^{-4} \text{ Å}$. По формуле (3) получаем окончательно $f({}^3B_2 \rightarrow {}^1A_1) = 1,61 \cdot 10^{-8}$, что соответствует величине $\tau_p = 0,6$ с. Рассчитанное τ_p находится в хорошем согласии с экспериментом.

Константа скорости флуоресцентного перехода ${}^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$ равна [15].

$$k = 0,462 \cdot \nu^2 f = 1,17 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}. \quad (8)$$

Оценим константу скорости безызлучательного перехода k^1 по теории [16]:

$$k^1 = 0,71 \cdot 10^{12} k^3 B_2 | H_{\text{СОВ}}^z | {}^1B_1 \rangle|^2 \exp \{ -0,25 [E({}^1B_1) - E({}^3B_2)]^{0,4} \} = 0,81 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}. \quad (9)$$

Отношение констант скоростей (8) и (9) определяет отношение квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции. Оно равно примерно 10^{-4} , что соответствует эксперименту [12]. Таким образом, проведенный расчет дает правильное описание спектра эмиссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. E. Peacock. Proc. Phys. Soc., 78, 460 (1961).
2. M. Godfrey, J. N. Murrell. Proc. Roy. Soc., A278, 71 (1964).
3. R. Bazu. Theor. Chim. Acta, 2, 87 (1964).
4. Г.Нага. Mol. Phys., 8, 455 (1964).
5. S. Nagakura, M. Kojima, J. Maruyama. J. Mol. Spectr., 13, 174 (1964).
6. J. A. Pople, G. A. Segal. J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).
7. Г. Джаффе, М. Орчин. Симметрия в химии. М., 1968.
8. Б. Ф. Минаев. Изв. вузов. Физика, 4, 144 (1971).
9. J. Del. Bene, H. H. Jaffe. J. Chem. Phys., 48, 1807, 4050 (1968).
10. Ю. П. Морозова. Канд. дисс. Томск, 1965.
11. H. Labhart, G. Wagniere. Helv. Chim. Acta, 46, 1314 (1963).
12. M. Kasha. Disc. Far. Soc., 9, 14 (1950); J. Am. Chem. Soc., 66, 2100 (1944).
13. L. Goodman, V. G. Krishna. Rev. Mod. Phys., 37, 912 (1962).
- 14: В. Ф. Минаев. Оптика и спектроскопия, 32, 22 (1972).
15. В. Г. Плотников. Оптика и спектроскопия, 32, 39 (1967).
16. G. V. Robinson, R. P. Frosh. J. Chem. Phys., 38, 1187 (1963).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЛКИЛХЛОРАМИНОВ С НИТРОФЕНОЛАМИ И НИТРОФЕНОЛЯТАМИ НАТРИЯ МЕТОДАМИ ИК-, ПМР- И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

Г. Л. Рыжова, А. М. Погалева

Диалкилхлорамины благодаря низкой полярности связи N—Cl известны как диалкиламилирующие, хлорирующие и окисляющие средства. Используя низкую полярность связи N—Cl хлорамина, Тайлакер и Вегнер при реакции хлорамина с алкоголятами и фенолятами натрия в эфире получили производные гидросиламина по схеме: $\text{RONa} + \text{ClNH}_2 \rightarrow \text{RONH}_2 + \text{NaCl}$. Учитывая исследования этих авторов для диалкилхлораминов, можно было ожидать образования производных гидросиламина при взаимодействии с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия.

Однако ввиду невысокой устойчивости диалкилхлораминов и способности их легко разлагаться с выделением диалкиламинов и хлористого водорода, также можно ожидать при реакции их с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия образования продуктов кислотно-основного взаимодействия — молекулярных соединений нитрофенолов с диалкиламинами.

Изучение продуктов взаимодействия диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия свидетельствует о том, что при этом взаимодействии получаются молекулярные соединения нитрофенолов, а в некоторых случаях хлорнитрофенолов с диалкиламинами. Образование молекулярных соединений подтвердил встречный синтез: получение соответствующих молекулярных соединений реакцией нитрофенолов, хлорнитрофенолов с диалкиламинами и нитрофенолятов натрия с солянокислыми солями диалкиламинов. Идентичность продуктов взаимодействия диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия и соответствующих молекулярных соединений, полученных встречным синтезом, доказана изучением ИК- и ПМР-спектров соединений.

Строение молекулярных соединений нитрофенолов с диалкиламинами выяснилось изучением ИК-, ПМР- и УФ-спектров. Для получения количественных характеристик определяли константы устойчивости соединений по изменению полосы поглощения в области 350—450 нм, где амины прозрачны. Рассчитывали константы устойчивости по методу Ландауэра и Мак-Конелла. Выяснилось, что образование молекулярных соединений нитрофенолов с диалкиламинами сопровождается следующими изменениями в ИК-спектрах компонентов.

В спектрах соединений отсутствует частота $\nu(\text{N—H})$ диалкиламинов в области 3300—3150 см^{-1} . Появляется широкая полоса поглощения в области 2700—2200 см^{-1} , так называемая «аммонийная полоса»,

+

характерная для —NH₂-группы. Взаимодействие нитрофенолов с

|

диалкиламинами сопровождается смещением νNO_2 в сторону низких частот. $\Delta\nu$ симм. NO₂ составляет 8—20 см^{-1} . Наблюдаются небольшие изменения и частот колебаний радикалов аминов. Частоты колебаний $\nu(=\text{C—O—})$, $\nu(-\text{C}=\text{C—})$ и $\nu(-\text{C—H})$ бензольного кольца не изменяются. Такие изменения в ИК-спектрах молекулярных соединений свидетельствуют об образовании при взаимодействии нитрофенолов с диалкиламинами комплексов по водородной связи между гидроксильной группой нитрофенола и азотом амина.

Изучение ПМР-спектров показало, что сигналы протонов NH- и OH-групп совпадают вследствие быстрого обмена протонов в комплексе R—OH. . . NHR'₂ и возникает один сигнал с интенсивностью, отвечающей двум протонам.

В спектрах комплексов *n*-, *m*-, 2-хлор-4-нитрофенолов наблюдается сдвиг результирующего сигнала в слабое поле. Величина сдвига $\Delta\delta$ — симбатна кислотности нитрофенола. Это свидетельствует о наличии в комплексе водородной связи между OH- и NH-группами.

В спектрах комплексов нитрофенолов с внутримолекулярной водородной связью наблюдается сдвиг сигнала протона в сильное поле. Разрыв внутримолекулярной водородной связи и протонный обмен, происходящий с протоном амина, сигнал которого в сильном поле менее 1 мд, приводит к сдвигу результирующего сигнала в сторону более сильного поля.

Комплексы нитрофенолов с диалкиламинами

Нитрофенол	Сдвиг протонов N—CH ₂ дибутиламина в комплексах	K _{уст} л.моль ⁻¹ комплексов с диэтиламинном в дноксане	PK _a нитрофенола
<i>m</i> -Нитрофенол	-0,12	6,5 ± 2,0	8,35
<i>o</i> -Нитрофенол	-0,22	3,53 ± 0,24	7,21
<i>n</i> -Нитрофенол	-0,27	6,7 ± 0,3	7,15
2, 6-динитрофенол	-0,30	25,5 ± 4,2	3,76
4-хлор-2, 6-динитрофенол	-0,36	31,6 ± 4,1	
2-хлор-4-нитрофенол	-0,41	51,0 ± 5,0	
2, 4-динитрофенол	-0,43	68,8 ± 2,7	4,07
6-хлор-2, 4-динитрофенол	-0,50	97,4 ± 7,0	

Примечание. Знак минус означает сдвиг в слабое поле относительно свободного дибутиламина.

Взаимодействие нитрофенолов с диалкиламинами сопровождается сдвигом сигналов протонов бензольного кольца нитрофенолов в сильное поле, а протонов радикалов амина в слабое поле. При этом, как видно из табл. 1, величина сдвига протонов группы N—CH₂ дибутиламина изменяется в основном линейно с кислотностью нитрофенола. Эти данные подтверждают образование комплексов по водородной связи при взаимодействии нитрофенолов с диалкиламинами и свидетельствуют о донорно-акцепторном характере водородной связи.

Изучение УФ-спектров показало, что взаимодействие нитрофенолов с диалкиламинами вызывает главным образом изменение

Таблица 2

Константы устойчивости в спирте комплексов нитрофенолов

Нитрофенол	K _{уст} л.моль ⁻¹	PK _a амина	PK _a нитрофенола
<i>С диэтиламинол</i>			
<i>m</i> -Нитрофенол	22,6 ± 2,5	10,93	8,35
<i>o</i> -Нитрофенол	40,9 ± 4,2		
<i>n</i> -Нитрофенол	60,3 ± 6,5		
2-хлор-4-нитрофенол	180 ± 25		7,15
<i>С дибутиламинол</i>			
<i>m</i> -Нитрофенол	14,1 ± 0,7	10,90	
<i>o</i> -Нитрофенол	32,8 ± 2,0		
<i>n</i> -Нитрофенол	46,3 ± 8,3		
2-хлор-4-нитрофенол	135 ± 22		

длинноволновой полосы поглощения. При комплексообразовании мононитрофенолов наблюдается bathochromное смещение длинноволновой полосы, а динитрофенолов и 2-хлор-4-нитрофенола — повышение ее интенсивности.

Устойчивость комплексов в спирте (табл. 2) находится в линейной зависимости с кислотностью нитрофенолов и основностью аминов.

В диоксане порядок изменения устойчивости комплексов нитрофенолов с диэтиламиноом совпадает с порядком изменения сдвига протонов N—CH₂ группы дибутиламина в комплексах с нитрофенолами (см. табл. 1). Это также говорит об образовании при взаимодействии нитрофенолов с диалкиламинами комплексов по водородной связи.

УЧЕТ РАЗЛИЧИЙ ЭФФЕКТИВНОГО И СРЕДНЕГО ПОЛЕЙ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ — ПАР ПО СПЕКТРАМ СПОНТАННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В. М. Сидоренко, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев

1. В работе [1] установлено общее соотношение между экспериментально наблюдаемой величиной — интенсивностью спонтанного комбинационного рассеяния (КР) $I_{\nu}(\nu')$ и спектром коэффициента Эйнштейна для вынужденного КР $D_{\nu}(\nu')$ в случае конденсированных сред

$$D_{\nu}(\nu') = \frac{c^3}{8\pi h \nu'^3} \frac{I_{\nu}(\nu')}{\bar{U}_{(\nu)cp}} \Theta(\nu'), \quad (1)$$

где ν' — частота рассеянного света; $\bar{U}_{(\nu)cp}$ — объемная спектральная плотность энергии среднего поля световой волны в данной среде, а

$$\Theta(\nu') = \frac{1}{n^3(\nu') \delta(\nu') \bar{\gamma}_{\nu}} \quad (2)$$

поправка к наблюдаемому спектру КР $I_{\nu}(\nu')$. Здесь $n(\nu')$ — показатель преломления среды, а

$$\bar{\gamma}_{\nu} = \frac{\bar{U}_{(\nu)эфф}}{\bar{U}_{(\nu)cp}} = \frac{1}{n_{\nu}^2} \left| \frac{E_{(\nu)эфф}}{E_{(\nu)cp}} \right|^2 \quad (3)$$

и

$$\delta(\nu') = \frac{U_{эфф}(\nu')}{U_{cp}(\nu')} = \frac{1}{n^2(\nu')} \left| \frac{\hat{E}_{эфф}(\nu')}{E_{cp}(\nu')} \right|^2 \quad (4)$$

факторы эффективного поля световой волны для возбуждающего и рассеянного света, зависящие от ряда характеристик молекулы и среды [1, 2]. Согласно квантовой электродинамике [3], именно величина $D_v(v')$ непосредственно определяется матричными элементами составляющих тензора поляризуемости соответствующего энергетического перехода и поэтому является спектроскопической характеристикой молекулы в данной среде. Для определения спектра коэффициента Эйнштейна $D_v(v')$ на основании экспериментальных данных в случае конденсированной среды необходимо знать величину корректирующего множителя $\bar{\Theta}(v')$ (см. формулу (2)). Величина фактора эффективного поля $\bar{\gamma}_v$ для возбуждающего света на частоте v , входящая в выражение (2), может быть найдена на основании модели Лорентца методом, изложенным в [2], и представляет собой постоянное для данной системы число:

$$\bar{\gamma}_v = \frac{1}{n_v^2} \frac{(n_v^2 + 2)^2}{9} \quad (5)$$

Более сложной задачей является нахождение величины $\delta(v')$, которая в принципе может заметно меняться в пределах линии КР [1]. Для определения величины $\delta(v')$ необходимо установить связь между оптическими свойствами среды на частоте рассеяния v' в присутствии возбуждающего поля с частотой v и спектроскопическими характеристиками молекул, испускающими кванты рассеяния. В линейном приближении, когда плотность светового потока, взаимодействующего со средой, мала, величины, характеризующие оптические свойства среды (показатель преломления, вектор поляризации и т. д.), определяются оптическими характеристиками (поляризуемостью) невозмущенных световым полем молекул, а также заселенностями уровней, которые различны для разных энергетических состояний. В этих условиях оптические характеристики среды (макроскопические величины) меняются под воздействием падающего света только за счет изменения заселенностей энергетических уровней, в то время как поляризуемости молекул (микроскопические величины) остаются неизменными. Имея в виду основное выражение, определяющее оптические свойства среды — вектор поляризации $\hat{P}(v')$ — применительно к явлению спонтанного КР может быть записан с макроскопической и микроскопической точек зрения следующим образом:

$$\hat{P}(v') = \frac{\hat{n}(v')^2 - 1}{4\pi} \hat{E}_{\text{CP}}(v') = N_1 \alpha_1 \hat{E}_1 \text{эфф}(v') + N_v \hat{\alpha}_v \hat{E}_v \text{эфф}(v'), \quad (6)$$

где $\hat{n}(v') = n_v + \Delta \hat{n}_v(v')$; $\Delta \hat{n}_v(v') = \Delta n_v(v') + i\chi_v(v')$ — вклад в показатель преломления за счет молекул, находящихся в промежуточном состоянии; α — поляризуемость; N — число молекул в единице объема; $E_{\text{эфф}}(v')$ — напряженность эффективного поля, действующего на молекулу в основном (индекс «1») и виртуальном (индекс «v») состояниях.

Для нахождения соотношения между эффективным $\hat{E}_{\text{эфф}}(\nu')$ и средним $\hat{E}_{\text{ср}}(\nu')$ полями световой волны на частоте ν' необходимо воспользоваться дополнительным соотношением между этими величинами, вытекающим, например, из модели Онзагера [4]

$$\hat{E}_{\text{эфф}}(\nu') = f_1 \hat{E}_{\text{ср}}(\nu') + f_2 \frac{\hat{\alpha}_B(\nu')}{r^3} \hat{E}_{\text{эфф}}(\nu'), \quad (7)$$

где $f_1 = \frac{3n_{\nu'}^2}{2n_{\nu'}^2 + 1}$ и $f_2 = \frac{2(n_{\nu'}^2 - 1)}{2n_{\nu'}^2 + 1}$ — параметры модели; r — радиус онзагеровской полости. Выполняя преобразования, аналогичные изложенным в [5], с помощью выражений (4), (6), (7) получим формулу для фактора эффективного поля $\delta(\nu')$

$$\delta(\nu') = \frac{f_2}{n_{\nu'}^2} \left| \frac{f_1}{f_2} + n_{\nu'} \frac{\Delta \hat{n}_B(\nu')}{a} \right|^2, \quad (8)$$

где $a = 2\pi N_B r^3$.

Чтобы найти значение величины $\delta(\nu')$, установим связь между параметрами $\frac{\Delta n_B(\nu')}{a}$ и $\frac{\chi_B(\nu')}{a}$, входящими в соотношение (8) и интенсивностью спонтанного КР $I_V(\nu')$. В связи с этим преобразуем выражение для мощности КР $W_{\text{кр}}(\nu') = h\nu' I_V(\nu') N$ к виду

$$W_{\text{кр}}(\nu') = h\nu' \left[\frac{I_V(\nu') N}{N_B} \right] N_B. \quad (9)$$

Величина $\frac{I_V(\nu') N}{N_B}$ имеет смысл вероятности испускания кванта с частотой ν' , рассчитанной на одну молекулу. Поэтому, используя известное соотношение между мнимой частью показателя преломления среды и вероятностью испускания, приведенное в [4], окончательно получим

$$\frac{\chi_B(\nu')}{a} = \frac{C^3}{64\pi^3 \nu'^3 n_{\nu'}^2 r^3} \frac{I_V(\nu') N \bar{U}_{(\nu)\text{ср}}}{N_B}. \quad (10)$$

Выражение для расчета величины $\frac{N \bar{U}_{(\nu)\text{ср}}}{N_B}$ было заимствовано из работы [6]. Для случая нерезонансного возбуждения слабым полем и при естественных допущениях оно принимает следующий вид:

$$\frac{N \bar{U}_{(\nu)\text{ср}}}{N_B} = \frac{2\pi h^2 (\nu_0 - \nu)^2}{(\vec{P}_e)^2} \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^2, \quad (11)$$

где \vec{P} и ν_0 — соответственно дипольный момент и частота актуального

Основные характеристики наблюдаемых спектров КР $I_V(\nu')$ и спектров молекул $D_V(\nu')$ в случае жидкости и пара

Вещество	ν кол., см^{-1}			$\frac{\Delta\nu_1}{2}$ кол., см^{-1}			Интегральная интенсивность в ед. $\frac{\text{см}^3}{\text{эрг}^2 \text{с}^2} \times 10^5$			Интенсивность в максимуме в ед. $\frac{\text{см}^3}{\text{эрг}^2 \text{с}^2} \times 10^{-7}$ жидкость	
	жидкость		газ	жидкость		газ [15]	жидкость		газ [13,14]	$I_V(\nu')$	$D_V(\nu')$
	$I_V(\nu')$	$D_V(\nu')$		$I_V(\nu')$	$D_V(\nu')$		I_V [7]	D_V			
CCl_4	217	223	221 [9]	9,6	9,6	(14)	1,1	0,3	0,44	2,2	0,6
	791	794	794	26	26	(40)	1,3	0,45	0,67	0,74	0,27
CHCl_3	762	782	768 [10]	32	26	(44)	0,9	0,32	0,47	0,68	0,3
	1216	1224	1218	13	13	(35)	0,28	0,09	0,13	0,64	0,2
C_6H_6	606	606	606 [11]	8	8	—	0,5	0,16	0,15	1,5	0,45
	1176	1176	1176	12	12	—	0,9	0,3	0,27	1,4	0,45
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1004	1007	1007[12]	1,8	1,8	—	7,3	2,5	—	54	17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	702	704	705[12]	5	5	—	2,8	0,9	—	15	4,5

электронного перехода; \vec{e} — единичный вектор возбуждающего поля.
Формула (11) после усреднения по произвольным ориентациям

молекул использовалась нами при вычислении величины $\frac{\chi_B(v')}{a}$.

Значение $\frac{I_v(v')}{\bar{U}_{(v)cp}}$ было получено на основании использования выражения для интегральной интенсивности спонтанного КР [7, 8].

Следовательно, зная величину $\frac{\chi_B(v')}{a}$, можно получить на основании соотношения Крамерса — Кронига соответствующие значения

$\frac{\Delta n_B(v')}{a}$ и затем, используя выражение (8), найти значения $\delta(v')$

и вычислить величину поправочного множителя $\Theta(v')$.

2. Перейдем к рассмотрению спектров КР при фазовом переходе жидкость — пар. В качестве объектов исследования были выбраны следующие вещества CCl_4 , SnCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и C_6H_6 . Такой выбор обусловлен отсутствием сильных специфических межмолекулярных взаимодействий в этих системах, что позволяло предполагать значительный вклад эффекта поля световой волны в изменения наблюдаемых спектров КР при фазовом переходе. Спектры спонтанного КР исследуемых соединений в жидком состоянии измерены на установке с использованием монохроматора ДФС-12. В качестве источника возбуждения применялась ртутная лампа ДРС — 600А. Параметры спектров КР этих веществ в газовой фазе были заимствованы из литературы.

Чтобы правильно судить об изменении спектроскопических характеристик молекул при фазовом переходе, необходимо анализировать спектры коэффициента Эйнштейна $D_v(v')$. Для нахождения спектров коэффициентов Эйнштейна $D_v(v')$ исследуемых молекул в жидкой фазе был применен рассмотренный метод определения спектроскопических характеристик молекул в конденсированной среде. В таблице содержатся основные характеристики наблюдаемых спектров $I_v(v')$ и спектров молекул $D_v(v')$ в случае жидкости и пара. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что спектр молекулы в жидкости $D_v(v')$, вообще говоря, отличается по всем характеристикам (положению, интенсивности и форме полос) от наблюдаемого спектра спонтанного КР конденсированной среды. При этом очевидно, что спектр молекулы в жидкости по всем характеристикам (в частности интегральной интенсивности) ближе к спектру пара, чем наблюдаемый спектр жидкости $I_v(v')$. Тем самым спектроскопические свойства данных молекул, как и предполагалось, меньше меняются при фазовом переходе жидкость — пар, чем это следует из анализа наблюдаемых спектров. Следовательно, основные изменения в наблюдаемом спектре спонтанного КР при фазовом переходе в случае изучаемых объектов обусловлены различием эффективного и среднего полей световой волны в конденсированной среде.

1. В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. Оптика и спектроскопия, 31, 48 (1971).
2. Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Оптика и спектроскопия. 14, 476, 634, 745 (1963); 23, 33, 229 (1967).
3. Г. Плачек. Релеевское рассеяние и раман-эффект. Харьков — Киев, ГНТИ, 1935.
4. Г. Фредлих. Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960.
5. И. И. Шаганов, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев. Оптика и спектроскопия, 27, 453 (1969).
6. П. А. Апанасевич. Оптика и спектроскопия, 14, 613 (1963).
7. М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., «Наука», 1962.
8. И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., «Мир», 1964.
9. W. Murphy, W. Holzer, H. Bernstein. Appl. Spectry., 23, 211 (1969).
10. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
11. К. Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. М., ИЛ, 1952.
12. А. В. Сечкарев, Н. И. Дворовенко. Изв. вузов. Физика, 1, 13 (1965).
13. Г. А. Воробьева, И. И. Кондильенко, И. Ф. Классен. Укр. физ. ж., 13, 193 (1968).
14. А. И. Соколовская. Труды ФИАН, 27, 23 (1964).
15. H. Welsh, M. Crawford, T. Thomas, G. Love. Can. J. Phys., 30, 577 (1952).

О ВЛИЯНИИ КООРДИНАЦИИ МОЛЕКУЛ АЦЕТОНИТРИЛА К КАТИОНУ НА ИХ ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ

И. С. Перельгин, М. А. Климчук

Изучение изменений в колебательных спектрах молекул под влиянием межмолекулярных взаимодействий позволяет получать не только информацию о характере этого взаимодействия, но и дополнительные сведения о строении и свойствах самих молекул. В предыдущих работах получены проявления взаимодействия с ацетонитрилом ионов некоторых металлов на отдельных колебательных полосах как в инфракрасном поглощении [1, 2], так и в комбинационном рассеянии [3].

Молекула ацетонитрила (рис. 1) обладает симметрией C_{3v} и имеет 4 колебания типа A и столько же колебаний типа E ; все они активны в инфракрасном поглощении [4]. Поскольку соответствующие этим колебаниям полосы поглощения лежат в различных и в основном удобных для наблюдения областях спектра, то одновременное изучение параметров этих полос позволяет судить об изменении при координации силового поля молекулы и о характере перераспределения ее электронной плотности.

В настоящей работе изучены частоты (ν), полуширины ($\Delta\nu_{2/1}$), молярные коэффициенты поглощения (ϵ) и интегральные интенсивно-

сти (А) полос поглощения основных тонов всех колебаний молекулы жидкого ацетонитрила и изменения в них при координации к катионам Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} . Спектры снимались на спектрофотометрах UR-20 ($4000 - 800 \text{ см}^{-1}$) и Hitachi — 25 ($250 - 450 \text{ см}^{-1}$).

Катионы вводились в ацетонитрил путем растворения соответствующих перхлоратов. Выбор перхлоратов обусловлен несольватруемостью в ацетонитриле аниона ClO_4^- . Его присутствие в растворах никак не отражается на параметрах изученных полос. Взаимодействие аниона ClO_4^- с молекулами ацетонитрила по своей величине не превышает величину взаимодействия в жидкой фазе молекул ацетонитрила между собой. О степени диссоциации солей судили по изменению спектра трижды вырожденного валентного колебания Cl_4^- [5].

Координация молекул ацетонитрила к катионам приводит к дискретному смещению в сторону больших частот полос поглощения колебаний ν_2 , ν_4 и ν_8 * (рис. 2). Величины смещений растут с ростом координирующей способности катиона. Полосы же поглощения колебаний ν_1 , ν_5 , ν_6 , ν_7 при координации молекул не меняют своего положения.

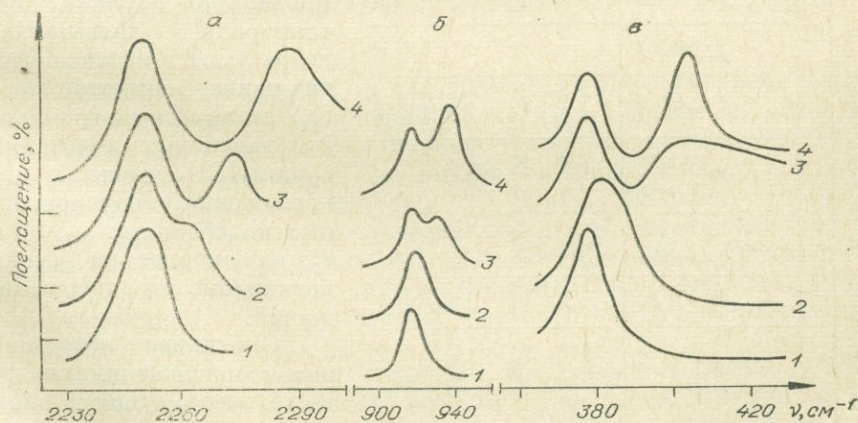


Рис. 2. Полосы поглощения колебаний ν_2 (а), ν_4 (б) и ν_8 (в) ацетонитрила (1) и изменения в них при растворении NaCl_4 (2), LiClO_4 (3) и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (4). Концентрация солей — 0,8 моль/л.

* В случае растворов LiClO_4 смещенная полоса колебания ν_8 (393 см^{-1}) перекрывается с полосой 415 см^{-1} , обусловленной колебаниями катиона в сольватной оболочке растворителя [6].

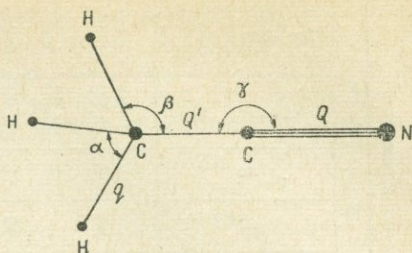


Рис. 1. Строение и колебательные координаты молекулы ацетонитрила.

Параметры колебательных полос поглощения ацетонитрила и изменений в них под влиянием координации к катиону

№ колебания	CH ₃ CN						CH ₃ CN...Na ⁺						CH ₃ CN...Li ⁺						CH ₃ CN...Mg ²⁺					
	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta\nu^{1/2}$, см ⁻¹	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, моль ⁻¹ см ²	$A \cdot 10^3$, см ² моль ⁻¹	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta\nu^{1/2}$, см ⁻¹	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, моль ⁻¹ см ²	$A \cdot 10^3$, см ² моль ⁻¹	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta\nu^{1/2}$, см ⁻¹	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, моль ⁻¹ см ²	$A \cdot 10^3$, см ² моль ⁻¹	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\Delta\nu^{1/2}$, см ⁻¹	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, моль ⁻¹ см ²	$A \cdot 10^3$, см ² моль ⁻¹				
ν_1	2944	1378	23	3,00	4,86	1378	—	23	3,00	4,86	1378	—	23	3,00	4,86	1378	—	23	3,00	4,86				
ν_2	2254	1443	50	1,80	2,63	1443	10	11	41,00	8,90	2275	21	13	16,70	12,25	2290	36	16	23,50	21,40				
ν_3	917	3002	34	0,63	2,34	3002	5	13	4,40	3,45	931	13	14	5,13	4,86	936	49	15	10,90	8,46				
ν_4	1443	1038	26	1,46	2,77	1038	—	26	1,46	2,77	1038	—	26	1,46	2,77	1038	—	26	1,46	2,77				
ν_5	378	378	10	0,72	1,22	384	6	11	3,70	4,86	393	15	12	4,90	7,37	405	28	12	12,10	13,24				
ν_6																								
ν_7																								
ν_8																								

Знание степеней диссоциации солей и коэффициентов поглощения полос свободных и координированных молекул делает возможным (по соотношению оптических плотностей) определение координационных чисел сольватации катионов [5]. Они равны четырем для Na⁺ и Li⁺ и шести для Mg²⁺. Использование этих значений позволило определить интегральные интенсивности полос координированных молекул.

Значения параметров изученных полос приведены в таблице, анализ которой показывает, что координация к катиону приводит (наряду со смещением) к значительному возрастанию интенсивностей полос колебаний ν_2 , ν_4 и ν_8 , связанных с функциональной группой ацетонитрила. Значительно возрастают и интенсивности полос симметричного (ν_1) и антисимметричного (ν_5) валентных колебаний группы CH₃. Полосы же поглощения, обусловленные колебаниями ν_3 , ν_6 и ν_7 , не меняют ни своих положений, ни интенсивностей.

Описанное поведение полос поглощения свидетельствует о существенном отличии состояний координированных молекул от их состояния в чистом растворителе. При этом возмущение электронной оболочки, обусловленное участием неподеленной пары

электронов [атома азота в образовании донорно-акцепторной связи с катионом 7—9], распространяется по всей молекуле. Молекулы ацетонитрила, не вошедшие в первую координационную сферу катиона, имеют тот же спектр, что и молекулы чистого ацетонитрила. Их состояние в растворе мало отличается от состояния в чистом растворителе.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Перельгин. Оптика и спектроскопия, 13, 3, 360 (1962).
2. J.-P. Roche, P. Huong. J. Chim. Phys. et Phys.-chim. Biol., 67, № 1, 211 (1970).
3. Z. Kecki, J. Witanowski. Roczniki chemii, 38, 691 (1964).
4. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
5. И. С. Перельгин, М. А. Климчук. ДАН СССР, 150, 74, 1972.
6. M. K. Wong, N. J. McKinney, A. I. Popov. J. Phys. Chem., 75, № 1, 56 (1971).
7. H. A. Brune, N. Zeil. Z. Naturforsch., 16a., № 11, 1251 (1961).
8. K. F. Purcell. J. Amer. Chem. Soc., 89, № 2, 247 (1967).
9. J. Sadley, Z. Kecki. Roczniki chemii, 43, 2131 (1969).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОПТИЧЕСКИМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Г. Я. Курсанов, А. А. Артамонов, А. В. Сечкарев

Наши представления о механизме фазовых переходов нуждаются в значительном уточнении. В последнее время на основании данных по спектрам комбинационного рассеяния малых частот сложилось мнение о растянутости фазовых переходов [1]. Появилась также концепция промежуточных фаз. Эти обстоятельства и заставили нас провести изучение фазовых переходов одновременно термодинамическим и оптическим методами. Термодинамический метод — термография (анализ по дифференциальным кривым нагревания и охлаждения (ДТА)), оптический — спектроскопия комбинационного рассеяния света.

В качестве основных объектов исследования были выбраны вещества, для которых температурное поведение низкочастотных спектров комбинационного рассеяния (СКР) изучалось нами ранее [1—5]: нафталин, парадихлорбензол, пиридин, бензол, нитраты калия и натрия, вода. Исследовались процессы плавления (обычного и ориентационного) и кристаллизации.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет прежде всего отметить, что термографическое поведение достаточно чистых веществ и веществ обычной чистоты (квалификации ХЧ, ЧДА) различ-

но! На кривых кристаллизации ДТА хорошо очищенных веществ не наблюдается резкого кристаллизационного скачка; вещества с содержанием примесей выше некоторого критического максимума имеют на кривых кристаллизации резкий скачок (рис. 1). Особенностью кривых кристаллизации чистых веществ, не имеющих в твердой фазе перехода типа ориентационный порядок — ориентационный беспорядок, является наличие дополнительного максимума (см. рис. 1).

Полученные результаты указывают на то, что процессы плавления и кристаллизации не служат зеркальным отражением друг от друга. Имеет место не только своеобразный гистерезис точки перехода (переохлаждение), но и более четкое разделение процессов перестройки структуры при охлаждении (см. кривые ДТА на рис. 1 для нитрата калия и ацетонитрила). Все термографические данные указывают на скачкообразный характер обоих типов плавления и кристаллизации, но кристаллизация часто происходит, по крайней мере, в два этапа.

Данные по низкочастотным спектрам КР говорят о том, что изменения в спектрах происходят во всем исследованном интервале температур и в отличие от термографических данных скачкообразный характер перехода в случае обоих типов плавления не проявляется. В качестве примера на рис. 2 приводятся межмолекулярные спектры воды и кривая ДТА для плавления.

Остановимся на причинах различного проявления фазовых переходов типа порядок — беспорядок в низкочастотных спектрах КР и на кривых ДТА. Изменения в структуре конденсированной фазы можно разделить на растянутые, связанные с возрастанием ангармоничности колебаний частиц, изменением относительной продолжительности нахождения частицы около узла решетки, уменьшением значения квазиупругих постоянных с ростом температуры и т. п., и скачкообразные — фазовые переходы.

С растянутыми изменениями связаны и явления предплавления, существование которых следует, например, из теории плавления Ленард — Джонса — Девоншира [6, 7] и из работ Я. И. Френкеля [8].

Кривые ДТА, в сущности, являются кривыми теплоемкости. Они отражают те изменения структуры, которые связаны с резким выделением или поглощением тепла (т. е. непосредственно сами фазовые переходы). На их характер практически не влияет тот подгото-

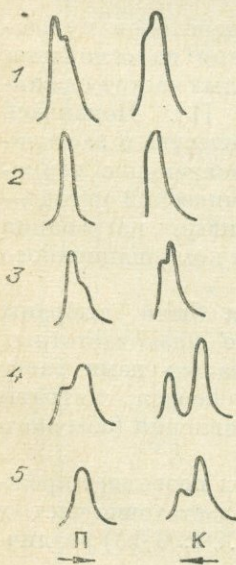


Рис. 1. Кривые ДТА плавления (п) и кристаллизации (к). Стрелки показывают направление роста или спада температуры.

1 — парадихлорбензол; 2 — нафталин чистоты ХЧ; 3 — нафталин особой чистоты; 4 — ацетонитрил; 5 — нитрат калия.

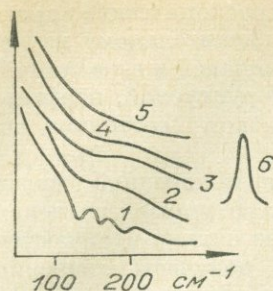


Рис. 2. Межмолекулярные спектры комбинационного рассеяния воды и кривая ДТА воды. 1 — 272°К; 2 — 275°К; 3 — 303°К; 4 — 337°К; 5 — 363°К; 6 — кривая ДТА плавления воды.

вительный процесс, который имеет место до плавления (кристаллизации).

Комбинационное рассеяние света — процесс модуляционный. Поэтому в низкочастотных спектрах КР отражаются изменения в динамическом поведении частиц с ростом или падением температуры. Изменения в низкочастотных спектрах КР до плавления (ориентационного или обычного): сдвиг полос по направлению к возбуждающей линии, возрастание интенсивности с увеличением температуры, слияние полос — более естественно связать с явлениями предплавления. Конечно, не все явления предплавления одинаково отражаются на спектрах. По-видимому, в основном на спектр влияют флуктуации межмолекулярных расстояний и изменение упругих констант с повышением или понижением температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Артамонов. Канд. дисс. Кемерово, 1968.
2. А. А. Артамонов, А. В. Сечкарев. Изв. вузов. Физика, 7, 77 (1968).
3. А. В. Сечкарев, А. А. Артамонов, П. Т. Николаенко, Б. П. Невзоров, Н. М. Протасов. Изв. вузов. Физика, 5, 7 (1970).
4. Б. П. Невзоров, А. В. Сечкарев. Изв. вузов. Физика, 2, 75 (1971).
5. А. В. Сечкарев, П. Т. Николаенко, А. А. Артамонов, Б. П. Невзоров. Современные проблемы физической химии, 5, 223 (1970).
6. Т. Е. Lennard-Jones. Proc. Phys. Soc., 52, 729 (1940).
7. Т. Е. Lennard-Jones, A. F. Dvonsire. Proc. Roy. Soc., A169, 317 (1939), A170, 464 (1939).
8. Я. И. Френкель. Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 16, 50 (1943).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПЕРФТОРПРОИЗВОДНЫХ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. В. Сечкарев, А. А. Колесникова

Карбоновые кислоты — это соединения, в которых наиболее отчетливо проявляется один из видов межмолекулярного взаимодействия — водородная связь. Фторирование этих соединений оказывает

большое влияние на физико-химические и спектроскопические характеристики. Настоящее сообщение посвящено сравнительному изучению трех кислот жирного ряда (уксусной, пропионовой и *n*-масляной) и их полностью фторированных аналогов (трифторуксусной, перфторпропионовой и перфтормасляной) в газообразном состоянии по ИК-спектрам поглощения.

Одной из количественных характеристик водородной связи служит энтальпия ее образования (ΔH). Литературные значения ΔH , определенные разными методами, зачастую сильно отличаются друг от друга. Так, для уксусной кислоты получены значения ΔH 13,5 [1] и $17,0 \pm 0,4$ [2] ккал/моль. Спектроскопически энтальпию можно определять по температурному поведению полос ОН, как это сделано в работе А. А. Шубина [3], или по полосам в средней области спектра [4, 5]. Но в связи с тем, что в область поглощения полос ОН димерных молекул попадают полосы СН, а в средней области полосы сильно перекрываются, нам кажется более надежным определять энтальпию по температурному поведению интегральных интенсивностей полос С=О мономерных и ассоциированных молекул; контуры этих полос легко разделяются графически.

Расчетная формула может быть получена из следующих соображений. Константу димер-мономерного равновесия выразим через концентрации мономерных (C_M) и димерных (C_D) молекул, а последние — через отношение числа соответствующих молекул (N_M и N_D) в данном объеме V к величине этого объема:

$$K = \frac{C_M^2}{C_D} = \frac{N_M^2}{VN_D}$$

Принимая справедливость закона Бугера — Бэра, можно написать

$$N_M = \frac{I_M}{\alpha_M}, \quad N_D = \frac{I_D}{\alpha_D},$$

где I_M и I_D — интегральные интенсивности мономерных и димерных полос соответственно; α_M и α_D — интегральные коэффициенты поглощения, рассчитанные на одну молекулу.

С другой стороны, используя уравнение изохоры Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

и записывая все эти выражения для двух температур, после несложных преобразований находим

$$\frac{I_{M1}^2 I_{D2}}{I_{M2}^2 I_{D1}} = e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Это выражение является рабочей формулой для подсчета энтальпии.

В настоящей работе полосы С=О записывались при трех различных температурах, в соответствии с чем получено по три значения энтальпии. Среднее из них взято за искомое. Результаты таких расчетов с оценкой погрешности занесены в таблицу.

Кислота	$\frac{\Delta\nu}{\nu}(\text{C}=\text{O})$	$\frac{\Delta\nu}{\nu}(\text{OH})$	Интервал температур	$\Delta H_{\text{ср.}}$	Кислотность ¹⁰⁻⁵	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
CH_3COOH	3,1	13,8	72—93 49—72 49—93	13,05+0,26	1,754	+16,6
CF_3COOH	2,0	12,5	41,5—50 27—41,5 27—50	13,85+0,27	1,620	-15,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	2,8	16,4	76,5—87 64—76,5 64—87	15,47+0,30	1,340	-22
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$	2,1	12,7	47—58 29—47 29—58	14,09+0,28		
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	2,9	16,7	80—100 68—80 60—100	12,93+0,24	1,520	-5,5
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$	2,1	11,7	51—40 40—31 31—51	11,05+0,22		-17,5

То обстоятельство, что значения энтальпии для трифторуксусной кислоты (13,85 ккал/моль) больше соответствующей величины для уксусной кислоты (13,05 ккал/моль), не укладывается в рамки существующей в литературе точки зрения об обратной зависимости между кислотностью и силой Н-связи. Известно, что трифторуксусная кислота по кислотности превосходит уксусную. Мариотт [6] это явление объяснил тем, что более электроотрицательные заместители стремятся тянуть электроны из карбоксильной группы и посредством этого делают эффективный заряд на кислородах менее отрицательным, что ослабляет Н-связь. Такая точка зрения основывается на поведении констант равновесия в ряду алифатических кислот. Например, константа равновесия в газе для уксусной кислоты при 160° равна 1,8, для трифторуксусной — $7,4 \text{ атм}^{-1}$ [7]. Казалось бы, связи, удерживающие столь широко диссоциированные димеры, как в трифторуксусной кислоте, должны быть очень слабыми. Однако наши данные противоречат такому мнению. Литературные данные по энтальпии либо почти не отличаются для этих двух кислот [8], либо для трифторуксусной получается даже большее значение (14,0), чем для уксусной (13,8 ккал/моль) [7].

Отсутствие простой зависимости между кислотностью и силой Н-связи, по-видимому, можно объяснить следующим. В карбоксильной группе индуктивному влиянию сильно электроотрицательных заместителей подвергаются оба атома кислорода. Если такое влияние на карбонильный кислород ведет к уменьшению силы Н-связи, то уменьшение эффективного отрицательного заряда на гидроксильном кислороде увеличивает полярность гидроксильной группы с возрастанием эффективного положительного заряда ее атома водорода. В симметричных Н-связях, стабилизирующих димерные кислоты, эти два эффекта могут быть в разной степени скомпенсированы.

Информацию об энергетике Н-связи в принципе можно получить из анализа частот колебаний. Больше всего при образовании Н-связи изменяются частоты колебаний, в которых участвует протон. В литературе нередко величину сдвига частот ОН связывают с величиной энтальпии Н-связи и даже принято считать ее мерой энтальпии. Однако для карбоновых кислот простой связи между $\Delta\nu/\nu$ полосы ОН и энтальпией не обнаруживается. Этот факт отмечен также в работах [9, 10].

В меньшей степени водородная связь возмущает колебания, в котором не участвует протон, образующий эту связь. Это проявляется в уменьшении сдвига частот $C=O$ под влиянием Н-связи. И хотя сдвиги частот $C=O$ вполне характерны для исследованных кислот, заметить корреляцию между сдвигом частоты $C=O$ и энтальпией также не удается.

Если при анализе таблицы расположить кислоты в два ряда — в ряд нормальных и в ряд их перфторпроизводных, то можно заметить, что значения энтальпии имеют скачок на среднем члене каждого ряда (13,05; 15,47 и 12,93 — первый ряд, 13,85; 14,09 и 11,05 ккал/моль — второй ряд). Температуры плавления имеют также симбатный ряд значений. Здесь, по-видимому, проявляется так называемый «аллильный» эффект, т. е. зависимость некоторых свойств веществ от четного или нечетного числа углеродных атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Morcillo, A. Perer-Masia. *Anales real soc. espan. fis. y quim.* 48B, 631 (1952).
2. A. W. Pross, F. Zeggeren. *Spectrochim. Acta*, 16, 563 (1960).
3. А. А. Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 14, 442 (1950).
4. А. В. Сечкарев. В кн.: *Водородная связь*. М., «Наука», 1964.
5. А. В. Сечкарев, А. К. Петров. *Оптика и спектроскопия*, 19, 904 (1965).
6. A. A. Maryoff, M. E. Hobbs, P. M. Gross. *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1671 (1949).
7. R. E. Lundin, F. E. Harris, L. K. Nash. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 4654 (1952); 74, 743 (1952).
8. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеелан. В кн.: *Водородная связь*. М., «Наука», 1964.
9. R. M. Badger. *J. Chem. Phys.*, 8, 288 (1940).
10. R. C. Herman. *J. Chem. Phys.*, 8, 252 (1940).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНИЛЬНОЙ ПОЛОСЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПАРОВ

А. А. Колесникова, А. В. Сечкарев

Спектры поглощения карбоновых кислот в газообразной фазе в области колебаний карбонильной группы, как хорошо известно, представлены двумя полосами: низкочастотная полоса относится к

колебаниям этой группы в ассоциированных (димерных) молекулах, высокочастотная — к колебаниям в мономерных молекулах. Однако обращает на себя внимание тот факт, что полосы $C=O$ мономерных молекул имеют значительную по сравнению с полосами димерных молекул ширину (см. рисунок), величина которой с возрастанием молекулярного веса уменьшается. Ширины мономерных полос испытывают также влияние температуры: с повышением температуры ширина возрастает. Кроме того, полосы мономеров уксусной и пропионовой кислот имеют сложную структуру, представленную двумя компонентами (см. рисунок, 1 и 2). С повышением температуры происходит небольшое перераспределение интенсивностей компонентов дублета и увеличение расстояния между максимумами.

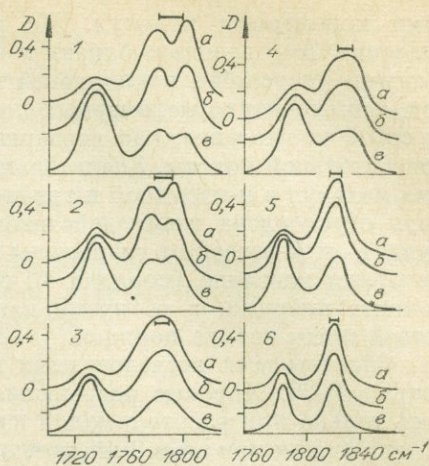
Описанные выше экспериментальные факты могут быть объяснены влиянием вращения молекул на колебательный спектр. В случае двухатомных молекул (а также в случае многоатомных молекул типа симметричного волчка) влияние вращения молекул выражается в появлении разрешенной или неразрешенной структуры в виде P - и R -ветвей на колебательной полосе (в спектрах многоатомных молекул присутствует также ветвь Q). Расстояние между максимумами P - и R -ветвей ($\Delta\nu_M$) могут быть рассчитаны исходя из формулы Бьеррума [1]:

$$I_0 = kT / (\pi \Delta\nu_M)^2,$$

где I_0 — момент инерции молекулы; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Пользуясь этой формулой, мы произвели приближенный расчет величин расщеплений $\Delta\nu_M$ в бьеррумовском дублете для исследованных карбоновых кислот. При вычислении моментов инерции их молекул было сделано допущение, что все атомы углерода и кислорода лежат в одной плоскости. Структурная форма молекул уксусной, пропионовой и n -масляной кислот, а также значения длин связей и углов между ними взяты из работ [2—4].

Рассчитанные таким образом величины расщеплений для случая вращения молекул относительно оси, перпендикулярной плоскости молекулы, показаны на рисунке в виде прямых линий над поло-



ИК-полосы поглощения группы $C=O$ карбоновых кислот в газовой фазе.

1 — уксусная (a — 93, b — 72, c — 49°C); 2 — пропионовая (a — 87, b — 76,5, c — 65°C); 3 — n -масляная (a — 100, b — 80, c — 60°C); 4 — трифторуксусная (a — 50, b — 41,5, c — 27°C); 5 — перфторпропионовая (a — 58, b — 47, c — 29°C); 6 — перфтормасляная (a — 51, b — 40, c — 31°C). Отрезок прямой на графиках — вычисленные значения расщеплений.

сами мономерных молекул. Из рисунка видно, что вычисленные значения $\Delta\nu_m$ довольно близки к экспериментальным расщеплениям в случае уксусной и пропионовой кислот. Это позволяет сделать вывод, что структура мономерных полос $C=O$ этих кислот представляет собой не что иное, как неразрешенные *P*- и *R*-ветви вращательно-колебательной полосы. Значительная ширина полосы $C=O$ мономерных молекул в *n*-масляной и трифторуксусной кислотах также может быть обусловлена взаимодействием вращения и колебания; максимумы *P*- и *R*-ветвей не разрешены по той причине, что величина расщепления невелика (порядка 10 см^{-1} и менее) из-за значительного момента инерции, в то время как собственная ширина отдельных ветвей имеет тот же порядок.

Спектры всех исследованных кислот записаны на спектрофотометре UR-20. Хорошее разрешение структуры полос $C=O$ достигалось только при работе с малой целевой программой (1,4); скорость сканирования при этом была равна $1\text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Искажающее влияние паров атмосферной влаги, которое неизбежно в исследуемой области при работе с малыми щелями, исключалось нами графическим способом: на кривой поглощения выбирались точки, соответствующие тем местам в спектре паров атмосферной влаги (однолучевой режим), которые свободны от полос поглощения. По этим точкам строился контур полосы и пересчитывался в шкалу оптических плотностей.

Формы контуров мономерных и димерных полос кислот с большим молекулярным весом (перфторпропионовой и перфтормасляной) довольно хорошо описываются функциями Лоренца; в этом случае разделение контуров производилось путем подбора соответствующих дисперсионных кривых таким образом, чтобы сумма их была близка к экспериментальной кривой. В спектрах остальных кислот форма полос поглощения отличается от дисперсионной; предполагая, что контур димерной полосы симметричный, его вычитали из экспериментальной кривой. Эта разность определяла форму мономерной полосы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. М., Физматгиз, 1959.
2. R. E. Jones, D. H. Templeton. Acta Crystallographica, 11, 7, 484 (1958).
3. F. E. Striter, D. H. Templeton, R. G. Scheurman, R. L. Sass. Acta Crystallographica, 15, 1233 (1962).
4. F. J. Striter, D. H. Templeton. Acta Crystallographica, 15, 1240 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ БЕНЗОЛА И АЦЕТОНИТРИЛА МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Г. М. Кузнецов, П. Т. Николаенко,
А. В. Сечкарев

В ряде работ [1, 2] энергия активации определяется из температурного поведения среднего времени переориентаций молекулы в жидкости (τ) с использованием формулы

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}. \quad (1)$$

При этом предполагается, что в исследуемом интервале температур как величина предэкспоненциального множителя τ_0 , так и энергии активации U являются постоянными. Тем не менее в некоторых работах [2, 3] даются различные значения параметра U для различных температур вещества. Очевидно, температурное поведение U более полно может быть прослежено при условии определения предэкспоненциального множителя методом, не связанным с формулой (1).

Я. И. Френкель отмечал [4], что τ_0 характеризует поведение молекулы в потенциальной яме с учетом влияния на нее соседних молекул. Следовательно, значение этого параметра можно оценить по той части анизотропной составляющей релеевского рассеяния (PPC), которая обусловлена модуляцией падающей световой волны движением молекулы в потенциальной яме. Тщательный анализ сплошного спектра анизотропного PPC показал [5, 6], что он может быть представлен как суперпозиция двух областей: «фона» и «крыла» линии Релея. При этом «крыло» обусловлено модуляцией света на молекулах жидкости, совершающих колебания в потенциальной яме. В работах [6—8] было показано, что значения τ_0 , найденные экспериментально (по «крылу» линии Релея), хорошо совпадают со значениями предэкспоненциального множителя в формуле (1), найденными из температурной зависимости τ по «фону» линии Релея М. Ф. Вуксом и А. К. Атаходжаевым [1].

При помощи метода [7] определения τ_0 по контуру «крыла» линии Релея нами была предпринята попытка проследить за температурным поведением U бензола и ацетонитрила от точки плавления этих веществ до их критических температур и установить связь данного параметра с одним из физических параметров. Эти вещества были выбраны в качестве объектов исследования потому, что их критические параметры (температура и давление) достаточно низки.

Для получения спектров рассеяния при высоких температурах была разработана специальная кювета (рис. 1). Вещество очищалось многократной перегонкой под вакуумом. Контроль за чистотой осуществлялся спектроскопически. Спектры регистрировались на спектрометре ДФС-12. Термостатирование объекта исследования

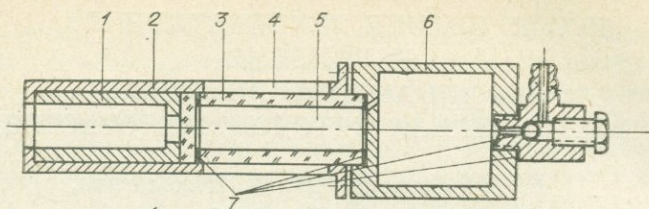


Рис. 1. Кювета высокого давления.

1 — цилиндр из латуни, компенсирующий разность температурного расширения цилиндров: стального 2 и кварцевого 3; 2 — стальной цилиндр с прорезями 4 для прохождения света ртутной лампы; 5 — рассеивающий объем; 6 — резервуар из нержавеющей стали; 7 — прокладки из фторопласта.

производилось в стеклянном сосуде Дьюара поддувом горячего воздуха. Температура измерялась термопарами с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$.

Значение τ определялось из броуновского уширения линий комбинационного спектра. При исследовании бензола бралась линия 607 см^{-1} , а ацетонитрила — 378 см^{-1} . Броуновское уширение определялось методом [9], кроме того, для ацетонитрила учитывалось диполь-дипольное уширение согласно [10, 11]. Потенциальный барьер броуновских переориентаций рассчитывался по формуле (1).

Анализ температурного поведения параметров τ и τ_0 показывает, что с приближением температуры вещества к критической они стремятся к одному пределу (рис. 2). При этом с повышением температуры τ_0 не уменьшается, а даже несколько возрастает. Такое поведение этого параметра можно объяснить, исходя из его толкования в работах [6, 12, 13], в которых показано, что τ_0 определяется не только ω_0 -частотой вращательных качаний молекулы в потенциальной яме, но и z -частотой случайных соударений молекулы с соседними молекулами, т. е.

$$\tau_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\omega_0^2 + z^2}} \quad (2)$$

С другой стороны, по мере повышения температуры все в большей

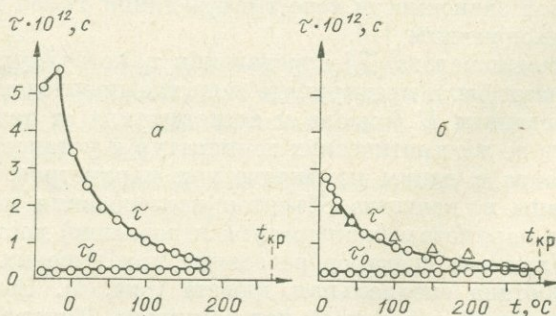


Рис. 2. Температурные изменения τ и τ_0 .
а — ацетонитрил; б — бензол. Треугольником на графике отмечены точки, заимствованные из работы [15].

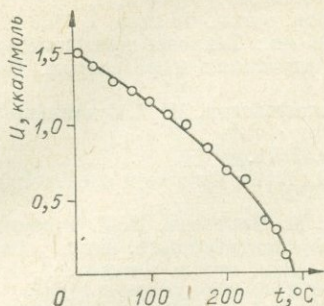


Рис. 3. Температурные изменения энергии активации бензола. Точки ацетонитрила ложатся на ту же кривую (в пределах разброса).

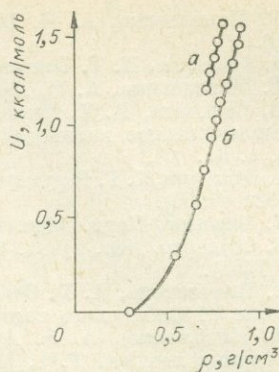


Рис. 4. Зависимость энергии активации вещества от его плотности. а — ацетонитрил; б — бензол.

степени возрастает число активных соударений молекулы с соседними из общего числа соударений (активными считаются соударения, приводящие к переориентации молекулы), а при подходе к критической температуре — любое соударение является активным. Параметр ω_0 убывает с повышением температуры в большей мере, чем возрастает z , что можно объяснить все возрастающим нарушением упорядоченности в расположении молекул. При подходе к критической температуре потенциальный барьер U стремится к нулю (рис. 3), т. е. потенциальная яма исчезает, колебательный процесс, как таковой, становится невозможным, чему соответствует $\omega_0 = 0$. Следовательно, $\tau_0 = \frac{\pi}{z}$, и оба параметра (как τ_0 , так и τ) определяются только величиной z .

Сопоставление температурных изменений U и ρ -плотности вещества позволяет сделать вывод об их линейной зависимости, которая нарушается у бензола при температуре 240—250°C (рис. 4). Для ацетонитрила проследить зависимость до столь высоких температур не удалось, так как мы не имеем данных о температурных изменениях его плотности в таком широком интервале температур. Для бензола эти данные взяты из [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Вукс, А. К. Атаходжаев. Оптика и спектроскопия, 5, 51 (1958).
2. А. В. Раков. Оптика и спектроскопия, 7, 202 (1958); Труды ФИАН, 27, 111 (1964).
3. П. Т. Николаенко, Н. М. Протасов, А. В. Сечкарев, Н. Г. Торгунаков. Материалы VII Сибирского совещания по спектроскопии. Кемерово, 1969.
4. Я. И. Френкель. Сб. избранных трудов. Т. 2. М., 1958, с. 302.

5. П. Т. Николаенко, А. И. Прорвин. Уч. записки МГПИ им. Ленина, 391 (1970).
6. А. В. Сечкарев, П. Т. Николаенко. Изв. вузов. Физика, 4, (104) (1969).
7. П. Т. Николаенко, А. И. Прорвин. Изв. вузов. Физика, 8, 107 (1967).
8. А. В. Сечкарев, П. Т. Николаенко. В кн.: Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и растворах. Самарканд, 1969, с. 61.
9. П. А. Бажулин, С. Г. Раутиан, А. И. Соколовская, М. М. Суццинский. ЖЭТФ, 29, 822 (1955).
10. Г. И. Баранов. Канд. дисс. Кемерово, 1971.
11. А. В. Сечкарев. Изв. вузов. Физика, 1 (1966); Оптика и спектроскопия, 19, 721 (1965).
12. П. Т. Николаенко, А. В. Сечкарев, Н. М. Протасов, Н. Г. Торгунаков. Материалы VI Сибирского совещания по спектроскопии. Томск, 1968.
13. П. Т. Николаенко, А. А. Артамонов. Изв. вузов. Физика, 2, 153 (1969).
14. Справочник химика. Т. 1. М.—Л., 1962.
15. М. Ф. Вукс, В. Л. Литвинов. ДАН СССР, 105, 696 (1955).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВОРОТНОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ НОРМАЛЬНЫХ ЭФИРОВ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОГО СВЕТОРАСSEЯНИЯ

*Л. М. Романова, П. Т. Николаенко,
С. А. Тимошенко*

В данной работе была поставлена цель пронаблюдать зависимость от структуры молекул некоторых параметров релеевского спектра, характеризующих подвижность молекул.

В качестве объектов исследования был взят гомологический ряд нормальных эфиров бензойной кислоты. Характерной особенностью данного ряда веществ являются достаточно большие размеры молекул, их малая поворотная подвижность и, как следствие этого, узкий контур релеевской линии рассеяния. Поэтому особое внимание было уделено методике эксперимента. Исследования проводились на призмменном спектрографе ИСП-51, с камерой УФ-84, при ширине щели 30 мк и на дифракционном—ДФС-8, с решеткой 1200 штр/мм, при ширине щели 50 мк. Ошибка определения истинной ширины релеевской линии при изменении ширины щели от 20 мк до 110 мк, как показали специальные опыты, не превышает 10%. В качестве источника света нами использовались линейные ртутные лампы типа Сосинского, но в основном вся работа выполнена на лампах ПРК-2. Как известно, лампы ПРК-2 можно использовать в различных режимах [1, 2]. Так, в [2] указывается, что если использовать лампу ПРК-2 в режиме горения $I=3,5$ А, $V=70$ В, то самообращение линии ртути 4358 Å отсутствует, а ее интенсивность в 5 раз выше, чем у лампы Сосинского в рабочем режиме $I=10$ А, $V=30$ В. Однако линия довольно широкая ($2\gamma \sim 1,5$ см⁻¹). Поэтому нами кроме нормального режима горения

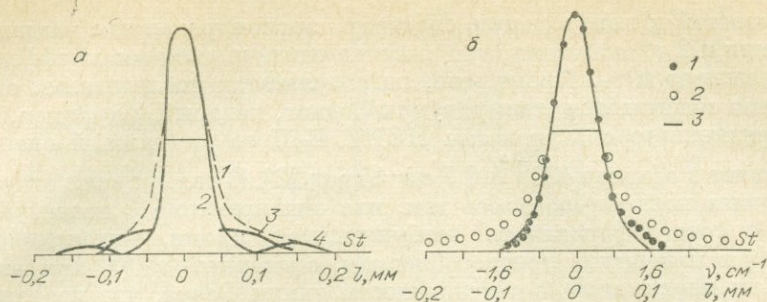


Рис. 1.

a. 1 — контур линии с переменной щелью; 2 — контур линии со щелью 75 мк; 3, 4 — интенсивность контура 1 за счет экспозиций 12 и 4 мин соответственно с щелями 200, 300 мк. *б.* 1 — контур возбуждающей линии; 2 — дисперсионный контур; 3 — гауссовский контур; *l* — расстояние на фотоэмульсии в мм.

лампы ПРК-2 для контроля получаемых результатов использовался малоамперный режим $I=1,8-2$ А, $V=70-110$ В, в котором контур суммарных искажений линии 4358 \AA (линия возбуждения, аппаратная функция прибора и фотоматериала), для краткости в дальнейшем называемый контуром возбуждающей линии, имеет гауссовскую форму, ширину $2\gamma=0,8 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, *a*) и практически ничем не отличается от контура линии 4358 \AA линейной ртутной лампы низкого давления, используемой в [3].

Нами использовался фотографический метод регистрации спектров на фотоэмульсию 250 ед. ГОСТ. Так как в выбранном режиме горения ПРК-2 спектры релейского рассеяния исследуемого класса веществ малоинтенсивны, то фотоэмульсия, как и в работе [2], гиперсенсibilizировалась способом, описанным в [4]. При этом время экспозиции уменьшалось в несколько раз и составляло 1,5–3 ч. При определении интенсивностей в дальних частях контура можно наблюдать различные краевые эффекты. Так, при достаточно большой выали проявлении или засветки при фотометрировании (нами использовался микрофотометр МФ-2) легко заметить ее уменьшение на $S=0,03-0,05$ вблизи сильно почерненной ($S=1,6-1,8$) линии. Поскольку контур линии рассеяния исследовался в дальних частях узких интенсивных линий, где кроме отмеченного выше искажающего действие оказывает и рассеяние фотоэмульсии, нами специально была проверена правильность передачи градиента интенсивности в этой области. Для этого на спектрографе ИСП-51 с камерой 270 мм фотографировалась линия ртути 4358 \AA с переменной щелью: вначале 4 мин со щелью 300 мк, затем 8 мин со щелью 200 мк и, наконец, 108 мин со щелью 75 мк. Смоделированная таким образом линия (см. рис. 1, *б*) по форме, ширине и почернениям была близка к исследуемым линиям, регистрируемым на спектрографе ДФС-8.

В результате сопоставления градиента интенсивностей в контуре с переменной щелью, предварительно разложенном на составляющие его контуры, обязанные экспозиции 4, 12 мин и 2 ч, с градиентом ин-

тенсивностей в контрольных спектрах, экспонированных отдельно 4, 12 мин и 2 ч, оказалось, что влияние различных краевых эффектов не превышает 10%. Кроме того, на результатах исследования отрицательно сказывается температурный сдвиг, который, например, для трехпризменного спектрографа НЕИТ В-III со стеклянной оптикой составляет в области 4358 \AA $0,7 \text{ см}^{-1}/\text{град}$ [2]. В связи с этим отсутствие сдвига контролировалось тем, что одновременно с исследуемой линией фотографировалась возбуждающая линия, интенсивность которой в максимуме приспособлением, описанным в [5], приравнивалась к максимальной интенсивности линии Релея, что позволяло также учитывать некоторые колебания ширины линии возбуждения при неконтролируемых изменениях напряжения на лампе от 70 до 110 В.

Вещество перед съемкой очищалось многократной перегонкой под вакуумом и запаивалось в цилиндрических кюветах диаметром 20—22 мм с плоским торцевым окном, задиафрагмированным отверстием диаметром 5 мм, с длиной освещаемой части 140 мм.

Регистрируемая спектрографом анизотропная составляющая релеевского рассеяния выделялась призмой Франка—Риттера. Как показано в работе [5], контур фона (истинный контур линии рассеяния) и крыла релеевской линии, если рассматривать переориентации и качания молекул вокруг одной оси, описывается соответственно формулами

$$I_{\Phi}(\omega) = \frac{I_{\Phi}(0)}{1 + \tau^2 \omega^2}; \quad (1)$$

$$I_{\kappa}(\omega) = \frac{I_{\kappa}(0)}{\left[1 + \left(\frac{\tau_0}{2}\right)^2 \omega^2\right]^2}, \quad (2)$$

где τ и τ_0 (время, в течение которого молекулы жидкости обмениваются энергией со своим окружением) связаны формулой Френкеля

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right). \quad (3)$$

Замеряя ширину наблюдаемой линии рассеяния в точках контура, в которых интенсивность по сравнению с центром линии меньше в 17, 25 и 37 раз, полагая, как и в работе [6], контур фона дисперсионным, определяли τ_{17} , τ_{26} и τ_{37} в случае, если контур возбуждающей линии был дисперсионным, аналогично как и в [6], если — гауссовским, то τ_{17} , τ_{26} и τ_{37} определялись способом, описанным в [3], с учетом сильного сужения линии рассеяния, особенно в дальних ее частях. В таблице дано среднее время ориентационной релаксации τ , найденное по указанному участку контура линии рассеяния. Из таблицы видно, что время существования равновесной ориентации молекулы зависит от ее размеров. По крылу линии Релея метилбензоата было найдено $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-13}$ с. Для других эфиров данного ряда τ_0 имеет при-

Вещество при 20°C	$\tau, 10^{12} \text{ с}$	$U, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$L_k \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
Метилбензоат . . .	24	3,2	199,6	10,0
Этилбензоат . . .	28	3,3	212,6	10,3
Пропилбензоат . . .	34	3,4	231,2	10,7
Бутилбензоат . . .	38	3,5	250,3	11,1
Амилбензоат . . .	56	3,7	260,0	11,4
Гексилбензоат . . .	67	3,8	279,0	11,8
Гептилбензоат . . .	71	3,8	289,0	12,1
Октилбензоат . . .	74	3,9	302,0	12,4
Новилбензоат . . .	82	3,9	313,5	12,7

мерно то же значение. Используя формулу Френкеля, по данным τ и τ_0 были вычислены потенциальные барьеры, препятствующие переориентации (см. таблицу). Оказалось, что эта энергия активации линейно зависит от числа метил-метиленовых групп (рис. 2). Такая зависимость, по-видимому, свидетельствует в пользу мнения, что метил-метиленовые группы образуют ломаную, но незакрученную линию. Если далее, сопоставляя величину потенциального барьера с температурой кипения T_K , которая также линейно зависит от числа метил-метиленовых групп, рассчитать по формуле Кистяковского теплоту кипения

$$L_K = RT_K \ln 82T_K,$$

где R — универсальная газовая постоянная, и сравнить ее с барьерами переориентаций, то отношение U/L_K равно приблизительно 1/3, т. е. средние потенциальные барьеры, определяемые в исследованной нами области контура линии рассеяния, составляют 1/3 теплоты кипения. Примерно таково же отношение энергии активации вязкого течения к L_K для большого числа органических жидкостей [7]; это позволяет заключить, что для скачкообразных переориентаций молекул на большой угол так же, как и для поступательного движения при вязком течении, молекулам нормальных эфиров бензойной кислоты необходима 1/3 свободного объема молекулы при температуре кипения.

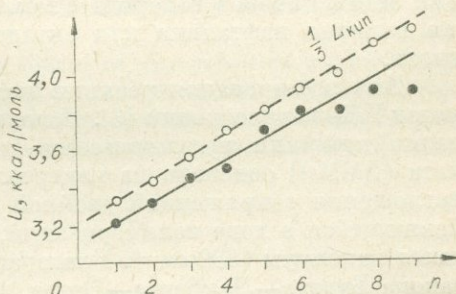


Рис. 2. Зависимость величины потенциального барьера и теплоты кипения от числа метил-метиленовых групп (n).

Следовательно, как указывалось в работе [8], поступательное движение молекул и переориентации, по-видимому, неразрывны, т. е. перемещаясь поступательно, молекулы переориентируются.

1. П. Т. Николаенко, А. И. Прорвин, В. Г. Трошкин. Уч. зап. Кемеровского пед. ин-та, вып. 7, 73 (1963).
2. Г. В. Михайлов. Труды ФИАН СССР, 27, 150 (1964).
3. А. В. Раков. Труды ФИАН СССР, 27, 111 (1964).
4. Л. М. Романова, А. И. Прорвин. ЖПС, 17, № 3 (1972).
5. А. И. Прорвин. Оптика и спектроскопия, 27, 98 (1969).
6. М. Ф. Вукс, А. К. Атаходжаев. Оптика и спектроскопия, 5, 51 (1958).
7. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйрин. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ., 1948.
8. М. Ф. Вукс. Оптика и спектроскопия, 9, 92 (1960).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЕЙТЕРИРОВАННОГО МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

О. А. Гундер, В. Д. Тицкая, В. С. Коба

Для исследований в области ядерной физики и физики элементарных частиц возникает необходимость в дейтеросодержащих пластмассовых сцинтилляторах (ПС). Наиболее перспективным оказался ПС на основе дейтерированного полиметилметакрилата с активатором — октадейтеро-нафталином [1].

При изучении кинетики полимеризации метилметакрилата (ММА) на глубоких стадиях превращения в присутствии ароматических добавок [2] представляло интерес выяснить влияние на скорость реакции замены атомов водорода в молекуле мономера дейтерием, а также наличия нафталина или октадейтеро-нафталина в реагирующей смеси.

Для исследования реакции полимеризации нами был применен метод ИК-спектроскопии [3]. Использование данного метода при изучении кинетики полимеризации дейтерированного метилметакрилата (ДММА) основано на измерении оптической плотности полосы поглощения сопряженной двойной связи с частотой 1600 см^{-1} , изменяющейся в ходе полимеризации. В метилметакрилате эта полоса имеет максимум 1630 см^{-1} . Благодаря установленной справедливости закона Бугера—Ламберта—Беера, процентное содержание мономера определяли по калибровочной кривой.

На рис. 1 представлены данные полосы поглощения и калибровочные кривые.

Кинетику полимеризации ДММА и ММА проводили с низкотемпературным инициатором ЦПК (0,1%) при температуре 35°C как в отсутствие, так и в присутствии 15 вес. % нафталина или октадейтеро-нафталина.

Полимеризация велась в запаянных ампулах в атмосфере азота. Спектры образцов измерялись на спектрофотометре ИР-10 в растворе 1,2-дихлорэтана. Внутренним эталоном избрана полоса погло-

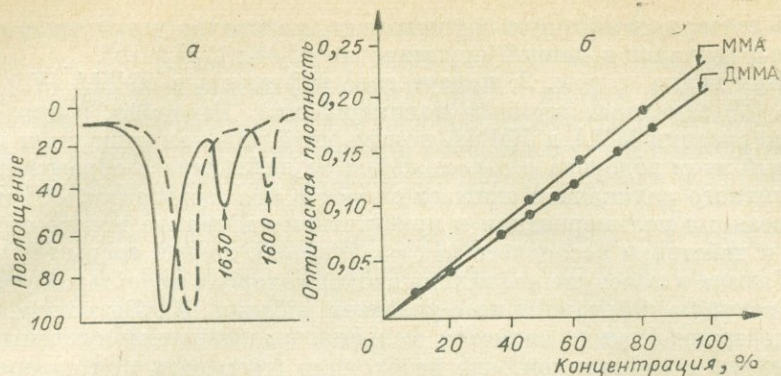


Рис. 1. Изменение интенсивности полосы поглощения 1630 см^{-1} (ММА) и 1600 см^{-1} (ДММА) в зависимости от концентрации (а) и калибровочные кривые для определения процентного содержания мономера (б).

щения $\text{C}=\text{O}$ группы с частотой 1720 см^{-1} . Установлено, что поглощение нафталина в области 1600 см^{-1} не оказывает влияния на полосу поглощения $\text{C}=\text{C}$ связи концевой винильной группы в ДММА. В октадейтеро-нафталине колебание двойной связи ароматического кольца смещается в низкочастотную область до 1550 см^{-1} и имеет меньшую интенсивность [4].

Из сопоставления кинетических кривых ДММА (II) и ММА (I) следует, что на начальной стадии полимеризации до 15% превращения у обоих мономеров не наблюдается различия в скорости полимеризации (рис. 2). В результате математической обработки данных установлена линейная зависимость концентрации мономера от времени на этом участке.

Наиболее ошутимое влияние дейтерия сказывается на глубоких стадиях превращения. Так, в ДММА (II) замедляется начало гелевого эффекта по сравнению с ММА (I), что, по нашему мнению, обусловлено меньшей подвижностью мономера в вязкой среде. Вероятно, вве-

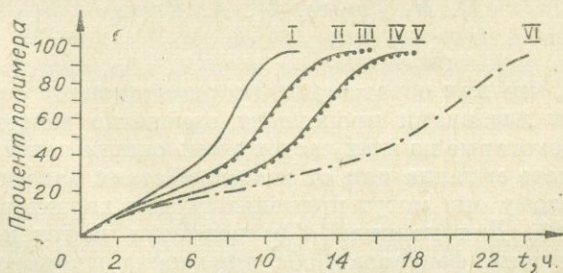


Рис. 2. Кинетические кривые ММА и ДММА в чистом виде с нафталином и октадейтеро-нафталином в присутствии ЦПК (0,1%) при температуре 35°C . I — ММА; II — ДММА; III — ММА+15% октадейтеро-нафталина; IV — ДММА+15% октадейтеро-нафталина; V — ММА+15% нафталина; VI — ДММА+15% нафталина.

дение дейтерия в эфирную группировку аналогично увеличению размеров радикалов в данной группировке (C_2H_5 ; C_4H_9) [5].

Как видно из рис. 2, присутствие нафталина в ДММА (VI) и в ММА (V) замедляет реакцию полимеризации. Вероятно, в процессе полимеризации ММА и ДММА полимерный радикал отщепляет подвижный атом водорода в α -положении от нафталина с образованием неактивного радикала и снижает скорость полимеризации. Замедление реакции полимеризации в присутствии нафталина можно объяснить и действием последнего как разбавителя вязкой среды [2].

Замена в молекуле нафталина атомов водорода на дейтерий устраняет реакцию передачи цепи с участием добавки [6]. Возможно, что октадейтеронафталин является меньшим разбавителем системы по сравнению с нафталином, что необходимо учитывать при отработке технологии получения данных сцинтилляторов. Образующийся полимер составляет $\sim 97\%$. Остаточный мономер — $2-3\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Гундер, С. А. Малиновская, Л. Е. Тесля. ПТЭ, 5, 78 (1971).
2. О. А. Гундер, В. С. Коба, В. Д. Тицкая. Высокомолекулярные соединения. ВХИ, 9, 670 (1969).
3. A. Hirsch. Bridgland Analyt. Chem., 38, 9, 1272 (1966).
4. P. Jauve. C. R. Acad. Sci., C262, 6, 441 (1966).
5. К. Бемфорд, У. Барб, Л. Дженкинс, П. Оньон. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., ИЛ, 1961.
6. Х. С. Багдасарян. Теория радикальной полимеризации. М., «Наука», 1966.

РАСЧЕТ СМЕЩЕНИЯ ЧАСТОТЫ ПОЛНОСИММЕТРИЧНОГО ДЕФОРМАЦИОННОГО КОЛЕБАНИЯ АММИАКА ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ

К. И. Гурьев, М. А. Ковнер

Известно, что при образовании координационной связи металла с различными лигандами происходит изменение частот колебаний последних. Некоторые из этих частот очень сильно зависят от природы центрального металла или от взаимодействия данного лиганда с другими. Поэтому они могут применяться для характеристики этих взаимодействий. Для понимания зависимости частот колебаний от вышеперечисленных факторов необходим в каждом конкретном случае теоретический расчет этих изменений. Одним из таких лигандов является группа NH_3 . Из опыта [1—5] известно, что частота полносимметричного деформационного колебания ν_2 аммиака сильно возрастает по сравнению с частотой этого колебания свободного аммиака. В литературе известны попытки проследить эмпирические корреля-

ции между ν_2^2 и электроотрицательностью центрального металла [1] или между ν_2^2 и силовой постоянной M—N [2]. Оказывается, что такие корреляции действительно имеют место, причем зависимость ν_2^2 от электроотрицательности или силовой постоянной металл—азот близка к линейной. Для объяснения этого эффекта мы провели теоретический расчет смещения квадрата частоты ν_2^2 аммиака при комплексообразовании.

Используя известные в литературе ИК-спектры $\text{Rh}(\text{NH}_3)$ и $\text{Rh}(\text{ND}_3)$ [3], мы решили обратную колебательную задачу для этих соединений. Оказалось, что ν_2^2 может быть вычислена с достаточной степенью точности по формуле

$$\nu_2^2 = 1,1578 K_{\beta\beta}^{A_1} - 0,168 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2} K_{\beta}^A, \quad (1)$$

где β^{A_1} — координата симметрии, соответствующая полносимметричному изменению углов M—N—H; $K_{\beta\beta}^{A_1}$ — диагональная силовая постоянная. Из этой формулы видно, что изменение $K_{\beta\beta}^{A_1}$ должно вносить основной вклад в изменение ν_2^2 ($0,8 \leq \nu_2^2 \leq 2$). Формулу (1) мы использовали в качестве рабочей, считая, что при переходе от одного комплекса к другому она не меняется.

$K_{\beta\beta}^{A_1}$ вычислялась с помощью теоремы Гельмана — Фейнмана, используя которую можно получить, что вторая производная от энергии электронной подсистемы по координатам ядер \vec{R}_α имеет вид [6]

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \vec{R}_\alpha^2} = Sp \left[\tilde{C} \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha} \left\langle \chi \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_\alpha} \right| \chi \right\rangle - \left(\left\langle \frac{\partial \chi}{\partial \vec{R}_\alpha} \right| \chi \right\rangle S^{-1} \left\langle \chi \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_\alpha} \right| \chi \right\rangle + \left\langle \chi \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_\alpha} \right| \chi \right\rangle S^{-1} \left\langle \chi \left| \frac{\partial \chi}{\partial \vec{R}_\alpha} \right| \chi \right\rangle \right\} C \right]. \quad (4)$$

Здесь C — матрица коэффициентов МО; H — гамильтониан электронной подсистемы; χ — атомные орбитали; S^{-1} — обратная матрица интегралов перекрытия.

Переход от производных по координатам ядер к производной по координате симметрии совершен по формуле Кроуфорда — Флетчера [7]

$$\frac{\partial}{\partial \beta^{A_1}} = \sum T_{\beta g}^{A_1} g^{A_1} \vec{S} g^{A_1} \alpha \frac{1}{m_\alpha} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_\alpha}, \quad (3)$$

где $\vec{S} g^{A_1}$ — векторы Вильсона; m_α — масса атома α ; $T_{\beta g}$ — элементы матрицы кинетической энергии. Молекулярные орбитали комплекса были построены в виде линейной комбинации атомных орбиталей центрального металла ϕ_i и молекулярных орбиталей свободного аммиака Φ_i :

$$\psi_k = \sum_i C_{ki} \phi_i + \sum_l C_{kl} \Phi_l. \quad (4)$$

Орбитали свободного аммиака были взяты из работы Дункана [8] (их нумерация в настоящей работе совпадает с нумерацией, принятой в [8]). Обычно аммиак присоединяется координационной связью через неподеленную $2p_z$ пару азота. Ось z совпадает с осью C_3 аммиака. Волновая функция этой пары с наибольшим весом присутствует в орбитали Φ_2 аммиака. Поэтому предполагалось, что $C_{ki} = \delta_{ki}$; $i \neq 2$. Расчет $K_{\beta\beta}^A$ проведен в приближении, в котором в (2) учитывались только двухцентровые интегралы. В этом приближении было получено:

$$K_{\beta\beta}^A = (0,931 + 1,246\rho) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}, \quad (5)$$

где $\rho = 2 - 2 \sum_k C_{k2}^2$ — заряд, отдаваемый аммиаком в комплекс из неподеленной пары азота. Подставляя (5) в (1), получим:

$$v_2^2 = (0,911 + 1,44\rho) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}. \quad (6)$$

С помощью (6) получим, что ρ для группы NH_3^+ в аминокислотах, где $v_2 = 1550 \text{ см}^{-1}$ [9], равно 1,04. Ожидаемое значение ρ для аминокислот равно 1.

Покажем, что ρ зависит от величины сродства к электрону той части комплекса, которая остается после удаления из него одной из молекул аммиака. В самом деле, ясно, что взаимодействие аммиака с заполненными орбиталями этого фрагмента не может изменить величину ρ . Поэтому будем учитывать взаимодействие орбитали Φ_2 аммиака только с наинизшей из незаполненных орбиталей оставшейся части комплекса (ее орбитальную энергию, пренебрегая отталкиванием электронов, можно отождествить со сродством к электрону A этого фрагмента. В этом приближении ρ есть квадрат коэффициента при орбитали Φ_2 в наинизшей незаполненной орбитали всего комплекса, помноженный на два). Пренебрегая в вековом уравнении интегралами перекрывания между различными орбиталями, имеем

$$\rho = 2 \frac{[(A - I_2) + \sqrt{(A - I_2)^2 + 4H_{12}^2}]^2}{4H_{12}^2 + [(A - I_2) + \sqrt{(A - I_2)^2 + 4H_{12}^2}]^2}. \quad (7)$$

Здесь I_2 — потенциал ионизации аммиака, когда электрон удаляется из орбитали Φ_2 ; H_{12} — матричный элемент взаимодействия между орбиталью Φ_2 и наинизшей орбиталью остальной части комплекса. При выводе (7) предполагалось, что $A < I_2$. Из (7) и (6) видно, что чем больше A и H_{12} , тем больше v_2 . Таким образом, если известны v_2 и A , то с помощью (6) и (7) можно судить о величине H_{12} , характеризующей взаимодействие аммиака с остальной частью комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. K. Wilmshurst. *Canad. J. Chem.*, 38, 467 (1960).
2. В. А. Сипчев, А. И. Григорьев. *ЖНХ*, 15, 1762 (1970).
3. Ю. Я. Харитонов, Н. А. Князева, Г. Я. Мазо, И. Б. Барановский, Н. Б. Генералова. *ЖНХ*, 16, 1974 (1970).
4. Wan Tongelen. *J. Catalysis*, 5, 535 (1966).
5. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966.
6. В. В. Россихин, В. П. Морозов. *ТЭХ*, 2, 528 (1966).
7. В. L. Crawford, W. H. Fletcher. *J. Chem. Phys.*, 19, 141 (1951).
8. A. V. F. Duncan. *J. Chem. Phys.*, 27, 423 (1957).
9. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

*Р. А. Степень, А. И. Карпушева,
Т. В. Барakov*

В процессе получения и переработки тетрагидрофурфуроловый спирт под влиянием кислорода воздуха и температуры претерпевает окислительные превращения. С одной стороны, это приводит к снижению качества продукции. С другой стороны, при окислении тетрагидрофурфуролового спирта получается ряд ценных соединений. В связи с этим нами проведены исследования по изучению реакции окисления данного вещества молекулярным кислородом.

Окисление тетрагидрофурфуролового спирта проводили в термостатированной ячейке, обеспечивающей отбор проб вещества без нарушения условий окисления. Температурный интервал исследования 50—100°C. Процесс окисления контролировался химическими и хроматографическими анализами отбираемых проб и изучением их ИК-спектров. Образующиеся при окислении тетрагидрофурфуролового спирта продукты выделялись в спектроскопическом сборнике хроматографа. Их идентифи-

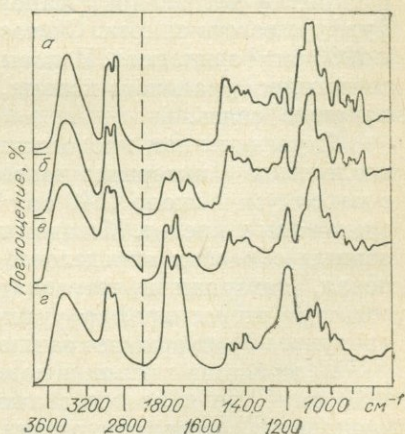


Рис. 1. ИК-спектры окисленного тетрагидрофурфуролового спирта. Время окисления в часах: а — 0; б — 12; в — 24; г — 48. Температура реакции 100°C.

кация осуществлялась методом ИК-спектроскопии и путем определения физико-химических констант.

Спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре ИКС-14 с использованием призм из NaCl и LiF. Анализируемые препараты наносили в виде жидкой пленки между соответствующими пластинками. Толщина рабочего слоя около 10 мкм.

На рис. 1 представлены спектры исходного и окисленных образцов тетрагидрофурфурилового спирта. Основные характеристические полосы тетрагидрофуранового цикла [1, 2] отчетливо проявляются в спектре исследуемого продукта. Наиболее интенсивными из них являются полосы, соответствующие валентным колебаниям C—H-групп (2952 см^{-1}) и кольца в целом ($\sim 1060\text{ см}^{-1}$). С увеличением продолжительности реакции интенсивность полосы при $1068\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ значительно уменьшается. Происходит также понижение интенсивности других полос ($1460, 1234, 926\text{ см}^{-1}$), обусловленных колебанием тетрагидрофуранового кольца спирта. Указанные изменения происходят в связи с уменьшением содержания исходного вещества в реакционной среде, о чем свидетельствуют результаты хроматографического анализа.

В то же время интенсивность поглощения валентных колебаний C—H-групп кольца ($\nu_{\text{CH}} 2952\text{ см}^{-1}$) с увеличением продолжительности окисления изменяется весьма незначительно. Различная картина изменения интенсивности отдельных характеристических полос цикла дает основание полагать, что при окислении тетрагидрофурфурилового спирта происходит лишь частичное расщепление тетрагидрофурановых колец, т. е. что первоначальное протекание реакции осуществляется за счет окисления оксиметильной группы.

Появление в спектрах образцов полосы при 1172 см^{-1} и увеличение ее интенсивности подтверждает предположение о частичном раскрытии тетрагидрофурановых колец при окислении тетрагидрофурфурилового спирта. Считается [1, 3], что природа полос при 1172 и 1060 см^{-1} одинакова. Полосы обусловлены валентными колебаниями тетрагидрофуранового кольца, которое включает в себя внутреннюю эфирную связь.

С увеличением продолжительности окисления также возрастает поглощение в интервале частот $1800\text{—}1600\text{ см}^{-1}$. Общее поглощение с максимумом около 1640 см^{-1} обусловлено наличием в реакционной среде воды и кислот. Методом газожидкостной хроматографии в окисленных образцах определены вода, муравьиная, уксусная, пропионовая, янтарная и тетрагидрофурановая кислоты. Изучение ИК-спектров тетрагидрофурфурилового спирта с добавками указанных продуктов подтверждает заключение о природе полосы при 1640 см^{-1} .

Содержание кислот и воды, судя по интенсивности полосы при 1640 см^{-1} , не является значительным. Большую часть окисленных препаратов составляют вещества, которым соответствуют четкие интенсивные полосы при 1778 и 1732 см^{-1} . К таким продуктам относятся соединения, выходящие при хроматографировании с временами удерживания 17 и 28 мин. Их содержание в образцах достигает 50%.

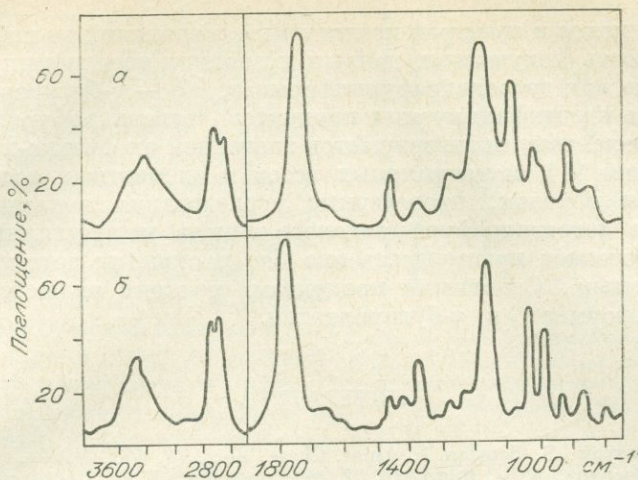


Рис. 2. ИК-спектры продуктов окисления тетрагидрофурфурилового спирта.

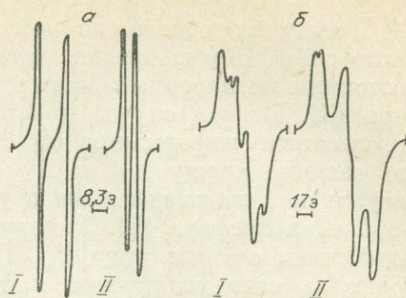
а — тетрагидрофурилформиат; б — γ -бутиролактон.

ИК-спектры идентифицируемых продуктов показаны на рис. 2. В обоих спектрах отмечаются характеристические полосы тетрагидрофуранового кольца. При этом полоса при 1055 см^{-1} в спектрах идентифицируемых веществ, в отличие от ряда тетрагидрофурановых производных [1, 3], значительно меньше по интенсивности полосы около 1170 см^{-1} . Учитывая этот факт, становится понятной причина уменьшения интенсивности полосы $\nu_{\text{кольца}} \sim 1060\text{ см}^{-1}$ при окислении тетрагидрофурфурилового спирта по механизму, исключающему кольцевое расщепление. В области валентных колебаний С—Н-групп в спектре вещества «б» проявляются лишь полосы, соответствующие С—Н-связям тетрагидрофуранового кольца. В спектре второго из идентифицируемых соединений на данное поглощение накладывается полоса около 2930 см^{-1} . Наблюдаемое различие в спектрах показывает, что в состав заместителя вещества «а» входят С—Н группы, а во втором соединении их нет.

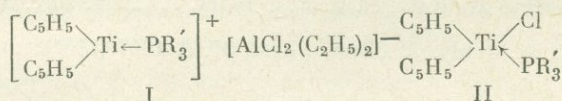
Характеристического поглощения гидроксильных связей карбоксильных или спиртовых группировок в спектрах исследуемых продуктов не наблюдается. В области валентных колебаний О—Н-группи здесь соответственно проявляются полосы при 3428 и 3510 см^{-1} , которые относятся к обертонам карбонильных колебаний.

Полосы основных валентных карбонильных колебаний наблюдаются при 1732 см^{-1} в спектре первого и при 1778 см^{-1} — второго соединения. Поглощение при 1778 см^{-1} обусловлено [4] наличием в соединении сложноэфирной группировки лактонного типа. К сложноэфирным продуктам относится также соединение «а». Наряду с формой и положением карбонильной полосы об этом свидетельствует способность данного вещества к омылению. Других сколько-нибудь

=3) третичного фосфина в спектре ЭПР появляются два сигнала — дублета, относительная интенсивность которых зависит от количества замещенного фосфина и природы заместителя (см. рисунок). По числу линий сверхтонкой структуры было установлено, что в первой координационной сфере титана находится одна молекула третичного фосфина. Из спектров ЭПР каталитической системы в растворе толуола при комнатной температуре и температуре жидкого азота определены изотропные и анизотропные параметры спин-гамильтониана (см. таблицу). Известно, что присутствие галоида в первой координационной сфере парамагнитного атома приводит к увеличению доли орбитального момента в полном моменте электрона, что приводит к смещению g -фактора от чисто спинового значения [2]. Так как величина g -фактора сигнала II меньше соответствующего параметра сигнала I, а кроме того, сигнал II преобладает в спектре при избытке третичного фосфина, то сигналы I и II следует, вероятно, отнести к комплексам такого строения:



Сигналы ЭПР каталитической системы $(C_5H_5)_2TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3 + PR_3$ при комнатной температуре (а) и температуре жидкого азота (б).



Параметры спин-гамильтониана

PR_3^1	g_0		A_0^{Ti}		ΔP_0^a	
	I	II	I	II	I	II
$P(C_6H_5)_3$	1,983	1,975	10,8	13,7	17,5	3,7
$P(n-C_3H_7)_3$	1,985		11,1		20,0	
$P(C_5H_{11})_3$	1,985	1,975	11,7	13,5	20,0	7,1
$P(n-C_4H_9)_3$	1,985		11,9		20,1	
$P(C_6H_{11})_3$	1,986	1,975	11,5	13,3	20,4	7,9
$(C_6H_5)P(n-C_4H_9)_2$	1,984		11,2		20,5	
$P(i-C_4H_9)_3$	1,986		11,0		20,6	
$P(i-C_3H_7)_3$	1,985	1,975		13,1	22,0	8,2
$P(OC_2H_5)_3$	1,986	1,975	11,2	13,7	28,5	6,7
$P(OC_5H_{11})_3$	1,985	1,975	11,4	13,6	28,5	6,8
PR_3	$g_1=1,967$ $g_2=1,986$ $g_3=2,002$	$g_1=1,947$ $g_2=1,975$ $g_3=2,002$			$A_1=23,0$ $A_2=23,0$ $A_3=14,5$	$A_1=7,5$ $A_2 \approx 9$ $A_3 \sim 6$

Равенство одного из g -факторов исследованных комплексов чисто спиновому значению позволяет предполагать, что в основном состоянии неспаренный электрон находится на d_z^2 -орбитали титана [3]. В этом случае в параметрах спин-гамильтониана может содержаться информация об одном лишь типе связи — σ -связи. По разнице между A_{\parallel} и A_{\perp} было установлено, что изотропное сверхтонкое взаимодействие обусловлено спиновой поляризацией s -орбитали фосфора [4]. Уменьшение константы сверхтонкого взаимодействия с ^{31}P в ряду $\text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3 > \text{PPh}_3$, вероятно, происходит за счет увеличения плотности неспаренного электрона на s -орбитали фосфора. Способность третичных фосфинов координироваться к трехвалентному титану возрастает в ряду $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 < < \text{P}(i - \text{C}_3\text{H}_7)_3 < \text{P}(i - \text{C}_4\text{H}_9)_3 < \text{PPR}_3 < \text{PhP} \cdot (n - \text{C}_4\text{H}_9)_3 < < \text{P}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3 < \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 < \text{P}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3 < \text{P}(n - \text{C}_4\text{H}_9)_3 < \text{P}(n - \text{C}_3\text{H}_7)_3$. Эти результаты позволяют предполагать, что стерические факторы являются определяющими при образовании комплексов фосфорорганических лигандов с производными титаноцена.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Шилов, А. К. Зефирова, Н. Н. Тихомирова. ДАН СССР, 132, 5, 1082 (1960).
2. А. Керрингтон, З. Мак-Лечлан. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., «Мир», 1970.
3. J. G. Kenworthy, J. Myatt, M. C. R. Symons. J. Chem. Soc., A, № 24, 3428—3430 (1971).
4. R. J. Lontz, W. Gordy. J. Chem. Phys., 37, 6, 1357 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРООКИСЕЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*И. С. Шамина, Н. Э. Фолотина,
С. М. Раховская, И. К. Кучкаева,
Л. А. Четовская, А. В. Голец*

Изучение термической дегидратации гидроокисей металлов позволяет обнаружить наличие в их структуре различных форм OH_n -группировок и выяснить роль последних в формировании пористой структуры и свойств поверхности образующихся окислов [1—8]. Ранее в указанном плане нами был исследован гидрат закиси никеля, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Показано влияние слоистого строения кристаллической решетки и пористой структуры изученных образцов на кинетику процессов термоллиза и дейтериеобмена, а также адсорбционную способность $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiO по отношению к парам воды, бензола, криптона и азота [9—11]. Представляло интерес получение подобных

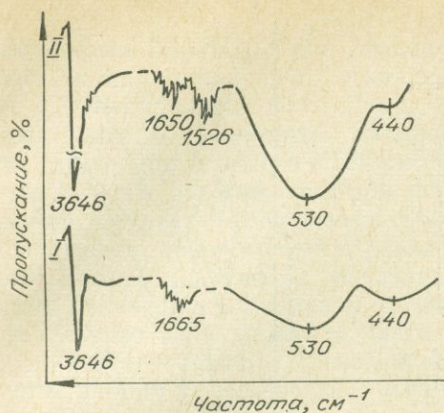


Рис. 1. ИК-спектры Ni(OH)_2 — I и Co(OH)_2 — II.

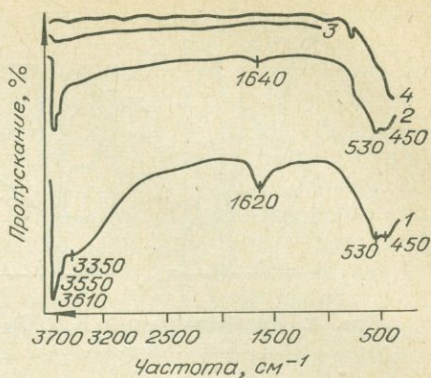


Рис. 2. Изменение ИК-спектра Ni(OH)_2 в процессе его термической дегидратации.

данных для Co(OH)_2 , который является ближайшим аналогом Ni(OH)_2 и широко используется в качестве активирующей добавки к окисно-никелевому электроду щелочных аккумуляторов.

Экспериментальная часть. Образцы Ni(OH)_2 — I и Co(OH)_2 — II получены путем осаждения натриевой щелочью из NiSO_4 ($d=1,1$) и CoCO_3 ($d=1,2$ г/см³), отмывки и высушивания при 120 (I) и 60°C (II). Удельные поверхности, определенные по низкотемпературной адсорбции азота, соответственно равны 120 и 4 м²/г. По данным ртутной параметрии, I — неоднороднопористый образец с r_{max} 30—40 Å, II — однороднокрупнопористый с $r_{\text{max}}=1400$ —1500 Å. Дериватограммы получены на приборе Паулик — Эрдей при скорости нагрева 10 град./мин. ИК-спектры сняты на ИКС-14 в области 4000—400 см⁻¹ для образцов, приготовленных в виде паст с вазелиновым маслом.

Результаты и их обсуждение. В связи с тем, что оба образца имеют гексагональную слоистую решетку типа CdY_2 с близкими кристаллографическими параметрами (I: $a=3,117$, $c=4,604$ Å; II: $a=3,17$, $c=4,64$ Å), их ИК-спектры аналогичны (рис. 1). Основные полосы и их интерпретация приведены в [12, 13]. Нами обнаружена нечувствительность к парам воды узкой интенсивной полосы у 3646 см⁻¹, принадлежащей свободным гидроксилам, что позволяет обнаруживать ее в непрогретых образцах.

Широкая размытая полоса без явно выраженного максимума, с центром примерно у 3400 см⁻¹ обнаружена лишь в [14] и отнесена нами к межслоевой молекулярной воде, захваченной гидратами при осаждении. Замечено, что последняя прочно удерживается в структуре Ni(OH)_2 и ее удаление происходит одновременно с разрушением структурных OH-групп в интервале 170—200°C (рис. 2). Прогрев в вакууме при 300° приводит к полному дегидроксилированию Ni(OH)_2 и образованию фазы NiO. При дегидратации в вакууме

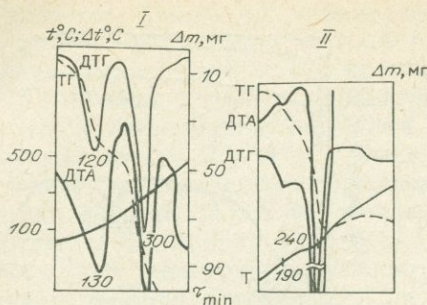
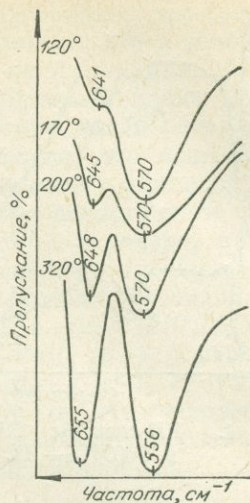


Рис. 3. Дериватограммы Ni(OH)_2 —I и Co(OH)_2 —II.

Рис. 4. Влияние термической дегидратации на ИК-спектр Co(OH)_2 .



Co(OH)_2 разрушение структурных OH-групп и переход в CoO происходит при значительно более низких температурах (в интервале 100 — 120°C).

Количество воды, удерживаемой в решетке II при осаждении, значительно меньше, о чем можно судить по соотношению интенсивностей полос у 3646 и 3400 см^{-1} в серии спектров. Очевидно, с этим связаны указанные выше различия и во вторичной (пористой) структуре образцов I и II.

Различен для этих гидроксидов и характер процесса термического разложения (рис. 3). На дериватограммах Ni(OH)_2 присутствуют только два эндоэффекта — удаления молекулярной воды (при 110 — 130°C) и структурных гидроксидов (при 300 — 360°C в зависимости от степени окристаллизованности образцов). Вследствие более высокой реакционной способности Co(OH)_2 процесс его дегидратации осложняется окислением, приводящим к образованию фазы CoNO_2 (эндоэффект при 190°C). При дальнейшем повышении температуры образуются фазы Co_3O_4 (240°C) и CoO (900°C), идентифицируемые рентгенографически. Обнаружены существенные отличия между оксидами никеля и кобальта в отношении их регидратации — легкость данного процесса для CoO (с возрождением свободных OH-групп у 3646 см^{-1}) и затрудненность для NiO .

При сопоставлении спектров на рис. 4 обнаруживается меньшая чувствительность к процессу последовательных фазовых переходов полосы у 450 см^{-1} , относящейся к колебаниям связи $\text{Me} - \text{O}$ и наблюдаемой в спектрах ряда оксидов металлов [15]. В то же время полоса у 530 см^{-1} при появлении фазы CoNO_2 смещается к 570 — 580 см^{-1} , что вызвано переходом двухвалентного кобальта в более высокую степень окисления. При этом возникает новая полоса у 640 см^{-1} (аналогичная наблюдавшейся нами в продуктах

окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$), что, очевидно, связано с искажением симметрии металлкислородных октаэдров.

Возникновение фазы Co_3O_4 сопровождается не появлением новых полос, а увеличением пиковой интенсивности полосы у 650 см^{-1} по отношению к полосе у 580 см^{-1} от 40% (в $\text{Co}(\text{OH})_2$) до 90% (в Co_3O_4), что характерно для спектров шпинелей [16]. Таким образом, изучение фазовых превращений $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_2) \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ позволяет наблюдать непрерывный процесс изменения ИК-спектров: от полос, характеризующих октаэдрическую координацию, через стадию искажения октаэдра и возникновения новой полосы до заключительного акта перехода части атомов металла в тетраэдр.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить наряду с общностью спектров исходных гидроксидов существенные различия в характере процесса их дегидратации.

ЛИТЕРАТУРА]

1. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker. *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 69 (1947).
2. А. В. Киселев, И. Е. Неймарк, Д. П. Пошкус, М. А. Плантаковская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **232** (1959).
3. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. *Кол. ж.*, **21**, 590 (1959).
4. Н. Д. Ермоленко, М. Д. Эфрос. *Изв. АН БССР. Сер. хим.*, **1** (1966).
5. И. А. Рыжак, О. П. Криворучко, Р. А. Буянов, Л. М. Кефели, А. А. Останкович. *Кинетика и катализ*, **10**, 377 (1969).
6. О. П. Криворучко, Р. А. Буянов. *Кинетика и катализ*, **11**, 524 (1970).
7. А. А. Кадушин, Ю. Н. Руфов, С. З. Рогинский. *ДАН СССР*, **171**, 1150 (1966).
8. M. Courtois, S. J. Teichner. *J. of Catalysis*, **1**, 2, 121 (1962).
9. И. С. Шамина, И. К. Кучкаева, С. М. Раховская. *ЖФХ*, **45**, 527 (1971).
10. И. С. Шамина, С. М. Раховская, И. К. Кучкаева, В. П. Севостьянов. *Кинетика и катализ*, **12**, 685 (1971).
11. И. С. Шамина. Автореф. канд. дисс. Саратов, 1971.
12. F. R. Kober. *Proceedings 5 International Battery Symposium. Brighton, 1966*, p. 150.
13. C. Cabannes-Ott. *Annale de Chimie*, **5**, 905 (1960).
14. F. R. Kober. *J. Electroch. Soc.*, **112**, 1064 (1965).
15. O. Kamori, N. Vamaguchi, K. Sato. *Japan Analyst*, **16**, 1050 (1967).
16. Г. В. Андрушкевич, Г. К. Боресков, В. В. Поповский, Л. Н. Плясова, Л. К. Каракчиев, А. А. Останкович. *Кинетика и катализ*, **9**, 1224 (1968).

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Р. М. Фофонова

Межмолекулярные взаимодействия наряду с изменением интенсивности и положения полос в электронных спектрах [1] могут вызвать изменения контуров полос поглощения и излучения. Последние могут быть зафиксированы по изменению франк-кондоновских энергий для нормального и возбужденного состояний. Для опреде-

ления значений франк-кондоновских энергий нормального (ω_g) и возбужденного (ω_e) состояний необходимо знание чисто электронных переходов для процессов поглощения и флуоресценции (ν_e^a и ν_e^f). В общем случае они не совпадают [2]. Это тем более справедливо для молекул флуоресцирующего вещества, находящегося в полярном растворителе [3].

В случае бесструктурных спектров ω_e определяется по методу, предложенному в работах [4, 5]. А франк-кондоновские энергии определяются из разности частот максимумов электронных полос и чисто электронных переходов: $\omega_g = \nu^a - \nu_e^c$, $\omega_e = \nu_e^f - \nu^f$.

В настоящей работе сравниваются изменения этих величин при двух типах межмолекулярного взаимодействия аминокислотных кислот, приводящих либо к разгоранию, либо к тушению флуоресценции последних. Тушение флуоресценции, как было показано ранее, происходит при взаимодействии аминокислот с динитробензолами и нитробензойными кислотами (10^{-4} – 10^{-1} моль/л) по донорно-акцепторному механизму [6] и сопровождается следующими изменениями упомянутых величин.

Как для индивидуальных молекул аминокислотных кислот, так и для комплексов ν_e , определенные по спектрам поглощения и флуоресценции, не совпадают ни между собой, ни с частотой линии симметрии ν_0 , причем ν_e^a и ν_e^f смещаются в красную сторону при межмолекулярном взаимодействии. Таким образом, при донорно-акцепторном взаимодействии для аминокислотных кислот наблюдается сближение s_0 и s_1 уровней энергии.

Изменения франк-кондоновских энергий наиболее существенны при взаимодействии *орто*-аминокислотной кислоты с *орто*-нитробензойной кислотой ($\omega_g > \omega_e$ в индивидуальной молекуле и $\omega_g < \omega_e$ в комплексе). Причинами, вызывающими изменения величин ω_g и ω_e , являются смещения и деформации потенциальных поверхностей нормального и возбужденного состояний при межмолекулярном взаимодействии.

Ранее было показано, что уменьшение ω_g и увеличение ω_e происходит при сужении потенциальной поверхности возбужденного состояния, расширении потенциальной поверхности нормального состояния и увеличении равновесного расстояния [7]. Такие изменения потенциальных поверхностей при сближении электронных уровней означают, что s_0 и s_1 состояния смешиваются благодаря колебательному взаимодействию и это смешивание увеличивается, т. е. увеличивается вероятность безызлучательного перехода из s_1 в s_0 .

Напротив, если концентрации реагентов лежат в диапазоне $5 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-4} моль/л, то наблюдается разгорание флуоресценции аминокислотных кислот при взаимодействии с указанными выше веществами. Результаты обработки спектров поглощения и флуоресценции для этого случая представлены в таблице.

Из таблицы следует, что данный тип взаимодействия отличен от донорно-акцепторного и вызывает раздвижение s_0 и s_1 уровней

Вещество	ν_0	ν_e^a	ν^a	ω_e	$\Delta\omega$	ω_g	ν^f	ν_e^f
Орто-аминобензойная кислота	27,1	23,8	30,3	6,5	-1,6	8,1	23,9	32,0
То же, с орто-нитробензойной кислотой в концентрациях $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л	27,0	24,7	30,3	5,4	-4,0	9,4	23,7	33,1
10^{-4} моль/л	27,0	26,1	30,1	4,0	-6,0	10,0	23,8	33,8

энергии (ν_e^a и ν_e^f сдвигаются в голубую сторону). Увеличение ω_g и уменьшение ω_e в этом случае можно связать с расширением потенциальной поверхности возбужденного состояния, сужением потенциальной поверхности нормального состояния и уменьшением равновесного расстояния. Такие изменения потенциальных поверхностей при раздвижении электронных уровней означают, что колебательное смешивание s_0 и s_1 состояний уменьшается, т. е. уменьшается вероятность безызлучательного перехода.

Итак, тушение или разгорание флуоресценции при межмолекулярном взаимодействии связаны, соответственно, с увеличением или уменьшением вероятности безызлучательного перехода из синглетного возбужденного в нормальное состояние.

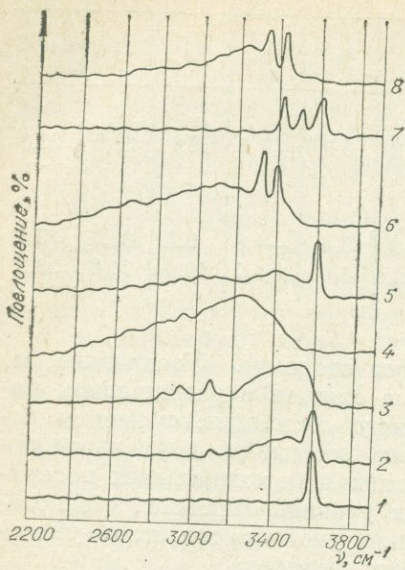
ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Лебеденко, Р. М. Фофонова. Изв. вузов. Физика, **1**, 141 (1971).
2. Б. С. Непорент. В кн.: Молекулярная фотоника. Л., «Наука», 1970, с. 18.
3. Н. Г. Бахшиев. Оптика и спектроскопия, **10**, 717 (1961).
4. В. П. Ключков. Оптика и спектроскопия, **19**, 337 (1965).
5. В. П. Ключков, С. М. Коротков. Оптика и спектроскопия, **20**, 582 (1966).
6. С. И. Краснова, Р. М. Фофонова. ЖПС, **13**, 379 (1970).
7. Р. М. Фофонова. В кн.: Уральская конференция по спектроскопии. Вып. 2. Свердловск, «Полиграфист», 1971.

ИЗУЧЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ 3,5-ДИХЛОР- И 3,5-ДИБРОМФЕНОЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

В. Е. Волков, И. С. Финогенова, Н. П. Капулина,
А. И. Рубайло

3,5-дихлор- и 3,5-дибромфенолы. В разбавленных растворах CCl_4 ($c \sim 0,005$ моль/л) фенолов полосы, отвечающие валентным колебаниям ОН-группы, имеют сравнительно небольшую ширину,



ИК-спектры 3,5-дибромфенола и его комплексов с *n*-толуидином и 3, 4, 5-трихлоранилином в различных агрегатных состояниях.

1 — 3,5-дибромфенол — раствор в CCl_4 ($c=0,005$ моль/л); 2 — 3,5-дибромфенол — раствор в CCl_4 ($c=0,2$ моль/л); 3 — 3,5-дибромфенол — расплав ($T=85^\circ\text{C}$); 4 — 3,5-дибромфенол — поликристаллическая пленка (ПКП) ($T=25^\circ\text{C}$); 5 — 3,5-дибромфенол + *n*-толуидин (1 : 1) — раствор в CCl_4 ($c=0,2$ моль/л); 6 — 3,5-дибромфенол + *n*-толуидин (1 : 1) — ПКП ($T=25^\circ\text{C}$); 7 — 3,5-дибромфенол + 3, 4, 5-трихлоранилин (1 : 1) — раствор в CCl_4 ($c=0,2$ моль/л); 8 — 3,5-дибромфенол + 3, 4, 5-трихлоранилин (1 : 1) — ПКП ($T=25^\circ\text{C}$).

сложный контур, состоящий из большого числа линий. Максимальную интенсивность имеют линии с частотами 3160 и 3220 см^{-1} (см. рисунок, 4) у 3,5-дибромфенола и 3170, 3230 и 3360 см^{-1} у 3,5-дихлорфенола.

Полосы 1172 см^{-1} у 3,5-дибромфенола и 1173 см^{-1} у 3,5-дихлорфенола в разбавленных растворах CCl_4 в согласии с [1] были отнесены к плоским деформационным колебаниям ОН-группы δ_{OH} . В расплавах эти полосы расщепляются на две и несколько смещаются в область высоких частот: 1178 и 1200 см^{-1} — 3,5-дибромфенол и 1184 и 1205 см^{-1} — 3,5-дихлорфенол. В поликристаллических образцах эта полоса смещается на ~ 200 см^{-1} и имеет частоты 1372 см^{-1} у 3,5-дибромфенола и 1372 и 1390 см^{-1} у 3,5-дихлорфенола.

Все перечисленные выше особенности поведения ν_{OH} и δ_{OH} вполне убедительно доказывают наличие весьма прочной водородной связи между молекулами фенолов в твердом состоянии [3].

симметричный контур и частоты 3607 см^{-1} у 3,5-дибромфенола (см. рисунок, 1) и 3603 см^{-1} у 3,5-дихлорфенола. Эти значения ν_{OH} находятся в согласии с данными работы [1] и отвечают поглощению невозмущенной ОН-группы в фенолах [2]. При повышении концентрации фенолов появляется широкая полоса в области 3150—3600 см^{-1} , которая имеет два ярко выраженных максимума при 3400 и 3490 см^{-1} (см. рисунок, 2) и которую следует отнести к ν_{OH} самоассоциированных молекул [2]. Причем при повышении концентрации интенсивность линии 3400 см^{-1} падает, а линии 3490 см^{-1} возрастает, что, по-видимому, обусловлено увеличением доли ассоциатов с более слабой Н-связью.

В спектрах расплавов обоих фенолов (см. рисунок, 3) полоса валентного колебания несвязанной ОН-группы отсутствует, но появляется полоса поглощения в области 3100—3650 см^{-1} , имеющая два максимума 3450 и 3550 см^{-1} у 3,5-дибромфенола и 3450 и 3570 см^{-1} у 3,5-дихлорфенола. В спектрах же поликристаллических образцов эта полоса поглощения простирается от 2450 до 3550 см^{-1} и имеет

Компоненты	Т _{пл.} °С	Частота, см ⁻¹			
		$\nu_{\text{NH}_2}^s$	$\Delta\nu_{\text{NH}_2}^s$	$\nu_{\text{NH}_2}^{as}$	$\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{as}$
3, 5-дибромфенол + 3, 4, 5-трихлоранилин	66,5	3335	75	3406	93
3, 5-дибромфенол + анилин	63,0	3303	98	3378	107
3, 5-дибромфенол + <i>n</i> -толуидин	49,5	3312	82	3386	91
3, 5-дибромфенол + <i>n</i> -хлоранилин	44,0	3338	64	3404	84
3, 5-дихлорфенол + 3, 4, 5-трихлоранилин	65,0	3338	72	3408	91
3, 5-дихлорфенол + анилин	41,0	3325	76	3385	100
3, 5-дихлорфенол + <i>n</i> -толуидин	35,0	3314	80	3391	86
3, 5-дихлорфенол + <i>n</i> -хлоранилин	30,0	3317	85	3387	101

В отличие от ранее исследованных 2, 4, 6-тригалоидфенолов [4] 3,5-дигалоидфенолы образуют более прочную межмолекулярную водородную связь, о чем говорит значительное уширение полосы и смещение ее максимума поглощения в низкочастотную область.

Комплексы 3,5-дигалоидфенолов с ароматическими аминами. Сплавлением соответствующих компонентов были получены комплексы состава 1 : 1 между 3,5-дибром- и 3,5-дихлорфенолами и анилином, 3, 4, 5-трихлоранилином, *n*-толуидином и *n*-хлоранилином. Состав комплексов установлен на основе изучения диаграмм плавкости. Температуры плавления этих соединений приведены в таблице.

Спектры поликристаллических образцов изучаемых комплексов обладают общей особенностью: полоса поглощения валентного колебания ОН-группы имеет сложный контур (различный для разных комплексов и отличный от контура полос поглощения чистых фенолов) и простирается от 2200—2350 см⁻¹ до 3500—3600 см⁻¹ (см., например, полосы 6 и 8 на рисунке). Обычно подобные полосы относят к колебаниям ОН-групп, связанных межмолекулярной водородной связью средней прочности [5]. Разделить контуры отдельных линий и отнести частоты поглощения к определенным типам колебаний связанных водородной связью ОН-групп в настоящее время не представляется возможным.

Кроме широкой полосы поглощения наблюдаются две узкие и интенсивные линии, относящиеся к симметричному $\nu_{\text{NH}_2}^s$ и антисимметричному $\nu_{\text{NH}_2}^{as}$ валентным колебаниям NH₂-группы аминов, участвующих в образовании комплексов. Частоты полос приведены в таблице. Существенное смещение этих полос $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^s$ и $\Delta\nu_{\text{NH}_2}^{as}$ относительно разбавленных растворов индивидуальных аминов (см. таблицу) позволяет эти полосы отнести к колебаниям NH₂-групп, участвующих в ассоциации [2]. Перечисленные особенности спектроскопического поведения и состав комплексов 1 : 1 указывают на

то, что их образование осуществляется межмолекулярными водородными связями типа $O - H \dots N$.

В спектрах растворов комплексов обоих фенолов с анилином, *n*-толуидином и *n*-хлоранилином в CCl_4 остается широкая полоса поглощения в области $2400-3600 \text{ см}^{-1}$, однако с некоторым смещением наиболее интенсивного поглощения в высокочастотную область. На месте же двух узких полос, отвечающих в поликристалле валентным колебаниям связанной NH_2 -группы, появляются три полосы с некоторым смещением в высокочастотную область и полоса валентного колебания неассоциированной OH -группы. В частности, в спектре раствора комплекса 3,5-дибромфенол-*n*-толуидин (см. рисунок, 5) наблюдаются полосы $3335, 3395, 3475$ и 3602 см^{-1} . Полоса 3602 см^{-1} отвечает валентным колебаниям свободной OH -группы (см. рисунок, 1). Полоса 3475 см^{-1} отвечает антисимметричным валентным колебаниям свободной NH_2 -группы, поскольку в разбавленном растворе *n*-толуидина в CCl_4 $\nu_{NH_2}^{as} = 3477 \text{ см}^{-1}$, а $\nu_{NH_2}^s = 3395 \text{ см}^{-1}$. Полосу 3335 см^{-1} следует отнести к ν^s связанной NH_2 -группы, а полоса 3395 см^{-1} , имеющая двойную интенсивность, относится, по-видимому, к ν^{as} связанной и ν^s свободной NH_2 -групп одновременно. Присутствие полос связанных и свободных гидроксильных и аминогрупп свидетельствует о частичной диссоциации комплексов этой группы в растворе CCl_4 . Однако даже в достаточно разбавленных растворах комплексов (0,01 моль/л) ассоциация фенолов и анилинов имеет место.

В то же время комплексы 3, 4, 5-трихлоранилина с 3, 5-дихлор- и 3, 5-дибромфенолами практически нацело диссоциируют в достаточно концентрированных растворах (0,2 моль/л). Приведенный на рисунке 7 спектр комплекса 3, 5-дибромфенола с 3, 4, 5-трихлоранилином содержит три узкие полосы $3602, 3502$ и 3410 см^{-1} при практически полном отсутствии широкой полосы. Эти полосы отвечают соответственно валентным колебаниям свободной OH -группы 3, 5-дибромфенола и $\nu_{NH_2}^{as}$ и $\nu_{NH_2}^s$ свободной NH_2 -группы 3, 4, 5-трихлоранилина.

В заключение следует отметить, что исследуемые комплексы в твердом состоянии и растворах по своим свойствам существенно отличаются от ранее изученных комплексов 2, 4, 5-трихлорфенола [6] и 2, 4, 6-тригалогидфенолов [7—9] с анилином и его замещенными. Последние в кристалле кроме водородной связи между компонентами внутри комплекса образуют дополнительные H -связи между ассоциатами, что приводит к значительному повышению температуры плавления этих образований, которые часто либо выше, либо такие же, как и у чистых компонентов. Однако диссоциация этих комплексов в растворах CCl_4 подобна диссоциации комплексов 3, 5-дихлор- и 3, 5-дибромфенолов с 3, 4, 5-трихлоранилином и значительно сильнее диссоциации комплексов этих фенолов с анилином, *n*-толуидином и *n*-хлоранилином. Наличие достаточно низких по сравнению с чистыми компонентами, исключая анилин, температур плавления у последней группы комплексов позволяет предположить, что H -связь типа $O - H \dots N$ внутри димеров комплек-

сов обладает достаточной прочностью. В то же время взаимодействие между димерами в кристаллической решетке значительно слабее и обусловлено только силами Ван-дер-Ваальса.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. S. Varadarjan, S. Parthasarathy. *Ind. J. Pure Phys.*, 9, 401 (1971).
2. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
3. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
4. В. Ф. Шабанов. Канд. дисс. Красноярск, 1969.
5. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971.
6. V. Bellingen, G. Germain, P. Piret, V. Meersche. *Acta Cryst.*, B27, 533 (1971).
7. А. В. Коршунов, Т. А. Бабушкина, В. Ф. Шабанов, В. Е. Волков, Г. К. Семин. *Оптика и спектроскопия*, 30, 887 (1971).
8. Л. Г. Сидорова, В. Е. Волков. Вопросы молекулярной спектроскопии. Новосибирск, «Наука», 1974.
9. В. Е. Волков, В. Ф. Шабанов, А. В. Коршунов. *ЖСХ*, 10, 825 (1969).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ ХИНОЛИН — СПИРТЫ В CCl_4

Н. С. Некошнова

Как показано в нашей работе [1], а также в работе Л. Н. Пирожной [2], изменения в ИК-спектрах при комплексообразовании хинолина с ОН-содержащими веществами (спирты, кислоты, фенол, 2, 4, 6-трибромфенол), а также с йодом проявляются одинаково. В работе [2] показано, что эти изменения проявляются на полосах поглощения, соответствующих полносимметричным колебаниям типа A_g и плоскостным колебаниям, симметричным длинной оси симметрии нафталина, типа B_{3u} .

Представляло интерес рассмотреть количественные характеристики ИК-полос поглощения в данных системах, растворенных в нейтральных растворителях. Предварительные исследования в CCl_4 и CS_2 показали, что данные растворители практически не влияют на параметры полос поглощения рассматриваемых веществ.

К сожалению, не все области ИК-спектра хинолина доступны для изучения из-за большого количества полос поглощения. Наиболее подходящей областью явилась та, где расположены полосы поглощения 1030 и 1012 cm^{-1} с полуширинами 4 и 3 cm^{-1} соответственно (рис. 1, а).

При соединении хинолина с йодом в CCl_4 наблюдается дискретное смещение полос поглощения: 1030 — на 9 cm^{-1} , а 1012 cm^{-1} — на 4 cm^{-1} в коротковолновую сторону (см. рис. 1, б). Эти смещения указывают на образование комплексов; состав их $1:1$, как

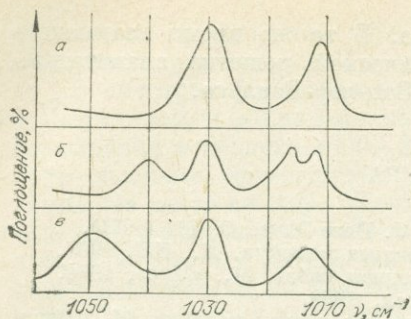


Рис. 1.

a — спектр 0,15 М хинолина в CCl_4 ; *b* — спектр хинолина в комплексе с йодом при относительной концентрации 1:1 в CCl_4 ; *c* — спектр хинолина в комплексе с метиловым спиртом при тех же условиях.

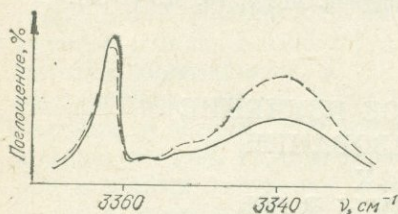


Рис. 2. Спектр 0,15 М хинолина, смешанного с 0,005 М метиловым спиртом в CCl_4 при температурах 280°К (*a*) и 313°К (*b*).

чиной интегрального показателя

$$K = \text{const } e^{-\frac{\Delta U}{RT}}, \quad (1)$$

где K — константа равновесия; ΔU — энергия связи; R — универсальная постоянная; T — абсолютная температура.

Для комплекса состава 1:1

$$K = \frac{C_K}{(C_X - C_K)(C_{\text{сп}} - C_K)}, \quad (2)$$

где C_K , C_X , $C_{\text{сп}}$ — концентрации комплексов, хинолина и спирта соответственно. C_K может быть определена из спектральных данных:

$$C_K = \frac{\int \ln \frac{I_0}{I} \cdot d\nu}{A_x \cdot d}, \quad (3)$$

где I_0 и I — интенсивности света, полностью и частично поглощенные веществом, соответственно; A_K — интегральный показатель по-

показывают концентрационные измерения в ИК-спектрах [1] и литературные данные [2].

Изменение температуры влияет на количество образовавшихся димеров, что следует из изменения интенсивностей рассматриваемых полос, но количественные измерения энергии связи затруднены из-за того, что димерная полоса у 1039 cm^{-1} очень уширена и сложна, а полосы у 1016 cm^{-1} и 1012 cm^{-1} не разрешаются.

Несколько другие изменения в спектре хинолина наблюдаются при его соединении с метиловым и этиловым спиртами (см. рис 1, *c*). Здесь смещается в коротковолновую сторону только полоса 1030 cm^{-1} . Полоса 1012 cm^{-1} видимых изменений не претерпевает, а лишь незначительно уширяется. Концентрационные и температурные измерения в данной области также не дают возможности считать энергию связи.

Подсчет энергии связи обычно производится по константе равновесия, величина которой зависит от температуры и связана с величиной интегрального показателя поглощения следующим образом:

глощения смещенной при комплексообразовании полосы; d — толщина поглощающего слоя раствора.

Используя (1), (2), (3), а также условие, что концентрация хинолина больше концентрации спирта и, следовательно, значительно больше концентрации комплекса, выражение энергии связи приобретает вид:

$$\Delta U = -R \frac{\ln \frac{D_{K_1} D_{M_2}}{D_{K_2} D_{M_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

где D_{K_1} , D_{K_2} , D_{M_1} , D_{M_2} — интегральные оптические плотности комплексных и мономерных полос при различных температурах. Эта формула была использована нами для расчета энергии связи в комплексе хинолин — метиловый спирт в CCl_4 при использовании спектральных данных в области валентных колебаний группы ОН. В этой области спектр хинолина при комплексообразовании со спиртами имеет широкую полосу водородной связи. Ее интенсивность с температурой изменяется (рис. 2). Интегральные оптические плотности этой полосы и полосы поглощения валентного колебания группы ОН мономерного спирта, подставленные в формулу (3), позволили определить энергию связи в системе хинолин — метиловый спирт в тройной смеси с CCl_4 5 ккал/моль. Расчеты велись в предположении, что отношение интегральных показателей поглощения мономерных и димерных полос является постоянной и не зависящей от температуры величиной.

Измерения проводились на спектрометре ИКС-14 с призмами NaCl и LiF. При исследовании использовались кюветы постоянной толщины $d=9,999$ мм. Температура менялась в пределах от 280 до 327°K. Концентрация хинолина была постоянной, равной 0,15 моль/л. Концентрация спирта изменялась в пределах от 0,001 до 0,005 моль/л. Определение энергии связи произведено с ошибкой 8%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Некошнова, А. В. Коршунов, В. Е. Волков. Сборник статей VI Сибирского совещания по спектроскопии. М., «Наука», 1972.
2. Л. Н. Пирожная. ЖПС, 16, 3 (1972).

О СТРУКТУРЕ ПОЛОС
NH₂-ГРУППЫ В КОМПЛЕКСАХ
НА ОСНОВЕ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ
АМИНОВ И ГАЛОИДФЕНОЛОВ

В. Е. Волков, В. П. Кириллова

Ароматические амины с 2, 4, 6-тригалогидфенолами образуют ряд твердых аддуктов, природа взаимодействия между компонентами в которых и состав зависят от положения и природы заместителей, входящих в кольца амина и фенола. В работе [1] было показано, что 2, 4, 6-тригалогидфенолы, содержащие в положении 2 и 6 атомы брома, образуют с аминами стехиометрически определенные кристаллические соединения состава 1 : 1, а при наличии в этих же положениях атомов хлора — состава 1 : 2 (1 амин : 2 фенола). С целью более достоверной интерпретации полос валентных колебаний NH₂- и OH-групп исследовались ИК-спектры комплексов данного состава, приготовленных из частично дейтерированных компонентов.

Компоненты комплексов тщательно очищались последовательно перекристаллизацией, молекулярной возгонкой и зонной плавкой. Дейтерированные аналоги получены кипячением растворов соответствующих аминов и фенолов в циклогексане в присутствии D₂O по методу, описанному в работе [2]. Степень дейтерирования образцов определялась по соотношению интенсивностей полос валентных колебаний OH- и OD-групп фенолов и NH₂-, ND₂- и NHD-групп аминов. Для отдельных образцов она достигала около 70%. Спектры получены на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде тонких поликристаллических пленок между пластинками из каменной соли.

В ИК-спектрах недейтерированных комплексов состава 1 : 2 в области 3500—3300 см⁻¹ наблюдается группа полос, расположенных в случае *n*-хлоранилина с 2, 4, 6-трихлорфенолом у 3508, 3378, 3383 и 3318 см⁻¹. Слабая полоса 3508 см⁻¹ относится к валентному колебанию OH-группы, связанной Н-связью типа O — H . . . Hal. Вторая из этих полос принадлежит асимметричному валентному колебанию группы NH₂, а две другие — расщепленному асимметричному колебанию данной группы за счет асимметрии нагрузки. В изученных комплексах наиболее прочны связи типа N — H . . . O, осуществляемые между двумя молекулами фенола и молекулой амина. Но обе эти связи неравноценны за счет образования одним из фенолов связи O — H . . . N (на что указывает наличие широкой полосы 3500—2100 см⁻¹), а другим O — H . . . Hal — внутримолекулярной (наличие слабой полосы у 3508 см⁻¹). Последнее обстоятельство и приводит к расщеплению полосы симметричного валентного колебания NH₂-группы.

В спектрах комплексов состава 1 : 2, приготовленных из частично дейтерированных компонентов, происходит дополнительное расщепление полос симметричного колебания группы NH₂. Так, в комп-

ИК-спектры комплексов *n*-хлоранилина с 2, 4, 6-тригаллоидфенолами и их дейтерированными аналогами (частоты, см⁻¹)

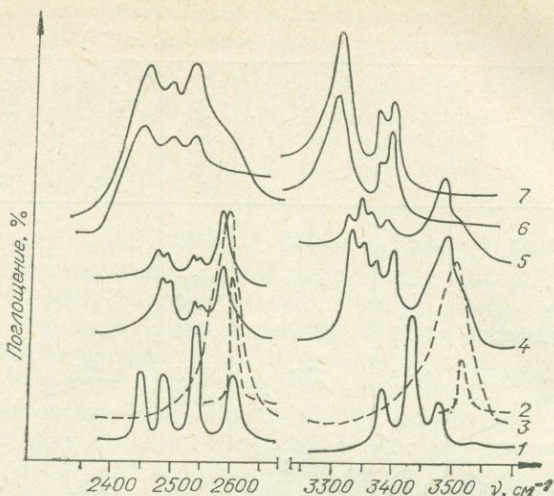
Вещество	Состав	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$	$\frac{\nu_{\text{NH}_2(as)}}{\nu_{\text{ND}_2(as)}}$ f_1	$\frac{\nu_{\text{NH}(D)}}{\nu_{\text{ND}(H)}}$ f_2	$\frac{\nu_{\text{NH}_2(s)}}{\nu_{\text{ND}_2(s)}}$ f_3
2, 4, 6-трибромфенол	1 : 1	3285	3382			
<i>n</i> -хлоранилин						
2, 4, 6-трибромфенол (D)	1 : 1	3298	3365	1,33	1,35	1,35
<i>n</i> -хлоранилин (D)			3382			
2, 6-дибром-4-хлорфенол	1 : 1	3285	3382			
<i>n</i> -хлоранилин						
2, 6-дибром-4-хлорфенол (D)	1 : 1	3290	3365	1,335	1,35	1,35
<i>n</i> -хлоранилин (D)			3382			
2, 4, 6-трихлорфенол	1 : 2	3318	3478			
<i>n</i> -хлоранилин		3383				
2, 4, 6-трихлорфенол (D)	1 : 2	3323, 3344	3483	1,33	1,35	1,36
<i>n</i> -хлоранилин (D)		3362, 3388				
<i>n</i> -хлоранилин (D)		3386, 3433*	3477	1,37	1,38	1,38

* $\nu_{\text{NH}(D)}$

лексе частично дейтерированных *n*-хлоранилина с 2, 4, 6-трихлорфенолом наблюдаются шесть полос (см. таблицу). Причем повышение содержания дейтерия приводит к увеличению интенсивности высокочастотных компонентов расщепления (см. рисунок).

В комплексах состава 1 : 1 наиболее прочной является связь типа O — H...N. В спектрах комплексов данного состава наблюдаются две полосы, расположенные в случае *n*-хлоранилина с 2, 4, 6-трибромфенолом у 3382 и 3285 см⁻¹ и отнесенные соответственно к ν_{as} и ν_s NH₂-группы, участвующей в H-связи указанного типа. Аналогичный спектр в области валентных колебаний аминогруппы имеет изученный ранее в работе [3] комплекс анилина с 2, 4, 5-трихлорфенолом состава 1 : 1, полосы ν_{as} и ν_s NH₂-группы которого располагаются у 3392 и 3316 см⁻¹. Различное смещение полос симметричного и асимметричного валентных колебаний NH₂-группы ($\Delta\nu_s=84$; $\Delta\nu_{as}=108$ см⁻¹) указывает на неравномерность ее нагрузки. Действительно, согласно структурным исследованиям [4], кристалл данного комплекса состоит из димеров двух молекул анилина и двух молекул трихлорфенола. В димере образуются четыре водородных мостика (два O — H...N с расстоянием O...N, равным 2,78 Å, и два N' — H...O с расстоянием 3,13 Å). Аналогичные формы межмолекулярных связей реализуются, по-видимому, и в рассматриваемых в данной работе комплексах состава 1 : 1.

В ИК-спектрах комплексов состава 1 : 1 при частичном замещении водорода OH- и NH₂-групп компонентов на дейтерий наблюдается некоторое смещение полос в низкочастотную сторону и расщепление полосы ν_{as} колебания NH₂-группы на две компоненты.



ИК-спектры частично дейтерированных *n*-хлоранилина, 2, 4, 6-трихлор-, 2, 4, 6-трибромфенолов и их комплексов.

1 — *n*-хлоранилин (D); 2 — 2, 4, 6-трихлорфенол (D); 3 — 2, 4, 6-трибромфенол (D); 4 — комплекс *n*-хлоранилина (D) с 2, 4, 6-трибромфенолом (D) состава 1 : 2; 5 — тот же комплекс с большим содержанием дейтерия; 6 — комплекс *n*-хлоранилина (D) с 2, 4, 6-трибромфенолом (D) состава 1 : 1; 7 — тот же комплекс с большим содержанием дейтерия (ШКП).

Причем изменение содержания дейтерия также приводит к относительному изменению интенсивностей компонент расщепления (см. рисунок). Но, в отличие от комплексов состава 1 : 2, с увеличением содержания дейтерия возрастает интенсивность низкочастотной компоненты расщепления.

Наблюдаемое расщепление полос в частично дейтерированных образцах является следствием различного взаимодействия колебаний N—H и O—H в водородно-связанных комплексах N—H...O и O—H...N с соседними, содержащими вместо водорода дейтерий [5]. Взаимодействующие группы могут принадлежать молекулам, располагающимся в разных элементарных ячейках, и на проявление колебаний N—H существенное влияние должны оказывать колебания решетки кристалла.

Спектры комбинационного рассеяния решеточных колебаний комплексов состава 1 : 2 и 1 : 1 различаются между собой по числу линий, их положению в спектре, интенсивности и ширине [6—9]. Это указывает на существенное различие их кристаллических структур. В спектрах решеточных колебаний комплексов состава 1 : 2 наблюдаются частоты, относящиеся к колебанию «нежесткого» комплекса (внутрикомплексные), что не характерно для комплексов состава 1 : 1.

Можно предположить, что расщепление симметричной (1 : 2) и асимметричной (1 : 1) полос валентных колебаний NH₂-группы

в частично дейтерированных образцах обусловлено резонансным взаимодействием колебаний комплекса с решеточными колебаниями кристалла. Причем если взаимодействующие группы в комплексах состава 1 : 2 расположены в разных элементарных ячейках, то в комплексах состава 1 : 1 — в одной.

Известно [10], что если колебания NH_2 - и ND_2 -группы не участвуют в образовании Н-связи, то отношение их частот равно 1,38 (например, частично дейтерированный *n*-хлоранилин, где Н-связь отсутствует). В изученных нами комплексах дейтерирование приводит к некоторому уменьшению коэффициента f , представляющего собой отношение $\frac{\nu_{\text{NH}}}{\nu_{\text{ND}}}$ (см. таблицу), что еще раз подтверждает участие указанных групп во взаимодействии с другими колебаниями.

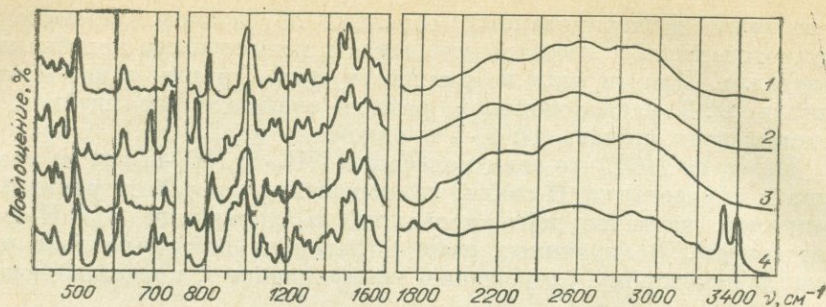
ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Коршунов, Т. А. Бабушкина, В. Ф. Шабанов, В. Е. Волков, Г. К. Семин. Оптика и спектроскопия, 30, 887 (1971).
2. А. В. Иогансен, М. Ш. Розенберг. ЖПС, 9, 1027 (1968).
3. T. Zeegers - Huyskens. Spectrochim. Acta, A23, 855 (1967).
4. V. Bellingen, G. Germain, P. Piret, V. Meerssche. Acta Cryst, B27, 553 (1971).
5. Ю. Н. Чиргадзе. В кн.: Оптика и спектроскопия, сб. II, 242 (1963).
6. В. Е. Волков, В. Ф. Шабанов, А. В. Коршунов. ЖСХ, 10, 5, 825 (1969).
7. А. В. Коршунов, В. Ф. Шабанов, В. Е. Волков. ЖСХ, 10, 6 1122 (1969).
8. В. Ф. Шабанов, В. Е. Волков, А. В. Коршунов. ЖПС, 13, 3, 521 (1970).
9. В. Ф. Шабанов. Канд. дисс. Красноярск, 1970.
10. М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С ПЕНТАФТОРФЕНОЛОМ

*В. Е. Волков, О. К. Клусс,
Е. В. Ярошевская, Л. В. Стафэйчук.*

Исследования кристаллических комплексов анилина и его замещенных с различными галогенсодержащими фенолами показали, что их состав и характер взаимодействия между компонентами зависит от природы и положения заместителей в кольцах амина и фенола [1]. В ИК-спектрах подобного типа водородно-связанных комплексов в кристаллическом состоянии значительно увеличивается фон во всей низкочастотной области или наблюдается группа из широких полос в интервале $3100-900 \text{ см}^{-1}$, что характерно обычно для систем с очень сильными водородными связями [2]. Частоты, приписываемые валентным колебаниям иона NH_3^+ , располагаются в этой же области [3].



ИК-спектры комплексов пентафторфенола с *p*-толуидином (1), анилином (2), *p*-хлоранилином (3) и *p*-броманилином (4) состава 1:1.

В отличие от исследованных нами ранее комплексов ароматических аминов с различными 2, 4, 6-тригалогидфенолами, 2, 4, 5-трихлорфенолом и пентахлорфенолом, пентафторфенол образует твердые кристаллические вещества, температура плавления которых в случае *p*-толуидина и анилина существенно выше, чем у чистых компонентов. Высокие точки плавления и незначительная по сравнению с чистыми компонентами и всеми предыдущими комплексами растворимость их в неполярных растворителях указывают на солеобразный характер образующихся соединений.

Комплексы получены сплавлением эквимолекулярных количеств зонно очищенных компонентов в соотношении 1:1. Образцы для спектроскопических исследований готовились медленным охлаждением расплавов между солевыми пластинками из хлористого натрия и бромистого калия. Спектры записывались на инфракрасном спектрометре UR-20 при комнатной температуре.

В спектрах пентафторфенола с *p*-толуидином, анилином и *p*-хлоранилином полосы, принадлежащие валентным и деформационным колебаниям аминогруппы, отсутствуют (см. рисунок). Аналогичная картина наблюдалась ранее в работах [4, 5] для твердых комплексов анилина с такими сильными донорами протонов, как 2,4-, 2,6-динитрофенолы и пикриновая кислота, что связывалось с образованием солеобразных соединений со структурой NH_3^+ .

Солеобразные соединения с аминами образуют и некоторые алкилзамещенные пикриновой кислоты [6]. Образование структуры NH_3^+ в аминокислотах и гидрохлоридах приводит обычно к появлению полосы асимметричного колебания данной группы в области 3130—3030 cm^{-1} [3]. В соединениях пентафторфенола с указанными аминами полосы в этой области отсутствуют. По-видимому, все три протона NH_3^+ -группы образуют водородные связи с соседними молекулами, что приводит к снижению частоты ее асимметричного валентного колебания к 2880 cm^{-1} .

Известно, что пентахлорфенол несколько более сильная кислота, чем пентафторфенол. Их pK_a равны соответственно 5,3 и 5,5.

Тем не менее в комплексах пентахлорфенола с анилином и его *n*-замещенными перехода протона от ОН к NH_2 -группе не наблюдается. Образование структуры NH_3^+ в случае пентафторфенола обусловлено, по-видимому, тем, что малые по размерам атомы фтора в *o*-, *o*¹-положениях не препятствуют сближению атомов кислорода и азота.

Образование структуры NH_3^+ в случае *n*-толуидина, анилина и *n*-хлоранилина приводит к существенным изменениям в спектрах по сравнению с чистыми компонентами. Отсутствующие в спектрах компонентов полосы у 1650 и 1470 см^{-1} следует отнести к асимметричным и симметричным деформационным колебаниям группы NH_3^+ . Валентным колебаниям данной группы соответствуют широкие интенсивные полосы у 2880 и 2600 см^{-1} , положение и тонкая структура которых несколько меняется в зависимости от природы амина.

В спектрах данной группы соединений не обнаруживаются полосы 1316 и 1332 см^{-1} пентафторфенола, принадлежащие плоскостным деформационным колебаниям ОН-группы [7], а также полосы валентных колебаний группы С—N аминов у 1290—1270 см^{-1} . Образование структуры NH_3^+ должно привести к существенному снижению частоты колебания С—N. Спектры этих соединений выше 900 см^{-1} в значительной степени сходны между собой. В них наблюдается ряд отсутствующих в исходных компонентах полос, например у 940, 1100, 1122, 1160 и 1300 см^{-1} , положение которых практически не меняется от соединения к соединению. Полоса 935 см^{-1} в спектре комплекса пентафторфенола с трифенилфосфидоксидом приписывается [7] деформационному колебанию ОН-группы, но наличие ее в спектрах рассматриваемых соединений у 940 см^{-1} ставит под сомнение это отнесение. Возможно, что полосы у 1100, 1122 см^{-1} принадлежат крутильным колебаниям группы NH_3^+ [8, 9].

Из других наиболее существенных изменений в спектрах, происходящих при взаимодействии пентафторфенола с *n*-толуидином, анилином и *n*-хлоранилином, следует отметить следующие. Частоты неплоскостного деформационного колебания С—С аминов 512 см^{-1} *n*-толуидина, 507 см^{-1} анилина, 510 см^{-1} *n*-хлоранилина смещаются соответственно к 498, 489 и 501 см^{-1} . Несколько меньшее низкочастотное смещение характерно для полос неплоскостных деформационных колебаний С—Н *n*-толуидина и *n*-хлоранилина. Относящаяся к данному колебанию в анилине полоса 751 см^{-1} смещена в низкочастотную область и расщеплена на две — 742 и 728 см^{-1} . Полосы анилина, принадлежащие [10] неплоскостным колебаниям СН 826 и 880 см^{-1} , а также плоскостному колебанию СН 1118 см^{-1} , не наблюдаются в спектре соединения его с пентафторфенолом. Наблюдаемые изменения и, в частности, снижение частот неплоскостных деформационных колебаний С—С и С—Н можно связать с уменьшением электронной плотности на кольце амина вследствие образования структуры NH_3^+ . Некоторый вклад в снижение этих частот вносит, по-видимому, и общее усиление межмолекулярного взаимодействия, происходящего за счет образования биполярной структуры.

В комплексах пентафторфенола с другими ароматическими аминами, в частности с *n*-бром-, *n*-йод- и 3,4, 5-трихлоранилином, полосы валентных колебаний аминогруппы сохраняются, располагаясь на 100—130 см⁻¹ ниже по частоте, чем в чистых аминах в CCl₄, причем их положение от комплекса к комплексу меняется лишь незначительно (см. рисунок).

Спектры этих комплексов в области валентных колебаний NH₂-группы весьма сходны с изученным в работе [11] спектром комплекса анилина с 2, 4, 5-трихлорфенолом, полосы ν_{as} и ν_s колебаний NH₂-группы которого располагаются у 3392 и 3316 см⁻¹ соответственно. Согласно структурным исследованиям [12], в кристалле данного комплекса, состоящем из димеров двух молекул анилина и двух молекул 2, 4, 5-трихлорфенола, образуются четыре водородных мостика (два O—H...N с расстоянием O...N, равным 2,77 Å, и два N—H...O—3, 13 Å). Связь между димерами осуществляется по одной из осей кристалла за счет π -взаимодействия между молекулами 2, 4, 5-трихлорфенола, принадлежащими различным димерам. Аналогичный характер взаимодействия между компонентами имеет место и в случае комплексов *n*-бром-, *n*-йод- и 3, 4, 5-трихлоранилина с пентафторфенолом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Коршунов, Т. А. Бабушкина, В. Ф. Шабанов, В. Е. Волков, Г. К. Семин. Оптика и спектроскопия, 30, 887, 1971.
2. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971.
3. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
4. T. Zeegers-Huyskens. Bull. Soc. chim. Belges, 74, 637 (1965).
5. G. Brigleb, H. Delle. Z. Elektrochem., 64, 347 (1960).
6. R. P. Mariella, M. J. Gruber. J. Org. chem., 26, 3217 (1961).
7. T. Gramstad, G. Binst. Spectrochim. Acta, 22, 1681 (1966).
8. C. H. Wand, R. D. Storms. J. Chem. Phys., 55, 3291 (1971).
9. R. K. Khanna, M. Horak, E. R. Lippincott. Spectrochim. Acta, 22, 1759 (1966).
10. J. C. Evans. Spectrochim. Acta, 16, 428 (1960).
11. T. Zeegers-Huyskens. Spectrochim. Acta, A23, 855 (1967).
12. V. Bellinghen, G. Germain, P. Piret, V. Meerssche. Acta Cryst., B27, 553 (1971).

РАЗДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО И ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЙ МОЛЕКУЛЫ

А. А. Ильиных

Важность проблемы разделения вращательного движения системы и относительного ее движения, связанного с перемещением тел системы относительно друг друга, очевидна. С необходимостью решения этой проблемы встречаемся, в частности, в теории колеба-

тельного и вращательного движений молекулы [1]. Однако существующее ее решение нельзя считать удовлетворительным.

Рассмотрим движение системы из N тел (материальных точек). Чтобы отделить движение центра масс системы, примем его за начало системы отсчета. Пусть \vec{e}_{tn} — единичный вектор, направленный из t -го тела в n -е. Выбрав подходящим образом два или три таких вектора, можно построить три взаимно ортогональных единичных вектора \vec{n}_i и взять их в качестве орт подвижной системы координат. Проекция этих векторов n_{ij} на неподвижные оси всегда можно выразить в виде функций трех обобщенных координат, которые и будут определять ориентацию системы в пространстве.

Разложим радиус-векторы тел системы по векторам \vec{n}_i :

$$\vec{r}_k = \sum_{i=1}^3 A_{ki} \vec{n}_i. \quad (1)$$

Найдем выражение для момента импульса системы:

$$\vec{L} = \vec{L}_q + \vec{L}_\varphi,$$

где \vec{L}_q — момент импульса, обусловленный относительным движением тел

$$\vec{L}_q = \sum_{k=1}^N m_k \sum_{i,j=1}^3 a_{ki} \dot{a}_{kj} [\vec{n}_i \vec{n}_j]$$

(m_k — масса k -го тела); \vec{L}_φ — момент импульса вращения системы, которое связывается нами с любым изменением ориентации векторов \vec{n}_i в пространстве

$$\vec{L}_\varphi = \sum_{k=1}^N m_k \sum_{i,j=1}^3 a_{ki} \dot{a}_{kj} [\vec{n}_i \vec{n}_j].$$

Используя полученное выражение для момента импульса системы, найдем, что

$$\dot{\vec{n}}_i = [\vec{\Omega} \vec{n}_i]. \quad (2)$$

Если для определенности положим, что $\vec{n}_3 = [\vec{n}_1 \vec{n}_2]$, тогда

$$\vec{\Omega} = c^{-1} \sum_{i=1}^3 c_i \dot{\vec{n}}_i. \quad (3)$$

$$c = -I_{11}I_{22}I_{33} - 2I_{12}I_{13}I_{23} + I_{11}I_{23}^2 + I_{22}I_{13}^2 + I_{33}I_{12}^2;$$

$$c_1 = (I_{23}^2 - I_{22}I_{33})(\vec{L} - \vec{L}_q)_1 + (I_{33}I_{12} - I_{13}I_{23})(\vec{L} - \vec{L}_q)_2 +$$

$$+ (I_{22}I_{13} - I_{12}I_{23})(\vec{L} - \vec{L}_q)_3;$$

$$c_2 = (I_{33}I_{12} - I_{13}I_{23}) (\vec{L} - \vec{L}_q)_1 + (I_{13}^2 I_{11} I_{33}) (\vec{L} - \vec{L}_q)_2 + \\ + (I_{11}I_{23} - I_{12}I_{13}) (\vec{L} - \vec{L}_q)_3;$$

$$c_3 = (I_{22}I_{13} - I_{12}I_{23}) (\vec{L} - \vec{L}_q)_1 + (I_{11}I_{23} - I_{12}I_{13}) (\vec{L} - \vec{L}_q)_2 + \\ + (I_{12}^2 - II_{11}I_{22}^*) (\vec{L} - \vec{L}_q)_3,$$

где $(\vec{L} - \vec{L}_q)_i$ — проекции на оси подвижной системы координат; I_{ii} , I_{ij} — соответственно главные моменты инерции и центробежные:

$$I_{ii} = \sum_{k=1}^N m_k \sum_{j \neq i}^3 a_{kj}^2; \quad I_{ij} = - \sum_{k=1}^N m_k a_{ki} a_{kj} \quad (i \neq j).$$

Из (3) следует, что вектор угловой скорости вращения можно представить в виде

$$\vec{\Omega} = \vec{\omega} - \vec{\omega}_q,$$

где $\vec{\omega}$ — вектор угловой скорости чистого вращения, это вращение характеризует момент импульса \vec{L} ; $\vec{\omega}_q$ — вектор угловой скорости вращения, которое связано с изменением ориентации векторов \vec{n}_i за счет лишь относительного движения тел системы. Эта угловая скорость связана с моментом импульса \vec{L}_q .

Найдем выражение для кинетической энергии системы. Используя (1), (2), (3), получим

$$2T = \sum_{k=1}^N m_k \sum_{i=1}^3 \dot{a}_{ki}^2 - c^{-1} \{ (L_1^2 - L_{q1}^2) (I_{22}I_{33} - I_{23}^2) + (L_2^2 - L_{q2}^2) \times \\ \times (I_{11}I_{33} - I_{13}^2) + (L_3^2 - L_{q3}^2) (I_{11}I_{22} - I_{12}^2) - 2[L_1L_2 - L_{q1}L_{q2}] \times \\ \times (I_{33}I_{12} - I_{13}I_{23}) + (L_1L_3 - L_{q1}L_{q3}) (I_{22}I_{13} - I_{12}I_{23}) + \\ + (L_2L_3 - L_{q2}L_{q3}) (I_{11}I_{23} - I_{12}I_{13}) \}.$$

При переходе к подвижной системе координат с осями, направленными по главным осям инерции, все полученные выше выражения существенно упрощаются, так как в этой системе координат центробежные моменты равны нулю.

Проекции a_{ki} всегда можно представить в виде функций $3(N-2)$ обобщенных координат, описывающих взаимное расположение тел внутри системы. Проекции же n_{ij} будут функциями этих обобщенных координат и координат, которые можно задать следующим

образом. Пусть (сравни с приведенным выше выражением для \vec{L}_φ)

$$L_t = (\vec{L}\vec{n}_t) = \sum_{k=1}^N m_k \sum_{i,j=1}^3 a_{ki} a_{kj} (\vec{e}_i \vec{e}_j \vec{e}_t).$$

Заметим, что a_{ki} , как и прежде, есть проекции радиус-векторов на орты подвижной системы координат. Три же обобщенные координаты, определяющие ориентацию в пространстве системы из трех взаимно ортогональных единичных векторов \vec{e}_j , есть основание принять в качестве координат чистого вращения. При этом вполне естественным будет предположение, что в начальный момент эти векторы совпадают с векторами \vec{n}_j .

Движение тел системы описывается уравнениями Ньютона:

$$m_k \ddot{r}_k = \vec{F}_k \quad (k = 1, \dots, N),$$

где \vec{F}_k — равнодействующая всех сил, действующих на k -е тело. Перейдем к другой системе уравнений:

$$\sum_{k=1}^N m_k \left(\ddot{r}_k \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \vec{r}_k \right) = \sum_{k=1}^N \left(F_k \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \vec{r}_k \right) \quad (\alpha = 1, \dots, n)$$

(q_α — одна из введенных выше обобщенных координат). Используя (2), эти уравнения полезно будет представить в виде

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_\alpha} T \right) - \frac{\partial}{\partial q_\alpha} T + \vec{L} \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \vec{\Omega} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_\alpha} \vec{\Omega} \right) + \left[\vec{\Omega} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \vec{\Omega} \right] \right\} = Q_\alpha$$

(Q_α — обобщенная сила). Откуда следует, что при отсутствии чистого вращения ($\vec{L} = 0$) уравнения движения совпадают с уравнениями Лагранжа.

В соответствии со всем изложенным для получения уравнений относительного движения ядер (их колебаний) нет необходимости в наложении искусственных условий [1, 2]. Для получения этих уравнений достаточно не учитывать чистое вращение молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963, с. 436.
2. М. А. Ельяшевич. Тр. ГОИ, 12, 106 (1938).

УЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ
РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ
В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова

В растворе при малых концентрациях излучающая молекула находится под воздействием окружающих молекул растворителя, влияние которых может привести к существенному изменению ее рассеивающей способности по сравнению с чистой жидкостью. В настоящее время можно считать установленными некоторые закономерности в поведении интенсивности линий комбинационного рассеяния (КР) в растворах.

1. При переходе от чистой жидкости к раствору произвольной концентрации наблюдается увеличение (уменьшение) рассеивающей способности (РС) молекул одного компонента при одновременном уменьшении (увеличении) РС второго компонента по сравнению с РС чистых жидкостей.

2. Исследование концентрационной зависимости РС показало, что РС молекул данного вещества в растворе изменяется симбатно с показателем преломления раствора.

3. При заданной концентрации раствора с повышением температуры смеси интенсивность стоксовых линий КР обоих компонентов уменьшается.

Эти правила относятся ко всем линиям КР данного вещества независимо от их степени деполяризации (т. е. независимо от типа и формы колебаний молекулы). Первые две закономерности впервые были замечены Я. С. Бобовичем с сотрудниками [1, 2], а третья — А. И. Соколовской [3]. Число исключений из указанных закономерностей сравнительно невелико. Из проанализированных нами экспериментальных данных для 148 линий КР, взятых из работ [1, 4—6], число исключений из первого правила составляет около 15%, а из второго правила — около 8%.

Эти закономерности, естественно, не могут быть описаны формулой Плачека для интенсивности линий КР, полученной для не взаимодействующих молекул. Однако если в формулу Плачека ввести коррелирующий множитель, учитывающий влияние внутреннего поля в диэлектрике на изменение поляризуемости при колебании молекулы, то качественно эти закономерности легко объясняются.

Если рассмотреть величину относительной рассеивающей способности молекулы

$$B_j = \frac{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{раств}}}{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{чист}}}$$

(b' и g' — след и анизотропия тензора производной поляризуемости),

которая учитывает изменение РС при j -м нормальном колебании в растворе по сравнению с чистой жидкостью, то для нее разными авторами предложены различные формулы:

$$B_j^{(1)} = \left[\frac{3}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^2 \quad \text{— (Меллард и Стрели [7]);} \quad (1)$$

$$B_j^{(2)} = \left[\frac{3}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4 \cdot \left[\frac{2n_p^2 + 1}{2n^2 + 1} \left(\frac{n}{n_p}\right)^2 \right]^2 \quad \text{— (Пивоваров [8]);} \quad (2)$$

$$B_j^{(3)} = \left[\frac{3}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4 \quad \text{— (Мироне [9,5]).} \quad (3)$$

Здесь n и n_p — показатели преломления чистой жидкости и раствора. Экспериментально величина B_j может быть определена по измеряемому значению $\frac{J_{\text{набл}}^{\text{раств}}}{J_{\text{набл}}^{\text{чист}}} \cdot \frac{1}{c} \left(\frac{n_p}{n}\right)^2$, где $J_{\text{набл}}$ — наблюдаемая интенсивность линии КР; c — молярная концентрация.

Все эти формулы качественно хорошо описывают указанные закономерности. Действительно, чаще всего n_p — монотонно возрастающая или убывающая функция концентрации. При смешении двух жидкостей с различными показателями преломления n_1 и n_2 показатель преломления раствора n_p обычно имеет промежуточное значение между показателями преломления смешиваемых жидкостей. Если $\frac{n_1}{n_p} < 1$, а $\frac{n_2}{n_p} > 1$, то, согласно формулам (1)–(3), $B_{j1} > 1$, а $B_{j2} < 1$; если же $\frac{n_1}{n_p} > 1$, а $\frac{n_2}{n_p} < 1$, то $B_{j1} < 1$, а $B_{j2} > 1$. Таким образом, при переходе от чистой жидкости к раствору увеличение РС одного компонента должно сопровождаться уменьшением РС всех линий КР другого компонента, и наоборот. Как отмечалось, это чаще всего и наблюдается на опыте.

В растворах с сильным специфическим межмолекулярным взаимодействием между компонентами (для которых кривая зависимости n_p от концентрации в отдельных случаях имеет максимум или минимум), строго говоря, нельзя использовать формулы (1)–(3) для описания поведения РС в спектрах КР. Механическое же применение формул (1)–(3) к таким растворам может приводить к результатам, не согласующимся с первой закономерностью, т. е. к «исключениям».

Учет влияния внутреннего поля также хорошо объясняет и вторую закономерность. Если данная жидкость с показателем преломления n смешивается с другой жидкостью, показатель преломления которой либо больше, либо меньше n , то в первом случае $n_p > n$, во втором же $n_p < n$. При плавном изменении концентрации смеси монотонно возрастает n_p , а значит, согласно формулам (1)–(3), монотонно меняется и B_j , в первом случае возрастаая от 1 и выше,

а во втором—от значения, меньшего единицы, до 1. В точке $n_p = n$ всегда имеет место излом кривой, так как изменение B_j от значения, меньшего 1, до значения, большего 1, т. е. переход через значение $B_j = 1$ соответствующее чистой жидкости, означает перемену растворителя.

Третья закономерность также может быть объяснена учетом влияния внутреннего поля. В самом деле, интенсивность линии КР в растворе $I_{\text{раств}}$ может быть выражена через интенсивность линии в газе $I_{\text{газ}}$ следующим образом:

$$I_{\text{раств}} = I_{\text{газ}} \cdot P_j \quad (4)$$

или

$$\frac{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{раств}}}{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{газ}}} = P_j.$$

При этом аналогично формулам (1)—(3) соответственно имеем:

$$P_j^{(1)} = \left[\frac{n^2 + 2}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^2; \quad (5)$$

$$P_j^{(2)} = \left[\frac{n^2 + 2}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4 \cdot \left[\frac{2n_p + 1}{3n_p} \right]^2; \quad (6)$$

$$P_j^{(3)} = \left[\frac{n^2 + 2}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4. \quad (7)$$

С повышением температуры (уменьшением показателя преломления) величины $P_j^{(1)}$, $P_j^{(2)}$, $P_j^{(3)}$ уменьшаются. Согласно же формуле Плачека $I_{\text{газ}}$ для стоксовых линий растет с температурой. Однако, как показывает расчет, темп уменьшения $P_j^{(1)} \div P_j^{(3)}$ значительно превосходит быстроту роста $I_{\text{газ}}$, так что, согласно формуле (4), $I_{\text{раств}}$ уменьшается с возрастанием температуры, что и наблюдается на опыте. Для антистоксовых линий быстрый рост с температурой величины $I_{\text{газ}}$ превосходит температурное уменьшение P_j , а потому интенсивность антистоксовых линий КР в растворах увеличивается с возрастанием температуры.

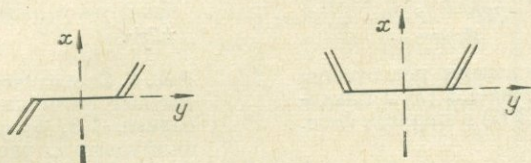
ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб. ЖЭТФ, 30, 189 (1956).
2. В. М. Пивоваров, Я. С. Бобович. Оптика и спектроскопия, 3, 134 (1957).
3. А. И. Соколовская. Труды ФИАН, 27, 63 (1964).
4. Юй Бао-шань, Ху Дай-линь, Су Бинь-ли. Ули сюэбао. Acta phys. sinica, 22, 714 (1966).
5. G. Fini, P. Mirone, P. Patella. J. Mol. Spectr., 28, 144 (1968).
6. Л. П. Калашникова, Н. К. Сидоров. Оптика и спектроскопия, 28, 260 (1970), 29, 421 (1970).
7. W. C. Mallard, J. W. Straley. J. Chem. Phys., 27, 877 (1957).
8. В. М. Пивоваров. Оптика и спектроскопия, 6, 101 (1959); 9, 266 (1960).
9. P. Mirone. Spectrochim. Acta, 22, 1897 (1966).

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИСОИДНЫХ ДИЕНОВ

А. Ф. Москвин, М. М. Кусаков

Теоретическими исследованиями установлено [1, 2], что для трансoidных диенов разрешены только два синглет-синглетных одноэлектронных перехода $\Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-1}$ и $\Psi_{+2} \rightarrow \Psi_{-2}$. Оба эти перехода соответствуют переходу $A_g \rightarrow B_u$ и могут быть поляризованы в любом направлении в плоскости молекулы. Для цисoidных диенов разрешены все четыре возможных одноэлектронных перехода. Два из них $\Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-1}$ и $\Psi_{+2} \rightarrow \Psi_{-2}$ представляют собой переход $A_1 \rightarrow B_2$ и поляризованы вдоль оси y , а два других $\Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-2}$ и $\Psi_{+2} \rightarrow \Psi_{-1}$ относятся к переходу $A_1 \rightarrow A_1$ и поляризованы вдоль оси x :



Экспериментальные данные показывают, что в области 180—250 нм в спектрах трансoidных сопряженных диенов наблюдается только одна интенсивная полоса поглощения, а в спектрах диенов с фиксированной цисoidной конформацией (циклопентадиен, циклогексадиен и др.) — две полосы поглощения, одна из которых находится в области 230—260 нм, а другая — в области 180—210 нм (рис. 1).

Первую самую длинноволновую полосу поглощения, наблюдаемую в спектрах обоих типов диенов, относят обычно к переходу с высшей занятой π -орбитали на нижнюю вакантную орбиталь. Отнесение второй полосы поглощения в цисoidных диенах на основе простого метода МОХ представляет известные трудности. Однако учет интегралов перекрывания при расчете молекулярных орбиталей позволяет предположить, что вторым по величине энергии перехода должен быть переход $\Psi_{+2} \rightarrow \Psi_{-1}$ (рис. 2) с поляризацией вдоль оси x . С этим выводом согласуются расчетные данные, полученные усовершенствованными методами МО, учитывающими электронное взаимодействие [3, 4].

С целью отнесения полос в цисoidных диенах к определенным электронным переходам спектры циклодиенов сопоставлены со спектрами родственных соединений с разветвленной системой сопряженных двойных связей, таких, как фульвен и его производные (6, 6-диметилфульвен, 6-винилфульвен), а также вычислены энергии и силы диполей одноэлектронных переходов для *s-цис* и *s-транс*-бутадиена, циклопентадиена, циклогексадиена, фульвена и 6-винилфульвена.

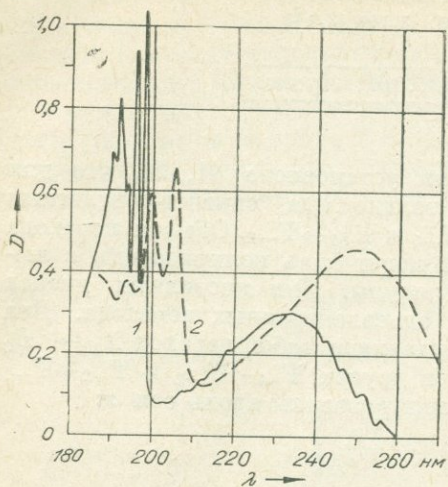


Рис. 1. УФ-спектры поглощения циклопентадиена-1,3 (1) и циклогексадиена-1,3 (2) в паровой фазе.

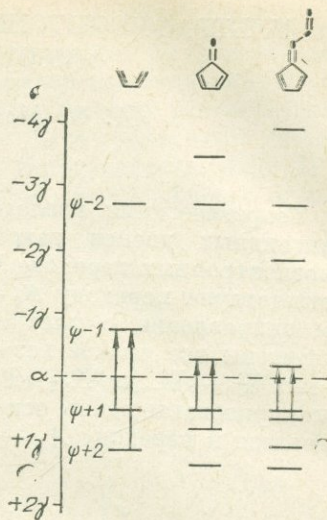


Рис. 2. Схематические диаграммы энергетических уровней бутадиена-1,3, фульвена и 6-винилфульвена, рассчитанные по методу МОХ с учетом перекрытия ($s=0,25$).

Для циклопентадиена 6, 6-диметилфульвена и 6-винилфульвена экспериментально наблюдается батохромный сдвиг максимумов поглощения двух первых переходов с одновременным уменьшением интенсивности первого перехода и увеличением интенсивности второго перехода (рис. 3). Длинноволновая полоса в спектрах поглощения циклодиенов (циклопентадиен, циклогексадиен) по внешнему виду напоминает соответствующую полосу для соединений с разветвленной системой сопряженных двойных связей, таких, как фульвен и его производные. Вторая полоса имеет тонкую колебательную структуру, которая сходна в рассматриваемых соединениях, что указывает на одинаковую структуру колебательных уровней возбужденного состояния. Более того, аналогичную колебательную структуру имеет первая полоса трансoidных диенов и некоторых циклодиенов. Все это может служить косвенным подтверждением того,

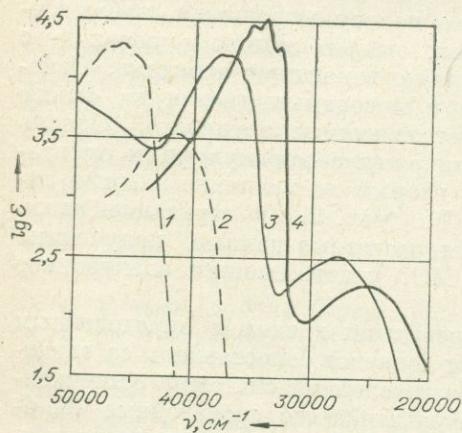


Рис. 3. УФ-спектры поглощения (растворы в изооктано) бутадиена - 1,3 (1), циклопентадиена-1,3 (2), 6,6-диметилфульвена (3), 6-винилфульвена (4).

Все это может служить косвенным подтверждением того,

Энергии (ΔE , в эВ) и силы диполей (M^2 , в Å^2) одноэлектронных переходов в сопряженных соединениях, вычисленные на основе метода МОХ (без учета интегралов перекрывания)

Соединение	ΔE	M_x^2	M_y^2	M^2
<i>Переход $\Psi_{+1} \rightarrow \Psi_{-1}$</i>				
<i>s-транс</i> -бутадиен	1,236	1,49	1,25	2,74
<i>s-цис</i> -бутадиен (циклогексадиен)	1,236	0	1,25	1,25
Циклопентадиен	1,236	0	0,76	0,76
Фульвен	0,872	0	0,22	0,22
6-винилфульвен	0,780	0	0,11	0,11
<i>Переход $\Psi_{+2} \rightarrow \Psi_{-1}$</i>				
<i>s-транс</i> -бутадиен	2,236	0	0	0
<i>s-цис</i> -бутадиен (циклогексадиен)	2,236	0,55	0	0,55
Циклопентадиен	2,236	0,64	0	0,64
Фульвен	1,254	2,39	0	2,39
6-винилфульвен	0,930	4,40	0	4,40

что оба электронных перехода принадлежат к одному и тому же возбужденному уровню.

Диаграмма уровней (см. рис. 2) и результаты расчета энергии и силы диполей одноэлектронных переходов (см. таблицу), выполненные согласно [5], правильно передают смещение полос поглощения и изменение интенсивности в указанном ряду соединений, что подтверждает правильность отнесения полос поглощения. Данные для расчета сил диполей и построения диаграммы энергетических уровней были взяты из работы [6]. Кроме того, при расчете сил диполей использовались следующие геометрические параметры: длины связей С—С и С=C 1,48 Å и 1,34 Å соответственно; угол С=C—С 120° (в пятичленном цикле $\angle C=C-C \sim 109^\circ$).

ЛИТЕРАТУРА

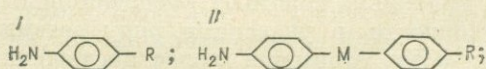
1. R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 7, 121 (1939).
2. H. Suzuki. Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules (an application of molecular orbital theory). N. Y., 1967.
3. N. L. Allinger, I. C. Tai. J. Amer. Chem. Soc., 87, 2081 (1965).
4. H. Kato, H. Konishi, H. Yamabe, T. Yonezawa. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2761 (1967).
5. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. Квантовая органическая химия. М., «Мир», 1967. с. 196.
6. C. A. Coulson, A. Streitwieser. Dictionary of π -electron calculations. N. Y., 1965.

ПЕРЕДАЧА ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В БИФЕНИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ С ГЕТЕРОАТОМАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛАМИ МЕЖДУ КОЛЬЦАМИ

В. Ф. Андрианов, А. Я. Каминский,
С. С. Гитис, А. В. Иванов, А. В. Голикова,
Л. И. Рудая, И. Я. Квитко, В. Ш. Голубчик

В последнее время корреляции между строением и реакционной способностью уделяется большое внимание [1, 2]. В ряде работ наблюдалась связь σ -констант заместителей в ароматическом ядре с физическими характеристиками (частоты, интенсивности, кислотно-основные свойства и т. д.) различных функциональных групп, в том числе аминогрупп [3, 4]. В то же время представления о передаче электронного влияния через мостики между ароматическими кольцами до сих пор остаются весьма противоречивыми. По одним данным электронное влияние лучше проводят атомы и группы атомов с p -электронами [5], по другим — с π -электронами [6]. При наличии в качестве мостика гетероатомов NH, S, O отмечен положительный мостиковый эффект [5], т. е. электронное влияние передается через мостик лучше, чем при отсутствии мостика.

Целью настоящей работы было изучение передачи электронного влияния в системах двуядерных замещенных аминов следующего типа:



где M = —O—(III), —S—(IV), —SO₂—(V), —CO—(VI) и R = NH₂, OCH₃, CH₃, H, Cl, COOCH₃, NO₂. В качестве стандартных были выбраны серии 4-амино-4'-R-дифенила (II) и *n*-R-анилина.

О степени передачи влияния можно судить по сдвигу частот валентных колебаний связей N—H (ν_s и ν_{as} NH₂) и C—N (ν_{C-N}) в ИК-спектрах, изменению кислотно-основных свойств аминогруппы (PK_a) и сдвигу K -полосы изучаемых соединений в электронных спектрах ($\nu \cdot 10^{-4}$ см⁻¹). ИК-спектры снимали в дихлорэтаноле (ν_{NH_2}) и KBr(ν_{C-N}) на спектрофотометре UR-20 в области 3200—3500 и ~1300 см⁻¹. Прибор калибровали по спектрам газообразного аммиака и атмосферной влаги.

Значения констант ионизации сопряженных кислот определяли в водных растворах спектрофотометрически [7]. Электронные спектры снимали в спиртовых растворах на спектрофотометрах EPS=3Т и СФ-4А.

Графическое построение зависимости ν , PK_a от σ -констант показывает, что между ними наблюдается линейная корреляция. Ре-

Значения корреляционных параметров уравнения $C=C_0+\rho\sigma$ (S — стандартное отклонение, n — число коррелируемых величин)

Тип корреляции $c-\sigma$	ρ	C_0	r	S	n	ρ	C_0	r	S	n
	4-NH ₂ 4'-R-дифенил					4-NH ₂ -4'-R-дифенилоксид				
$v_s - \sigma$	6,3	3391,3	0,956	0,58	8	5,9	3384,5	0,991	0,8	7
$v_{as} - \sigma$	11,4	3478,1	0,987	0,60	8	10,6	3462,2	0,997	0,4	7
$v_{C-N} - \sigma$	9,2	1270,7	0,976	1,03	8	6,1	1267,4	0,918	0,9	6
$PK_a - \sigma$	-0,638	4,45	0,975	0,076	8	-0,619	5,05	0,966	0,09	7
$v \cdot 10^{-4} - \sigma$	-1,29	3,29	0,970	0,488	5	-1,101	4,256	0,880	0,21	4
$v_s - \sigma^-$	4,9	3390,9	0,983	0,89	8	4,49	3384,2	0,986	0,52	7
$v_{as} - \sigma^-$	8,7	3477,5	0,995	0,85	8	7,77	3462,0	0,983	0,9	7
$PK_a - \sigma^-$	-0,509	4,48	0,988	0,13	8	-0,440	5,08	0,922	0,12	7
$v \cdot 10^{-4} - \sigma^-$	-0,74	3,60	0,988	0,68	5	-0,675	4,22	0,967	0,12	4
	4-NH ₂ -4'-R-дифенилсульфид					4-NH ₂ -4'-R-бензофенон				
$v_s - \sigma$	4,9	3397,0	0,983	0,80	4	3,3	3402,9	0,989	0,2	4
$v_{as} - \sigma$	6,5	3483,4	0,982	0,96	4	4,5	3496,8	0,985	0,3	4
$v_{C-N} - \sigma$	7,6	1274,9	0,990	0,53	4	8,8	1284,7	0,997	0,3	4
$PK_a - \sigma$	-0,387	3,97	0,988	0,08	4	-0,362	1,34	0,991	0,01	4
$v \cdot 10^{-4} - \sigma$	-1,43	3,91	0,995	0,03	3					
$v \cdot 10^{-4} - \sigma^-$	-0,79	3,89	0,993	0,03	3					
	5-NH ₂ -2(R-фенил)-бензотриазол					5-NH ₂ (R-фенил)-бензимидазол				
$v_s - \sigma$	4,3	3394,7	0,989	0,41	7	9,9	3361,5	0,981	0,7	5
$v_{as} - \sigma$	6,5	3481,7	0,986	0,40	7	9,8	3468,6	0,979	1,1	5
$PK_a - \sigma$	-0,58	3,16	0,981	0,5	7	-0,24	3,04	0,985	0,08	5
	5-NH ₂ (R-фенил)-бензоксазол					6-NH ₂ -2(R-фенил)-бензоксазол				
$v_s - \sigma$	4,5	3384,2	0,920	0,8	7	4,4	3391,3	0,976	0,5	8
$v_{as} - \sigma$	10,8	3459,7	0,960	1,1	7	7,5	3475,8	0,079	0,4	8

зультаты расчета корреляционных уравнений по методу наименьших квадратов [8] даны в табл. 1.

Как видно из полученных данных, для производных дифенила при использовании нуклеофильных констант σ^- для акцепторных заместителей наблюдаются более высокие коэффициенты корреляции (r), чем для гамметовских σ -величин. Следовательно, в этой системе, как и для замещенных анилинов [4, 9, 10], имеет место прямое полярное сопряжение между донорным реакционным центром (NH_2) и акцепторным заместителем. В то же время для системы дифенилоксида, где измеренные величины лучше коррелируют с σ -константами Гаммета, влияние заместителей соответствует обычному взаимодействию групп в ароматической системе. В случае других изученных нами мостиковых систем наблюдается также хорошая корреляция от σ -величин (см. табл. 1).

Сравнение констант чувствительности (ρ) показывает, что частота антисимметричных валентных колебаний группы NH_2 более чувствительна к влиянию заместителя, чем частота симметричных колебаний. Отрицательный знак ρ для зависимости $\text{PK}_a - \sigma$ объясняется уменьшением электронной плотности на атоме азота аминогруппы с ростом электроакцепторного характера заместителя, что приводит к снижению протоноакцепторной способности аминогруппы. В то же время введение акцепторных заместителей вызывает повышение порядков связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}$, в результате чего силовая постоянная связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}$ несколько возрастает, а значения ν_{NH_2} и ν_{CN} повышаются ($\rho > 0$).

С целью количественной оценки степени передачи электронного влияния через мостик M изученных дифенильных систем были рассчитаны трансмиссионные факторы π , равные отношению константы чувствительности исследуемой серии (ρ_M) к ρ системы дифенила ($\rho_{\text{ст}}$) (табл. 2).

Таблица 2
Значения трансмиссионных факторов
 $\pi = \rho_M / \rho_{\text{ст}}$

Серия	ν_{sNH_2}	ν_{asNH_2}	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$	PK_a	$\nu \cdot 10^4$
I	3,30	2,74	—	4,14	1,79
II	1	1	1	1	1
III	0,92	0,93	0,66	0,98	0,93
IV	0,78	0,57	0,76	0,71	1,08
V	0,63*	—	—	0,66**	—
VI	0,40	0,51	0,86	0,52	—
VII	0,57	0,49	—	0,91	0,41
VIII	—	0,81	—	0,38	0,73
IX	0,85	0,98	—	—	—
X	0,79	0,71	—	—	—

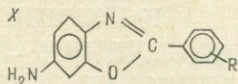
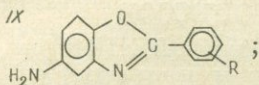
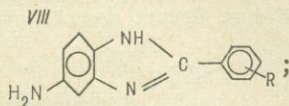
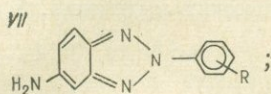
* Корреляционные уравнения $\nu_{\text{sNH}_2} = 3404,6 + 3,5\sigma$ ($r = 0,912$).

** $\text{PK}_a = 1,58 - 0,28\sigma$ ($r = 0,970$, $s = 0,11$).

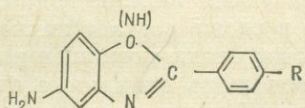
Из табл. 2 видно, что только система дифенилоксида (III) приближается по электронной проводимости к дифенилу, тогда как в других случаях проводимость намного ниже. С другой стороны, сравнение с производными анилина показывает, что наличие еще одного кольца в дифениле приводит к ослаблению электронного влияния в 2—4 раза (в зависимости от выбранного критерия). Приведенные исследования позволяют установить, что передача электронного влияния через гетеромостик в ароматических системах уменьшается в следую-

щем ряду: дифенил $\geq -O-\rangle -S-\rangle -SO_2-\rangle -CO-$. Представляло интерес исследовать передачу электронного влияния в системах с гетероциклическими мостиками, в которых, с одной стороны, увеличиваются размеры мостика, с другой стороны, имеются и факторы, способствующие увеличению проводимости: 1) реакционный центр и гетеромостик лежат в одной плоскости и 2) передача в гетеромостике может осуществляться по двум путям. В качестве гетероциклических мостиков исследовали азолы VII—X.

Для оксазола имеются две системы в зависимости от положения аминогруппы в положении 5 (IX) или 6 (X).



Значение констант чувствительности для азолов и трансмиссионных факторов (по отношению к серии II) приведены в табл. 1, 2. Для гетероциклических систем наблюдается следующая закономерность: оксазол (5—NH₂) > имидазол > оксазол (6—NH₂) > триазол. При этом хорошая проводимость оксазольного (5—NH₂) (IX) и имидазольного (VIII) циклов объясняется, очевидно, существованием единой цепи сопряжения в этих молекулах:



Следует отметить, что результаты корреляционной обработки данных для максимумов поглощения *K*-полос в электронных спектрах указывают на более сильное влияние заместителя для одних и тех же молекул, чем по ИК-данным и величинам RK_a . Это, очевидно, связано с тем, что электронные спектры поглощения отражают характер взаимодействия в возбужденном состоянии, тогда как частоты в ИК-спектрах соответствуют основному состоянию, а величина RK_a — равновесию протолитической реакции.

Однако, по-видимому, большее значение имеет то, что электронный переход, обуславливающий *K*-полосу поглощения, не локализован строго на кольце, связанном с аминогруппой и поэтому влияние заместителей на ее максимум отражает изменение всей исследуемой молекулы и проявляется более интенсивно.

1. В. А. Пальм. Усп. химии, 30, 8 (1961).
2. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского ун-та, 1966.
3. P. J. Krueger. Can. J. Chem., 40, 2300 (1962).
4. A. Biggs, R. Robinson. J. Chem. Soc., 388 (1961).
5. Л. М. Литвиненко, Е. В. Титов, Р. С. Чешко, М. В. Щавинская, В. И. Рыбаченко. Ж. орг. химии, 2, 1857 (1966).
6. З. Б. Алауне. Тр. АН ЛитССР. Сер. Б, 3, 91 (1964).
7. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., «Химия», 1964.
8. В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. М., Физматгиз, 1960.
9. M. St. C. Flett. Trans. Faraday Soc., 44, 767 (1948).
10. И. Л. Багал. Реакц. способность органических соединений, 5, 402 (1968).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИКС И ПМР К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ — ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРООКИСЕЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

*И. С. Шамина, И. К. Кучкаева,
П. Н. Битюцкий, Л. А. Четовская*

Изучение состава и структуры гидроокисей никеля и кобальта представляет интерес в связи с их использованием в качестве активного материала окисно-никелевого электрода щелочных аккумуляторов [1—7]. При заряде данного электрода, а также химическом окислении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ образуются высшие гидроокиси, так называемые никелаты, содержащие в своем составе катионы электролита и молекулы воды [6, 8]. Их изучению посвящен ряд работ [9, 10]. Однако в литературе имеются лишь единичные сведения о результатах спектральных исследований продуктов заряда и разряда окисно-никелевого электрода [11—13]. Поэтому представляло интерес проследить влияние различных условий проведения процесса окисления — восстановления гидроокисей никеля и кобальта на характер их ИК- и ПМР-спектров, что и явилось предметом настоящей работы.

Экспериментальная часть. Химическим окислением $\text{Ni}(\text{OH})_2$ бромом в щелочной среде по методике, описанной в [14], получены никелаты следующего химического состава: $\text{K}_{0,29}\text{NiO}_{1,95}0,43\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0,02}\text{Li}_{0,26}\text{NiO}_{1,91}0,72\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0,02}\text{Na}_{0,25}\text{NiO}_{1,92}0,62\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0,02}\text{Ca}_{0,13}\text{NiO}_{1,90}0,62\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_{0,01}\text{Ba}_{0,16}\text{NiO}_{0,56}\text{H}_2\text{O}$. Восстановление никелатов проводилось путем их обработки 96%-ным этанолом при кипячении. Окисленная форма $\text{Co}(\text{OH})_2$ — фаза CoNO_2 — получена двумя способами: 1) прогревом на воздухе при 110—120° в течение 15 ч увлажненного образца ранее осажденного $\text{Co}(\text{OH})_2$; 2) окислением $\text{Co}(\text{OH})_2$ никелатом калия в момент его осаждения из соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. ИК-спектры образцов, приготовленных в виде паст с вазелиновым мас-

лом, снимались на ИКС-14 в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$, спектры ПМР — на спектрометре РЯ-2301 (на частоте 16 мГц , при 25°C^*).

Результаты и их обсуждение. По рентгенографическим данным, размеры элементарных ячеек всех изученных никелатов, независимо от величины катионного радиуса, близки к таковым для $\gamma\text{-NiOOH}$ ($a = 2,82 \text{ \AA}$; $c = 20,65-21,30 \text{ \AA}$). Их структура построена из сильно искаженных Ni-O -октаэдров, чередующихся с дефектными слоями, заполненными примерно на 20% катионами металлов и водой.

ИК-спектры никелатов в области $700-400 \text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 1. Как известно, Ni(OH)_2 имеет в этой области две широкие размытые полосы — у 530 и 450 см^{-1} (см. рис. 1, б, кривая б). Полосу у 450 см^{-1} относят к колебанию связи Ni-O [15, 16]. Полосу у 530 см^{-1} трактуется в работе [11] как сложная, включающая колебания решетки и OH- групп вдоль направления $[001]$ относительно плоскости никелевых ионов. В спектрах никелатов наблюдается одновременное изменение обеих рассмотренных полос: размывание полосы у 450 см^{-1} и смещение полосы у 530 см^{-1} в высокочастотную область, в некоторой степени зависящее от радиуса одновалентного катиона (к 585 см^{-1} и 574 см^{-1} для никелатов лития и калия соответственно).

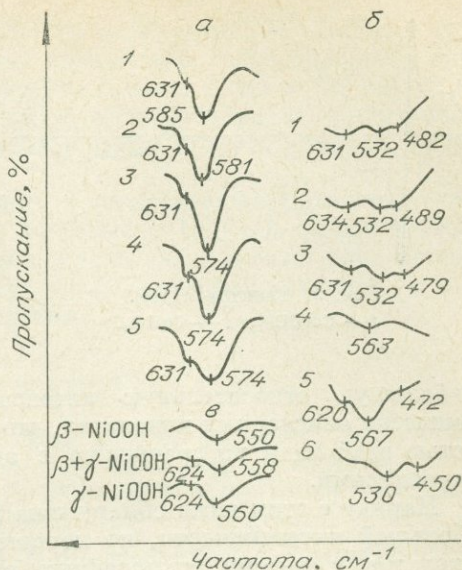


Рис. 1. ИК-спектры никелатов (а, 1—5) и продуктов их восстановления (б, 1—5), гидрата закиси никеля (б, 6) и его электрохимически окисленных форм (в). 1 — никелат лития; 2 — натрия; 3 — калия; 4 — кальция; 5 — бария.

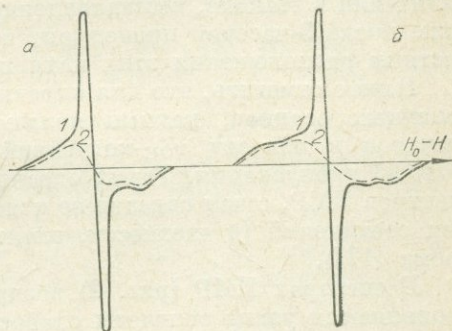


Рис. 2. Спектры ПМР никелатов калия (а) и лития (б). 1 — воздушно-сухой образец; 2 — после прогрева при 120°C .

* Авторы выражают глубокую благодарность зав. отделом Ин-та геохимии и физики минералов АН УССР кандидату физ.-мат. наук И. В. Матяшу и ст. инженеру А. М. Калиниченко за помощь в получении спектров ПМР.

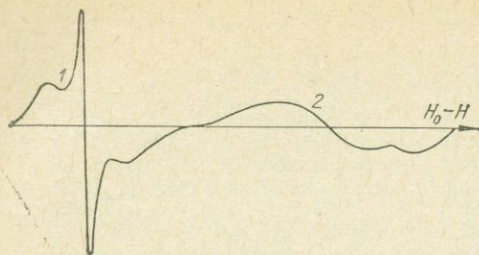


Рис. 3. Спектры ПМР.
1 — Co(OH)_2 ; 2 — CoNO_2 .

наибольшую относительную интенсивность эта полоса имеет в химически окисленных никелатах, что связано с лучшей упорядоченностью этой фазы по сравнению с электрохимически окисленными гидроокисями.

Наряду с этим нами обнаружена новая полоса у $620-630 \text{ см}^{-1}$, небольшой интенсивности, но хорошо воспроизводимая в спектрах никелатов и γ -форм, окисленных в жестких электрохимических условиях.

Найдено также, что в одинаковых условиях восстановления никелатов степень их приближения к структуре исходного Ni(OH)_2 различна (см. рис. 1, *е*). В то время как никелаты с одновалентными катионами полностью восстанавливаются в течение получасового кипячения в этаноле, восстановление никелатов Са и Ва затруднено даже после 3-часовой процедуры, что, очевидно, связано с особенностями расположения этих катионов в межслоевом пространстве.

Важно отметить, что для окрашенных в черный цвет металлизированных осадков, какими являются никелаты, получение ИК-спектров в области ν_{OH} -колебаний затруднено из-за небольшого ($\sim 10\%$) пропускания. Таких ограничений лишена методика снятия спектров ПМР, с чем связано ее использование для изучения подобных соединений (в частности, электрохимических осадков черного хрома [17]).

В спектрах ПМР (рис. 2) воздушно-сухих образцов отчетливо проявляются узкие синглеты слабосвязанной воды, теряемой после прогрева при 120°C . Одна асимметричная линия в спектре никелата калия и две линии (с $\Delta H \sim 17 \text{ Гс}$ и $\Delta H \sim 8 \text{ Гс}$) в спектре никелата лития, по-видимому, связаны с наличием в этих образцах гидроксильных или гидроксониевых групп, удаляемых, по данным ДТА, при более высоких температурах ($218-325^\circ\text{C}$).

Окисление Co(OH)_2 приводит к образованию фазы CoNO_2 , идентифицированной нами рентгенографически (рис. 3). При этом симметричная линия свободных гидроксидов Co(OH)_2 с $\Delta H = 9 \text{ Гс}$ переходит в спектре ПМР CoNO_2 в широкую асимметричную линию. По данным [18], $\text{Co}-\text{O}$ -координация остается, в сущности, октаэдрической. Однако происходит сдвиг слоев кислородных октаэдров, приводящий к сокращению $\text{O}-\text{O}$ расстояния до $2,36 \text{ \AA}$, что должно приводить к образованию Н-связи.

При сопоставлении полученных нами спектров никелатов (см. рис. 1, *а*) и продуктов электрохимического окисления Ni(OH)_2 (см. рис. 1, *е*) с литературными данными [11] обнаруживается общая особенность, присущая всем окисленным формам, независимо от способа их получения, а именно: смещение полосы у 530 к $570-580 \text{ см}^{-1}$. При этом

Изменения ИК-спектра $\text{Co}(\text{OH})_2$ в области $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при его переходе в окисленную фазу аналогичны наблюдавшимся нами для никелатов: происходит смещение полосы у $530\text{ к }580\text{ см}^{-1}$ с появлением плеча у $630\text{--}640\text{ см}^{-1}$ в спектре образца, полученного прогревом $\text{Co}(\text{OH})_2$ со сформировавшейся кристаллической структурой.

Обнаруженная нами общность в спектральных характеристиках продуктов окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (γ -фазы) и $\text{Co}(\text{OH})_2$ (фазы CoHO_2), вероятно, связана с изменением природы связи и симметрии металл-кислородных октаэдров при переходе 3-валентных катионов Ni и Co в более высокую степень окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Cairns, E. Ott. J. Amer. Chem. Soc., 55, 534 (1933).
2. O. Glemser, I. Einerhand. Z. anorg. allg. Chem., 261, 26, 43 (1950).
3. W. Feitknecht, A. Wittenback, W. Buser. Proc. 4 Int. Symp. Reactivity of Solids. Amsterdam, 1960, с. 234.
4. G. Briggs, W. Wynne-Jones. Trans. Far. Soc., 52, 1260 (1956).
5. Н. Ю. Уфлянд, Ю. М. Позин, А. М. Новаковский, С. А. Розенцвейг. Электрохимия, 2, 251 (1966); 3, 537 (1967).
6. H. Bode, K. Dehmelt, I. Witte. Electroch. Acta, 11, 1079 (1966); Z. anorg. allg. Chem., 366, 1 (1969).
7. Р. В. Болдин, Ф. Ф. Карпова, С. А. Никифорова. В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 255.
8. D. Tuomi. J. Electroch. Soc., 112, 1 (1965).
9. П. Н. Битюцкий, В. И. Хитрова. Кристаллография, 13, 51 (1968); 13, 6 (1968); 14, 122 (1969).
10. Mc. Ewen. J. Phys. Chem., 75, 12 (1971).
11. F. R. Kober. J. Electroch. Soc., 112, 1064 (1965); 114, 215 (1967).
12. С. А. Алешкевич, Э. Э. Гольтеузен, В. П. Морозов, Л. Н. Сагоян. Электрохимия, 4, 5 (1968).
13. И. С. Шамина, С. А. Егорова. В кн.: Исследования в области химических источников тока. 2-е изд. Изд. Саратовск. ун-та, 1971, с. 157.
14. П. Н. Битюцкий, В. И. Аксенова. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрохимии. Киев, Укр. НИИ НТИ, 1967, с. 12.
15. S. S. Mitra. Solid. State Phys., 13, 1 (1962).
16. V. Cabannes-Ott. Annale de chimie, 5, 905 (1960).
17. Н. Д. Иванова, Г. А. Алфинцев. Электрохимия, 8, 332 (1972).
18. Ю. Д. Кондрашов, Н. Н. Федорова. ДАН СССР, 94, 2, 229 (1954).

ХАРАКТЕРИСТИКА УПОРЯДОЧЕННОСТИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДЫХ ПЛЕНКАХ

К. З. Огородник

Органические вещества в твердом состоянии часто исследуются и используются в виде тонких слоев, напыленных в вакууме. Изменяя технологию приготовления такого слоя, получают в разной степени стабильные состояния вещества, отличающиеся характером

упорядоченности молекул. Для направленного поиска режимов приготовления тонких пленок необходимо иметь характеристики их структуры, поскольку конечный эффект зависит и от других факторов. ИК-спектральное определение доли кристалличности является простым и очень чувствительным к малым изменениям методом, когда отдельным состояниям соответствуют различные изомеры [1]. В данной работе поставлена задача отыскивания характеристики упорядоченности молекул органических веществ на основе анализа формы и ширины полос ИК-спектров поглощения. Известно, что для веществ в твердом состоянии температурное уширение дает лорентцев контур, а разной природы неоднородное уширение — гауссов [2]. Эти представления подкрепляются в предлагаемой работе и используются при анализе формы полос. Их непосредственное применение осложняется наличием заметной асимметрии в исследуемых полосах поглощения.

Упорядоченность нельзя измерить прямо, как, например, определяя тепловое состояние, измеряя температуру. Этой работой делается попытка ввести такой параметр взаимодействия света с веществом, определяемый из спектра поглощения, который, во-первых, не зависел бы от того, на какой полосе данного вещества он определяется, и, во-вторых, имел бы ясное физическое содержание, позволяющее поставить в соответствие этому параметру характер упорядоченности молекул.

Эксперимент. Образцы готовились напылением на КВг пластины в вакууме при давлении $1 \div 0,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Отбор образцов разного приготовления и веществ с удобными для анализа полосами поглощения производился по спектрам, снятым на ИК-спектрофотометре UR \div 20 со спектральной шириной щели монохроматора $1,5-2,0$ см $^{-1}$. Регистрация полос поглощения, выбранных для исследования ширины и формы контура полос, производилась на спектрофотометре Перкин-Элмер 325 со спектральными ширинами $0,5-0,8$ см $^{-1}$. Отношение полуширины полос к спектральной ширине щели (f) выбиралось везде не хуже 5 : 1. Тонкие слои вещества готовились при различных токах в спирали испарителя и температуре термостата, в котором выдерживался образец после напыления.

Для исследования было выбрано вещество бензантрон, которое имеет отдельные полосы поглощения в интервале $500-700$ см $^{-1}$ и отдельную пару не сильно перекрытых полос в интервале $820-860$ см $^{-1}$. В связи с разницей в приготовлении образцов некоторые родственные вещества показали гораздо большее изменение ширины и формы полос, чем выбранное вещество, но их полосы не были достаточно удобными и состояние этих веществ заметно изменялось за время, необходимое для измерений. Пленки бензантрона в комнатных условиях не изменяются в течение многих дней.

Наблюдение за состоянием вещества проводилось по полосам I ($\nu_{\max} = 581,6$ см $^{-1}$), II ($\nu_{\max} = 692,4$ см $^{-1}$) и компонентам дублета III ($\nu_{\max} = 841,6$ см $^{-1}$) и IV ($\nu_{\max} = 846,4$ см $^{-1}$). Колебания молекул, соответствующие этим полосам поглощения, значительно отличаются по степени взаимодействия со своим окружением. Полоса II

в два раза шире полосы I, относительная интенсивность компонент III и IV заметно изменяется от состояния образца. Соотношение максимальных интенсивностей I_{III}/I_{IV} , а также разрешенность дублета удобно использовать для приблизительной оценки состояния; большей упорядоченности соответствует большее отношение I_{III}/I_{IV} . Вид дублета, записанный при спектральной ширине щели 2 см^{-1} , для отобранных образцов представлен на рис. 1 и, как видно, позволяет различать образцы и при грубых условиях регистрации $f \approx 1$.

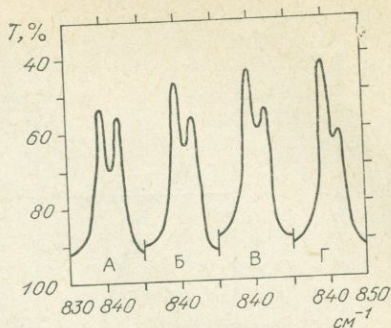


Рис. 1. Полоса поглощения бензотрона в твердых слоях толщиной 1,0—1,5 нм, полученных при различных режимах напыления.

Результаты Вид исследуемых полос для образца А с наибольшей упорядоченностью молекул представлен на рис. 2. Легко заметить, что полосы I и II существенно несимметричны. Дублет III—IV разлагается на несимметричные компоненты. Несимметричность вносит некоторую неопределенность в положение нулевой линии поглощения, а тем самым и в определение значения полуширины $\Delta\nu_1$, а также затрудняет анализ формы контуров полос.

Существующие представления о природе асимметрии и способ описания асимметричных контуров для веществ в твердом состоянии описаны в работах Гойозавы [3]. Для случая слабой экситон-фононной связи полоса поглощения описывается асимметричным лорентцевым контуром, который представляет собой сумму симметричной кривой Лорентца и асимметричной добавки $\Delta I_{\text{асим}}$, являющейся антисимметричной функцией, т. е. такой, что $\Delta I_{\text{асим}}(\nu - \nu_0) = -\Delta I_{\text{асим}}(\nu_0 - \nu)$, где ν_0 — резонансная частота. В данной работе предполагается, что контуры всех полос имеют антисимметричную добавку $\Delta I_{\text{асим}}$, которая монотонно возрастает на участке между экстремумами, имея один максимум производной при $\nu = \nu_0$.

Согласно сделанному предположению, исследуемые контуры полос подвергались процедуре «симметризации». Принимая в качестве ν'_0 частоту вблизи $\nu_{\text{мах}}$, строим функцию $\Delta I_{\text{асим}} = \frac{1}{2} [I(\nu'_0 - \Delta\nu) - I(\nu'_0 + \Delta\nu)] \text{sign}(\nu'_0 - \nu)$, где $\Delta\nu = |\nu - \nu'_0|$. Эта функция обычно имеет вид кривой 1 на рис. 2. Изменяем значение ν'_0 так, чтобы форма $\Delta I_{\text{асим}}$ приняла вид 2 на рис. 2. Найденное значение ν'_0 принимаем за величину резонансной частоты ν_0 . Если значение ν'_0 близко к ν_0 , экстремумы $\Delta I_{\text{асим}}$ выглядят острее и расстояние между ними приближается к значению $\Delta\nu_1$ рассматриваемой полосы. Вычитая найден-

ную таким образом функцию из экспериментальной кривой, получаем «симметризованный» контур полосы поглощения. Для образца А

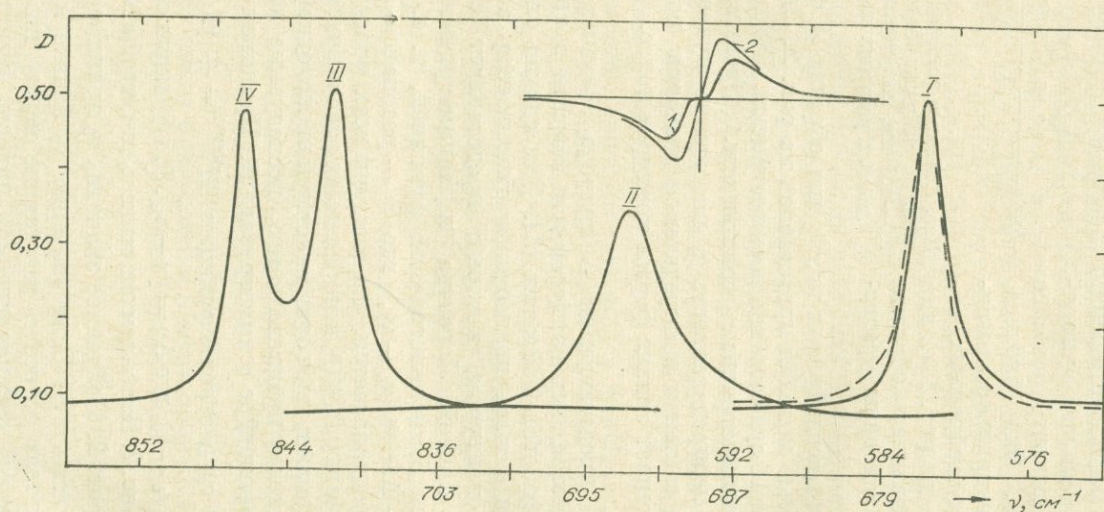


Рис. 2. Экспериментальные контуры полос поглощения для наиболее упорядоченного состояния А (штриховая линия — симметризованный контур).

1, 2 — вид $\Delta I^{\text{асим}}$ для полосы I при $\nu'_0 \neq \nu_0$ и $\nu'_0 = \nu_0$ соответственно.

контуры полос I—IV являются лорентцевыми, для образцов Б, В, Г форма контуров последовательно приближается к гауссовой и для состояния Г хорошо описывается функцией Фойгта со значением параметра $a = 2,6 \div 2,7$ [4]. Значения величины $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$, измеренные по

экспериментальным контурам, но с уровнем фона, взятым от «симметризованных» полос, совпадают со значениями, полученными описанным способом. Найденные полуширины всех полос I—IV для разных образцов представлены на рис. 3, а. Анализ полученных данных показывает, что изменения полуширины всех полос от образца к образцу пропорциональны между собой. Умножая ординаты кривых I—IV на подходящие множители, можно их совместить с точностью, не выходящей за пределы ошибок эксперимента (см. рис. 3, б), из чего следует, что отношение полуширин всех полос остается постоянным, в то время как сами полуширины увеличиваются с возрастанием неупорядоченности молекул.

Обсуждение результатов.

Обнаруженная корреляция уширений полос за счет неоднородности и температуры, а именно пропорциональность между ними, позволяет ввести параметр упорядоченности молекул, не зависящий от выбора полосы. Например, отношение полуширины различных полос неоднородных образцов к полуширинам тех же полос при полной упорядоченности дает одну и ту же величину (относительное уширение), которая поэтому и является

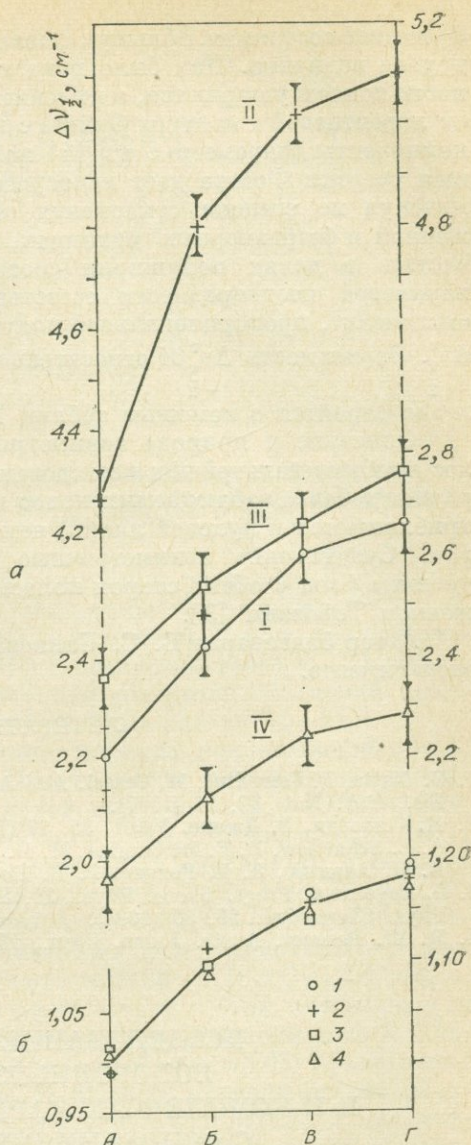


Рис. 3. Неупорядоченность молекул в порядке возрастания (А, Б, В, Г) в произвольных единицах.

а — полуширина полос поглощения $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$
 1 — для полосы I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV;
 б — то же, в относительных единицах: для 1 $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ отнесены к $2,22 \text{ см}^{-1}$, для 2 — к $4,31 \text{ см}^{-1}$, для 3 — к $2,33 \text{ см}^{-1}$, для 4 — к $1,95 \text{ см}^{-1}$.

функцией состояния. Большую физическую наглядность, однако, имеет другая величина. Как было показано, при возрастании неоднородности полосы уширяются, а их «симметризованная» форма изменяется от лорентцевой к контуру Фойгта с возрастающим вкладом гауссовой компоненты (параметр a из [4] понижается). Гауссова составляющая свертки Фойгта дает непосредственно функцию распределения молекул по степени отклонения от положения равновесия, выраженной в безразмерных единицах, представляющих отклонение по частоте в долях полуширин соответствующих полос. В качестве параметра неоднородности естественно взять среднеквадратичное отклонение, пропорциональное полуширинам гауссовой компоненты $\Delta\nu_1^r$. Зависимость $\Delta\nu_1^r$ от относительной полуширины контура Фойгта легко строится с помощью таблиц Позенера [4].

Описание и природа асимметрии неоднородно уширенных полос требуют дальнейших исследований. Дело в том, что асимметричная добавка наблюдаемых полос гораздо быстрее своими краями приближается к нулевой линии, чем в случае лорентцевой асимметрии. Существенно асимметричные контуры с почти одинаковым уровнем фона с обеих сторон полосы не могут быть описаны выражением Тойозавы [3].

Автор благодарит В. С. Баннова и А. А. Киселеву за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Corradini, M. Cesari. Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat., 22, 11 (1957).
2. К. Сешарди, Р. Джонс. УФН, 85, 87 (1965); G. F. Embusch, W. M. Gen, A. L. Schawlow, D. E. Mc Cumber, M. D. Sturge. Phys. Rev., 133, A1029 (1964); Е. И. Альшиц, Э. Д. Годяев, Р. И. Перонов. ФТТ, 14, 1605 (1972).
3. G. Toyozawa. Progr. Theor. Phys., 20, 53 (1958); 27, 89 (1962); G. Toyozawa. Phys. Chem. Sol., 25, 59 (1964).
4. D. W. Posener. Austr. Journ. Phys., 12, 184 (1959).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛЬНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В Н-КОМПЛЕКСАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ОСНОВАНИЯМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Машковский, В. П. Глазунов,
С. Е. Одинокоев

В настоящей работе сообщается о количественном исследовании спектральных характеристик сильных водородных связей ($\Delta H \sim 6-15$ ккал/моль) Н-комплексов карбоновых кислот с основаниями.

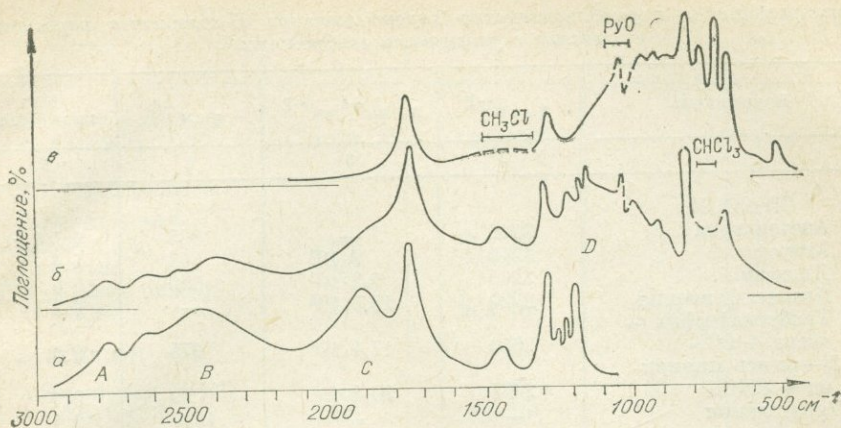


Рис. 1. ИК-спектры Н-комплексов с сильными водородными связями.
 α — Cl_2CHCOOH + диметилсульфоксид в CCl_4 ; β — Cl_2CHCOOH + N-окись пиридина
 в CHCl_3 ; γ — Cl_3CCOOH + N-окись пиридина в CH_2Cl_2 .

Широкая вариация кислот и оснований позволяет проследить за изменениями спектральных характеристик фундаментальных колебаний ОН-группы, связанной водородной связью (валентного колебания ν (ОН), плоского δ (ОН) и внеплоскостного γ (ОН) деформационных колебаний), в более широком интервале изменений энергии водородной связи, чем это было сделано раньше [1—5].

Отсутствие в литературе систематических количественных данных по исследованию сильных Н-комплексов определялось неоднозначностью в интерпретации усложнения полосы ν (ОН) в ИК-спектрах. Известно, что при увеличении силы Н-связи полоса ν (ОН) уширяется и проявляет ряд дополнительных максимумов в области 3000—800 cm^{-1} , обозначенных как полосы А, В, С, Д [6, 7] (рис. 1). Полосы А, В, С весьма характерны для сильных Н-связей и обусловлены сильнейшими ферми-резонансными взаимодействиями основного тона валентного ν (ОН) с обертонами 2δ (ОН) и 2γ (ОН) деформационных колебаний [3, 8]. В соответствии с этим интенсивность ν (ОН) колебания находили планиметрированием суммарной площади всего поглощения, а за частоту колебания ν (ОН) брали центр тяжести всего сложного контура. Измерения проводились на двухлучевых спектрофотометрах Perkin-Elmer 325 и UR-20 с логарифмическим самописцем. Спектральные характеристики исследованных систем приведены в таблице. Интенсивность полосы ν (ОН) колебания возрастает почти на два порядка (!) по сравнению с интенсивностью полосы мономерной молекулы в газовой фазе ($A_0 \sim \sim 0,5 \cdot 10^4$ л-моль $^{-1}$ см $^{-2}$), а сдвиг частоты достигает 2300 cm^{-1} ($\nu_0^{\text{газ}} = = 3580 \text{cm}^{-1}$). Сопоставление энергии водородной связи и спектральных характеристик исследованных систем показывает, что соотношения (1) и (2) (рис. 2), установленные ранее для Н-комплексов фенола [2], хорошо выполняются во всем интервале изменений спектральных и термодинамических характеристик. На этот же график нанесены дан-

Спектральные и термодинамические характеристики Н-комплексов карбоновых кислот с различными основаниями

Н-комплекс	$\nu_0 \text{ см}^{-1}$	$A_0 \text{ лм}^{-1} \text{ см}^{-2}$	$\gamma \text{ см}^{-1}$	ΔH ккал/моль
1	2	3	4	5
СН₃СООН				
1. Ацетонитрил	3270	—	805	4,5(4,6)
2. Ацетон	3210	9,10 ⁴	845	5,4
3. Диоксан	3205	9,2·10 ⁴	860	5,6
4. Диметилформамид	2920	13,5·10 ⁴	—	7,2
5. Трибутилфосфин — оксид + ССl ₄	2650	17,4·10 ⁴	975	9,0
6. N-окись пиридина + СНСl ₃	2465	20,4·10 ⁴	1020	9,7
7. Триэтиламин	—	—	1050	10,4
С₆Н₅СООН				
8. Ацетонитрил	3200	10,3·10 ⁴	825	5,1(5,4)
9. Ацетон + ССl ₄	3180	—	855	6,0
10. Диоксан + ССl ₄	3170	11,0·10 ⁴	870	6,2
11. Диметилформамид	2780	15,8·10 ⁴	960	8,1
12. Трибутилфосфиноксид + ССl ₄	2450	—	1025	10,0
13. N-окись пиридина + СНСl ₃	2255	23,3·10 ⁴	—	10,8
СlСН₂СООН				
14. Ацетонитрил	3150	11,1·10 ⁴	825	6,0
15. Трибутилфосфиноксид + ССl ₄	2375	21,7·10 ⁴	1035	10,3
16. N-окись пиридина + СНСl ₃	2090	24,9·10 ⁴	1060	11,1
17. Пиридин	2030	25,5·10 ⁴	1065	11,4
Сl₂СНСООН				
18. Диэтиловый эфир + ССl ₄	2820	15,4·10 ⁴	—	8,2
19. Диметилформамид + ССl ₄	2490	18,8·10 ⁴	990	9,4
20. Диметилсульфоксид + ССl ₄	2400	21,9·10 ⁴	**	10,3 (10,1)
21. Диметилсульфоксид	2240	23,0·10 ⁴	**	10,9
22. Пиридин + ССl ₄	1875	27,0·10 ⁴	*	12,4
23. N-окись пиридина + СНСl ₃	1800	31,4·10 ⁴	*	12,8
Сl₃ССООН				
24. Бензол	3385	—	—	2,5
25. Ацетонитрил + ССl ₄	3080	11,7·10 ⁴	—	6,6
26. Ацетон + ССl ₄	2825	15,4·10 ⁴	—	7,7
27. Ацетон	2650	17,3·10 ⁴	970	8,8
28. Диметилформамид + ССl ₄	2425	20,8·10 ⁴	1025	10,2
29. Диметилсульфоксид + ССl ₄	2300	23,6·10 ⁴	**	11,1(11,2)

1	2	3	4	5
30. N — окись пиридина + CHCl_3 o-Нитробензойная	1280	$38,0 \cdot 10^4$	*	13,8
31. Диметилсульфоксид + CCl_4	2460	$20,0 \cdot 10^4$	**	10,4
32. Пиридин	1920	$30,0 \cdot 10^4$	*	12,8
33. N — окись пиридина + CNCl_3 CF_3COOH	1970	$26,4 \cdot 10^4$	1050	12,4
34. Ацетонитрил + CCl_4	2970	$7,6 \cdot 10^4$	880	6,8
35. Ацетон + CCl_4	2750	$9,5 \cdot 10^4$	—	8,2
36. Диметилсульфоксид + CCl_4	2050	$15,0 \cdot 10^4$	**	11,6

Примечание. $\Delta\nu$ вычислялись по правилу факторов; в скобках указаны значения, измеренные по константам равновесия. * — полосы γ -колебаний не наблюдаются из-за наличия в этой области полосы D . ** — полосы перекрываются с полосой $\nu(\text{S=O})$ диметилсульфоксида.

ные по ряду Н-комплексов HF, которые привлечены из литературы [9, 10]. Энтальпии Н-комплексов вычисляли по «правилу факторов» [11],* которое хорошо выполняется для Н-комплексов карбоновых кислот и фенола [3]; в ряде случаев эти значения подтверждены непосредственными измерениями.

Необходимо отметить, что единые зависимости (1) и (2) выполняются только при условии ферми-резонансной интерпретации структуры (для величин ν_0 и A_0), но не для максимумов и интенсивностей отдельных полос; для наиболее сильных Н-комплексов №№ 16, 17, 22, 23, 30, 32, 33, см. таблицу) необходимо учитывать низкочастотную полосу D . Полоса D , не имеющая аналогов в ИК-спектрах более слабых Н-связей, ведет себя как ферми-резонансный компонент аналогично полосам A , B , C : смещение ее незначительно (по сравнению с $\Delta\nu$), а интенсивность резко усиливается по мере снижения $\nu(\text{OH})$. Особенно хорошо это видно на рис. 1, в, где почти всю интенсивность ($\sim 38 \cdot 10^4$ л-моль $^{-1}$ см $^{-2}$) несет полоса D . Анализ спектров показывает, что для возникновения полосы D наиболее вероятными партнерами ферми-резонансного взаимодействия являются $\nu(\text{OH})$ и комбинация $\delta(\text{OH})$ с $\sigma(\text{H}\dots\text{V})$ (межмолекулярное колебание Н-связи). Последние практически постоянны по частоте ($\delta(\text{OH}) \sim 1250\text{—}1350$ см $^{-1}$ [8], $\sigma(\text{H}\dots\text{V}) \sim 120\text{—}180$ см $^{-1}$ [13, 14]) во всех Н-комплексах и имеют одинаковую симметрию с $\nu(\text{OH})$ колебанием. Величина возмущения $W(\nu_0 \leftrightarrow \delta + \sigma)$, оцененная по соотношению $W = \Delta \cdot R \cdot (R+1)^{-1}$ (для резонансного дублета с расщеплением Δ и отношением интенсивностей R , см. [12]), составляет $400\text{—}450$ см $^{-1}$, что на ~ 100 см $^{-1}$ больше, чем $W(\nu_0 \leftrightarrow 2\gamma)$.

В таблице приведены также измеренные нами значения частот $\gamma(\text{OH})$ колебаний. В противоположность частотам $\nu(\text{OH})$ они повы-

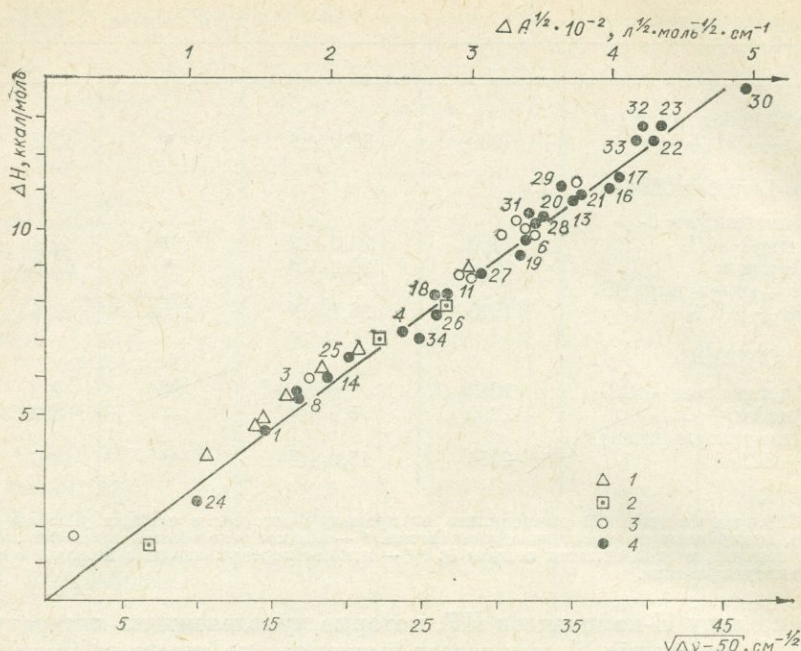


Рис. 2. Взаимозависимости между спектральными характеристиками и энергией водородной связи Н-комплексов.

1 — фенола; 2 — HF и карбоновых кислот 3, 4. Нумерация точек 4 соответствует таблице. $\Delta H = 2,91 \cdot \Delta A^{1/2}(1)$; $\Delta H = 3,13 \sqrt{\Delta \nu - 50}(2)$.

шаются при увеличении ΔH . Приведенные частоты хорошо удовлетворяют общей (для любых Н-связанных АН групп) зависимости $\Delta \nu^2 \cdot \alpha = 6,1 \cdot 10^4 \Delta H$, установленной ранее [4, 5], а значения ΔH , вычисленные по этой зависимости, практически совпадают с энергиями Н-связей, рассчитанными по правилу факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Клееллан. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
2. А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин. ЖПС, 6, 492 (1967); 11, 828 (1969).
3. С. Е. Одинокоев, А. В. Иогансен, А. К. Дзизенко. ЖПС, 14, 418 (1971).
4. М. Ш. Розенберг, А. В. Иогансен. Оптика и спектроскопия, 31, 711 (1971).
5. M. Sh. Rosenberg, A. V. Iogansen, A. A. Mashkovsky, S. E. Odinokov. Spectroscopy Letters, 5 (3,4), 75 (1972).
6. D. Hadzi. J. Pure, Appl. Chem., 11, 435 (1965).
7. D. Hadzi. Chimia, 26 (1), 7 (1972).
8. С. Е. Одинокоев. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1970.
9. Д. Н. Щепкин, ТЭХ, 2, 276 (1966).
10. Н. Touhara et al. J. Phys. Chem., 75, 2222 (1971).
11. А. В. Иогансен. ТЭХ, 7, 302 (1971).
12. А. В. Иогансен. В кн.: Оптика и спектроскопия, вып. III. Л., «Наука», 1967.
13. S. G. W. Ginn, J. L. Wood. Spectrochim. Acta, 23A, 611 (1967).
14. G. Lichtfus, T. H. Zeegers-Huyskens. J. Mol. Structure, 9, 343 (1971).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ГАЛОИДОБЕНЗОЛОВ

Ю. С. Коростелев, Л. М. Свердлов

За последние годы появилось большое количество работ, посвященных исследованию колебательных спектров галоидобензолов. Нами ранее был произведен расчет и полностью интерпретированы колебательные спектры $C_6H_5(D_5) \times X$ ($X = F, Cl, Br, S$) [1, 2], ди-галоидобензолов всех типов замещения и 1, 3, 5- $C_6H_3(D_3)X_3$ ($X = F, Cl, Br$) [2, 3].

Представляет интерес, используя результаты расчета силовых постоянных указанных соединений, произвести полный теоретический расчет остальных галоидобензолов: тетра-, пента- и гексазамещенных. Всего нами было рассмотрено 43 молекулы галоидобензолов для 10 из 12 типов замещения.

1. Решение спектроскопических задач связано с большим объемом вычислений и невозможно без применения ЭВМ. Значение применения таких машин в практике исследования молекулярных спектров заключается не только в облегчении процесса вычислений, но и в создании базы для резкого повышения производительности труда исследователя и степени достоверности получаемых результатов. Возможность выполнения на ЭВМ сложных логических операций по заранее заданному алгоритму позволяет разработать программы для решения всевозможных задач, встречающихся при расчетах колебательных спектров молекул. Такие программы требуют лишь задания простых исходных данных, а эта последняя операция может быть сведена к наглядным действиям, которые для своего исполнения требуют минимума специальных сведений.

При использовании программы этого типа исследователю необходимо знать только основы теории явления, понимать цели данного конкретного расчета и, наконец, уметь записывать исходные данные в определенной последовательности. Массовое применение ЭВМ и разработка программ освобождают исследователя от изучения математического аппарата, используемого лишь для получения конкретных результатов и приобретения навыков производства соответствующих расчетов, и являются главным условием повсеместного внедрения теоретических методов для решения самых разнообразных спектроскопических задач.

В нашем распоряжении в лаборатории вычислительной техники Куйбышевского инженерно-строительного института имелась малая ЭЦВМ «НАИРИ -С» с объемом оперативной памяти в 1024 ячейку. В связи с малым объемом памяти и большим объемом перерабатываемой информации, размещение в ОЗУ машины представляют собой довольно трудную проблему программирования. По этой причине нами составлен комплекс программ для решения пря-

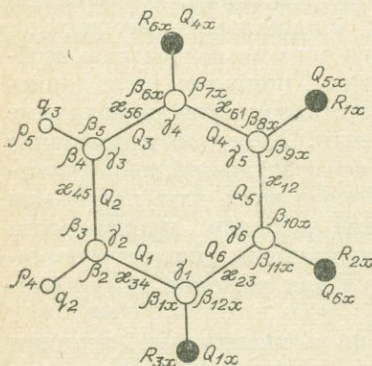
мой и обратной механических задач в молекулярной спектроскопии по этапам и в большинстве своем с жестко закрепленными адресами ячеек. Комплекс программ для решения задач молекулярной спектроскопии состоит из следующих логически самостоятельных частей:

- 1) получение матриц кинематических коэффициентов с помощью \vec{S} -векторов;
- 2) умножение, транспонирование матриц и нахождение частот;
- 3) нормировка с контрольным суммированием и проверкой на кинематичность;
- 4) распределение потенциальной энергии по колебательным координатам;
- 5) расчет смещений атомов при колебаниях молекулы в безразмерных единицах и в ангстремах;
- 6) расчет силовых постоянных по методу последовательного согласия;
- 7) комплекс программ для решения задач с вековыми уравнениями до 6-го порядка в цикле без ввода и вывода промежуточной информации;
- 8) вычисление коэффициентов влияния, соответствующих исключенным координатам для всех типов и представлений симметрии;
- 9) вычисление коэффициентов влияния в естественных координатах*.

II. В порядке реализации составленных нами программ был произведен расчет упомянутых молекул, а также 1, 2, 3, 4- $C_6H_2X_4$ ($X=F, Cl$), 1, 2, 4, 6- $C_6H_2X_4$, 2, 3, 5, 6- $C_6H_2X_4$ (тетрагаллоидобензолы всех типов замещения), $C_6H(D)X_5$ и C_6X_6 .

а. 1, 2, 3, 4- $C_6H_2X_4$. В случае плоского неискаженного кольца эта молекула принадлежит к группе симметрии C_{2v} и имеет колебания следующих типов симметрии:

$\Gamma_v = 11A_1 + 10B_1 + 5A_2 + 4B_2$. Для расчета были введены 42 естественные колебательные координаты: изменение длин связей и величин углов $Q, q, Q_x, \gamma, \beta, \beta_x$, обозначения которых указаны на рисунке, ρ, R_x и κ , характеризующие выход связей C—H, C—X и C—C из плоскости молекулы. Данные о геометрической структуре молекул 1, 2, 3, 4- $C_6H_2F_4$ и 1, 2, 3, 4- $C_6H_2Cl_4$ в литературе, насколько нам известно, отсутствуют, поэтому расчеты колебательных спектров этих молекул про-



Строение и колебательные координаты 1, 2, 3, 4- $C_6H_2X_4$.

* Часть программ с кодами и примером расчета оформлена в статьи и послана в редакцию ЖФХ. Статья полностью депонирована в ВИНТИ за № 4507—72. Деп. от 30 июня 1972 г.

изведены на основе геометрии тризамещенных [4, 5]. Расчет производился по методу АК матриц [6]. Матрицы кинематических коэффициентов были получены с помощью \vec{S} -векторов при геометрических параметрах, указанных в [4, 5]. Ангармоничность учитывалась методом спектроскопических масс. Силовые постоянные рассчитывались следующим образом. В качестве нулевого приближения использовались коэффициенты влияния $C_6H_3X_3$. После исключения лишних координат и обращения матриц коэффициентов влияния были получены матрицы силовых коэффициентов 1, 2, 3, 4- $C_6H_2X_4$ для всех типов симметрии в нулевом приближении. Для уточнения силовых постоянных вычислялись производные от частот по силовым постоянным, а также частично использовался метод последовательного согласования [7].

б. 1, 2, 4, 6- $C_6H_2X_4$. Молекула принадлежит к группе симметрии C_{2v} . 30 ее нормальных колебаний следующим образом распределены по типам симметрии $\Gamma_v = 11A_1 + 10B_1 + 3A_2 + 6B_2$. Колебательные спектры 1, 2, 4, 6-тетрафтор- и тетрахлорбензола приведены в работах [8, 9]. В работе [9] также произведен расчет колебательного спектра молекулы 1, 2, 4, 6- $C_6H_2Cl_4$ на основе поля Юри—Брэдли.

в. 2, 3, 5, 6- $C_6H_2X_4$. Молекула принадлежит к группе симметрии D_{2h} и имеет колебания следующих типов симметрии: $\Gamma_v = 6A_g + 5B_{1g} + 5B_{2u} + 5B_{3u} + 2A_{1u} + B_{2g} + 3B_{3g} + 3B_{1u}$. Колебания с индексом g активны в СКР, а с индексом u — в ИКС поглощения. Отметим, что путем сопоставления спектров n - $C_6H_4F_2$, n - $C_6H_4Cl_2$, 2, 3, 5, 6- $C_6H_2Cl_4$ и 2, 3, 5, 6- $C_6H_2F_4$, а также использования правила сумм Свердлова нами пересмотрены значения 12 частот, которые, по нашему мнению, в [10] авторами отнесены неправильно. Так, например, $\nu_2^{Ag} = 1374 \text{ см}^{-1}$ в [10] для $C_6H_2F_4$; для молекул n - $C_6H_4F_2$, n - $C_6H_4Cl_2$ и 2, 3, 5, 6- $C_6H_2Cl_4$ эта частота имеет следующие числовые значения: 1617, 1574 и 1549 см^{-1} соответственно. По распределению потенциальной энергии наибольший вклад в это колебание вносит связь C — C, самая высокая частота колебания которой для всех молекул больше 1550 см^{-1} . Сопоставляя значения ν_2^{Ag} указанных молекул, мы для этой частоты $C_6H_2F_4$ приняли значение 1590 см^{-1} . В [10] имеются близкие к этому значению частоты (1599, 1574, 1610), но они отнесены авторами как составные.

г. $C_6H(D)X_5$. Колебательные спектры пентафторбензола и пентахлорбензола исследованы в работах [9, 11]. В [9] приводятся данные по ИКС и СКР C_6HCl_5 , а также расчет фундаментальных частот на основе поля Юри — Брэдли ($\Delta\nu_{\max} = 54 \text{ см}^{-1}$).

Молекула C_6HX_5 принадлежит к группе симметрии C_{2v} и имеет колебания следующих типов симметрии: $\Gamma = 11A_1 + 10B_1 + 3A_2 + 6B_2$.

д. $C_6X_6(X=F, Cl)$. Колебательные спектры гексафторбензола и гексахлорбензола исследовались в целом ряде работ. Интерпретация колебательных спектров C_6F_6 и C_6Cl_6 , предложенная в работах [9, 12], нам представляется наиболее убедительной. Если исходить из плоской модели, то молекула C_6X_6 должна принадлежать к точеч-

ной группе симметрии D_{6h} , и колебания следующим образом будут распределены по типам симметрии: $\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + E_{1g} + 3E_{1u} + 4E_{2g} + 2E_{2u}$.

Колебания A_{2g} , B_{2g} , B_{1u} , B_{2u} , E_{2u} не активны ни в ИКС, ни в СКР и отнесены из косвенных соображений, колебания типа E — дважды вырожденные. За недостатком места таблицы с интерпретацией колебательных спектров и силовые постоянные рассматриваемых молекул не приводятся. Остановимся лишь на соображениях общего характера. Из распределения потенциальной энергии по внутренним координатам видно, что, как и для всех циклических молекул, большинство колебаний делокализовано и их отношение к колебаниям определенных длин связей и углов в известной мере является условным, кроме того, координаты Q , β , γ связаны между собой дополнительными условиями. Полная картина распределения колебаний в молекуле может быть получена лишь на основании расчетов форм нормальных колебаний, смещений атомов; распределения потенциальной энергии. Именно такие расчеты нами были выполнены для уточнения существующей в литературе интерпретации колебательных спектров галоидобензолов, а также определения характера силового поля указанных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Коростелев, Л. М. Свердлов. ЖПС, XVI, 5, 850 (1972).
2. Ю. С. Коростелев, Л. М. Свердлов. Материалы III Всесоюзной конференции по исследованию строения органических соединений физическими методами. Казань, 1972.
3. Ю. С. Коростелев. Материалы докладов XXIX научно-технической конференции. Куйбышев, 1972.
4. L. A. Brockway, K. Palmer. J. A. C. S., 59, 2181 (1937).
5. D. Steele, D. H. Whiffen. Trans. Far. Soc., 56, 177 (1960).
6. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
7. Г. С. Коптев, Н. Ф. Степанов, В. М. Татевский. Современные проблемы физической химии. Т. 4, МГУ, 1970.
8. D. Steele. Spectrochimica Acta, 19, 11, 1739 (1963).
9. J. R. Sheherer, J. C. Evans. Spectrochimica Acta, 19, 11, 1739 (1963).
10. E. E. Ferguson, R. H. Hudson, J. R. Nielsen, D. C. Smith. J. Chem. Phys., 21, 9, 1727 (1953).
11. D. Steele, D. H. Whiffen. Spectrochimica Acta, 16, 3, 368 (1960).
12. D. Steele, D. H. Whiffen. J. Chem. Phys., 29, 1194 (1958).

УФ-, ИК- и ПМР-СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСОВ
n-БЕНЗОХИНОНА
И ЕГО ТЕТРАГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ
С ГАЛОИДАНИЛИНАМИ

Г. Л. Рыжова, С. А. Матасова

Изучено донорно-акцепторное взаимодействие *n*-бензохинона, фторанила, хлоранила и броманила с галоиданилинами (изомерными хлоранилинами, броманилинами, поданилинами и *n*-бром-*N*, *N*-диметиланилином) методами УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии.

Электронные спектры поглощения комплексов *n*-бензохинона и его производных с галоиданилинами изучены на спектрофотометре СФ-4а в области длин волн 220—600 нм. Изучение проводилось в этаноле и *n*-гексане. Концентрация акцепторов была $1 \cdot 10^{-3}$ моль/м, а доноров $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л или $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Обнаружено появление новых полос поглощения в длинноволновой области спектра (табл. 1). Эти полосы поглощения относим к полосам поглощения молекулярного соединения. По данным электронных спектров рассчитаны константы устойчивости комплекса по методу Кетелье с использованием метода наименьших квадратов и константы скорости комплексообразования (см. табл. 1).

С целью обнаружения реакционных центров в молекулах при комплексообразовании были изучены ИК-спектры выделенных комплексов в таблетках с KBr на приборе UR-10. Отнесение полос поглощения проводилось по [1—3].

При сравнении спектров комплексов со спектрами индивидуальных соединений обнаружено, что полоса поглощения карбонильной группы хинонов сдвинута в низкочастотную область (табл. 2). Значительно изменяются колебания аминогруппы. В чистом амине имеем два колебания (ν_s, ν_{as}), а в комплексе — одно колебание в области 3268—3222 см^{-1} ; обнаружены сдвиги деформационных колебаний аминогруппы. Эти изменения связаны с проявлением аминогруппной донорных свойств. Образование молекулярного соединения связано с изменением электронной плотности на других участках молекулы, что отражается в смещении колебаний C—C- и C—H-связей. Сдвиг колебаний связи C—Г (2—8 см^{-1}), такой сдвиг может указывать на то, что непосредственного участия в образовании комплекса галоген не принимает.

Для установления вклада водородной связи при образовании комплекса был изучен ИК-спектр комплекса *n*-бензохинона с *n*-бром-*N*, *N*-диметиланилином. В спектре имеются аналогичные изменения. Следовательно, заметного вклада водородной связи в образование комплекса не наблюдается.

Изучение ИК-спектров комплексов указывает на локальное взаимодействие углерода карбонильной группы хинонов с азотом аминогруппы галоиданилина.

УФ-спектры комплексов *p*-бензохинона, фторанила, броманила и хлоранила с галлоиданилинами

Донор	<i>n</i> -Бензохинон						Броманил					
	λ_{max} , нм		этанол		<i>n</i> -гексан		λ_{max} , нм		этанол		<i>n</i> -гексан	
	этанол	<i>n</i> -гексан	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$	этанол	<i>n</i> -гексан	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$	$K, \frac{l \cdot \text{моль}^{-1}}{K \times 10^{-1} \frac{\text{мин}^{-1}}$
<i>o</i> -Хлоранилин	375	410	0,134	0,055	0,165	0,140	380 530	470	1,431 1,399	0,380 0,460	0,252	0,019
<i>m</i> -Хлоранилин	385	415	0,162	0,046	0,180	0,216	390 535	475	1,749 1,770	3,688 3,483	0,518	0,030
<i>n</i> -Хлоранилин	380	410	0,607	0,125	0,139	0,148	402 540	465	2,080 2,203	4,900 4,250	0,214	0,020
<i>m</i> -Броманилин	375	415	0,140	0,051	0,131	0,131	395 535	475	1,221 1,128	2,816 3,216	0,273	0,027
<i>m</i> -Иоданилин	332	380	0,127	0,046	0,151	0,106	395 540	475	0,363 0,379	2,233 2,350	0,208	0,021
	<i>Фторанил</i>						<i>Хлоранил</i>					
<i>o</i> -Хлоранилин	385 540	465	2,220 2,140	9,292 9,090	1,063	0,593	380 538	490	1,526 1,398	1,975 2,300	0,408	0,024
<i>m</i> -Хлоранилин	400 545	465	3,300 3,540	17,550 17,333	1,489	0,788	390 540	500	2,969 2,821	5,616 5,316	0,718	0,044
<i>n</i> -Хлоранилин	405 545	490	3,846 3,618	19,666 19,366	0,633	0,291	395 540	495	3,326 3,400	6,583 5,766	0,219	0,023
<i>n</i> -Броманилин	405 545	475	3,007 2,841	17,533 17,333	0,219	0,330	395 535	485	2,648 2,540	5,433 5,983	0,194	0,019
<i>n</i> -Иоданилин	395 545	495	2,530 2,750	14,133 14,000	0,107	0,125	400 530	490	1,825 1,861	4,850 5,100	0,160	0,016
<i>n</i> -Бром-N, N-диметиланилин	385 550		3,210 3,160	10,950 10,633			400 550	630	1,477 1,620	5,133 5,483	0,205	0,013

Положение характеристических полос в ИК-спектрах индивидуальных соединений и комплексов хинонов с галлоиданилинами

Вещество	Индивидуальные соединения						Комплексы <i>n</i> -бензохинона						
	ν_{NH_2} , см^{-1}		δ_{NH_2}	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{F}}$	ν_{NH_2}	δ_{NH_2}	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{F}}$
	<i>as</i>	<i>s</i>											
<i>n</i> -Бензохинон				1593 1547 1500		1658							
<i>o</i> -Хлоранилин	3470	3380	1625	1487 1455	3052 3023		757	3232	1615	1565 1470	3050 3030	1640	755
<i>m</i> -Хлоранилин	3465	3370	1632	1482 1450	3057 3025			770	3212	1600 1485	3060 3025	1642	767
<i>n</i> -Хлоранилин	3472	3382	1620	1498 1442	3060 3035			755	3232	1600 1480	3045 3000	1640	755
Хлоранил				1572 1453		1690	778 757 710						
Броманил				1567 1548 1480		1680	702 655 643						

Комплексы хлоранила

Комплексы броманила

<i>o</i> -Хлоранилин	3235	1600	1572 1450	3050 3035	1652	776 755 708 777	3231	1600	1569 1480	3050 3035	1650	693 655 635 707	745
<i>m</i> -Хлоранилин	3245	1600	1570 1420	3090 3062	1658	755 708 776	3240	1600	1570 1420	3065 3020	1652	664 634 707	778
<i>n</i> -Хлоранилин	3232	1612	1570 1480	3095 3075	1658	754 708	3227	1593	1567 1473	3090 3072	1650	657 600	755

Комплексообразование *n*-бензохинона с галоиданилинами в ацетоне было изучено методом ПМР-спектроскопии. При образовании комплекса сигнал протонов *n*-бензохинона находится в области 6,70—6,77 мд, т. е. сдвигается в сильное поле на 0,04—0,11 мд по сравнению с чистым хиноном. Сигнал протонов аминогруппы сдвигается в слабое поле на 0,03—0,13 мд по сравнению с индивидуальными соединениями и находится в области 4,48—4,84 м. д.

Для исключения возможности образования водородной связи был снят ПМР-спектр комплекса *n*-бензохинона с *n*-бром-*N*, *N*-диметиланилином. Положение сигнала протонов хинона (6,74 мд) такое же, как в случае неалкилированных галоиданилинов.

Полученные данные говорят в пользу донорно-акцепторного взаимодействия *n*-бензохинона с галоиданилинами, где донорами являются галоиданилины, а акцептор—*n*-бензохинон. На основании данных по ИК- и ПМР-спектрам комплексов хинонов с галоиданилинами можно предположить, что донорно-акцепторное взаимодействие идет с участием азота аминогруппы за счет неподеленной электронной пары и углерода карбонильной группы хинона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
2. V. B. Singh, R. N. Singh, I. S. Singh. Spectrochimica Acta, 22, № 5, 927—933 (1966).
3. G. Junghänel, W. Pätz. Z. chem., 4, № 5, 192 (1964); 4, № 4, 157 (1964).

СОДЕРЖАНИЕ

АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Атомно-абсорбционное определение примесей некоторых элементов в хлориде мышьяка (Н. К. Рудневский, В. Т. Демарин, М. П. Бузмакова)	4
Некоторые нелинейные явления в лазерной спектроскопии (В. И. Баранцов, Л. Т. Болотских, А. Я. Литвиненко, А. К. Попов, Г. Х. Тартаковский)	7
Определение дисперсионной и доплеровской ширины линий рабочего перехода газового лазера (М. Л. Кац, В. А. Седельников, В. В. Тучин)	11
К возможности определения времени жизни метастабильных уровней гелия и неона в разряде He — Ne газового лазера ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) (М. Л. Кац, В. А. Седельников, В. В. Тучин)	15
Исследование процессов, протекающих в газовом разряде двойного полого катода (Ю. Б. Атнашев, В. Н. Музгин, Ф. Ф. Гаврилов)	19
Исследование камерного электрода при спектральном анализе (К. С. Герасимов, Е. С. Костюкова, Я. Д. Райхбаум)	22
Исследование СВЧ-плазматрона как возможного источника возбуждения спектров при спектральном анализе порошкообразных проб (А. Г. Крестьянинов, В. В. Пластинин, В. Г. Дроков, <u>Н. И. Цемко</u> , В. М. Перминова, В. Н. Морозов, Л. К. Попялковская, А. Д. Корецкая, Г. П. Грачева)	25
Влияние скорости испарения элементов-примесей на их градуировочные графики (В. Р. Огнёв, Э. Я. Огнёва, Г. М. Заирова)	29
Влияние концентрации элементов-примесей на распределение излучения в дуге постоянного тока (Э. Я. Огнева, В. Р. Огнев, М. В. Пажитных)	32
Некоторые характеристики положительного столба тлеющего разряда (Н. Я. Шапарев)	35
Об одной из возможностей фотоионизации паров Cs (Н. Я. Шапарев)	37
Радиальный катафорез в тройных смесях (И. В. Краснов, Н. Я. Шапарев)	38
Импульсный способ изучения основных процессов при спектральном анализе (К. Ф. Попов, Я. Д. Райхбаум, А. И. Кузнецова, С. И. Прокочук)	42
Исследование характеристик высокочастотного факельного разряда (А. А. Пушпышев, В. Н. Музгин, В. Л. Золотавин)	45
Интерпретация некоторых явлений переноса с помощью математической модели поля концентрации атомов в дуговом источнике возбуждения спектра (Е. В. Смирнова, И. А. Крипберг)	49
О связи эффективных значений параметров дуговой плазмы с их значениями на оси (Е. В. Смирнова)	54

Спектроскопический способ измерения активностей компонентов в расплавах (А. Ф. Лосева, М. А. Лужнова, Я. Д. Райхбаум, А. И. Альмухамедов)	59
Исследование процесса переноса атомов в искровом разряде (М. А. Серд)	63
✓ Факторы, влияющие на точность и правильность фотоэлектрических методов спектрального анализа природных объектов (Н. В. Арнаутов, А. Д. Киреев)	66
Расчет составов плазм и функций возбуждения линий для разрядов, развивающихся в закрытых объемах (Н. А. Бокова, Н. Ф. Ивасенко)	69
Исследование во времени интенсивностей некоторых линий газа наполнителя и паров кремния при импульсном разряде в трубке (В. В. Поздеев, С. С. Смоляков, Ю. Н. Гуляев, В. Н. Грязнов, В. С. Мельченко, Ю. П. Андреев)	73
Исследование пространственно-временного развития суммарного свечения и температуры импульсного разряда в некоторых молекулярных газах (В. В. Поздеев, Ю. Н. Гуляев, В. Н. Грязнов, Н. Н. Латышев, В. С. Мельченко, Ю. П. Андреев)	76
Радиальное распределение параметров дуговой плазмы при использовании машинной экстраполяции (Л. А. Синельникова, Л. А. Спекторов)	79
Об оценке параметров плазмы по асимметрично самообращенным спектральным линиям (Н. С. Терпугова)	82
Применение спектрального анализа в исследованиях эрозии конструкционных материалов импульсных источников высокоинтенсивного света (Ю. П. Андреев, В. А. Кайгородов)	84
✓ Стабилизация условий возбуждения атомов в дуге переменного тока (М. А. Алексеев, Е. С. Шестакова, С. П. Попова, В. А. Дмитриева)	88
Изучение зависимости радиального распределения концентрации электронов от концентрации «посителя» (М. А. Алексеев, А. Н. Капитонов, Е. И. Васильева, К. Д. Федорова, М. В. Варламова, Ю. С. Тарасов)	92
Профили следов, оставляемых импульсным разрядом на катодах (И. Ф. Селиверстова, Н. Ф. Цыганков)	94
✓ Микроспектральный анализ минералов (Л. И. Азарова, Т. В. Ланкова, Т. В. Сверкунова)	98
Спектральный метод определения таллия в кристаллах CsJ(Tl) (И. А. Безрезин, Н. Е. Попович, И. Н. Стеньгач)	100
✓ Одновременное определение микроэлементов в силикатах методом воздушного дутья (Э. Д. Голубева)	104
✓ Применение спектрального анализа при аттестационных исследованиях стандартных образцов (О. А. Денщикова, С. В. Лончих)	106
✓ Влияние остаточной неоднородности порошковых материалов на точность анализа (Л. В. Кусакина, С. В. Лончих)	110
✓ Оценка систематических погрешностей при аттестации стандартных образцов (С. В. Лончих, Л. А. Берковиц, Р. И. Дубов, А. Г. Фадеев)	113
✓ Моделирование спектроскопических измерений на основе математических методов планирования эксперимента (С. В. Лончих, Л. А. Берковиц, В. А. Григорьев, А. К. Паршин)	117
✓ Количественное спектрографическое определение элементов-примесей в цирконах и магнетитах (Т. В. Ланкова)	120
✓ Выборочный контроль воспроизводимости и правильности спектрального анализа горных пород (Э. Я. Огнёва, В. Р. Огнёв)	122
✓ Экспрессный спектральный анализ фтора с помощью ФЭС-1 и УСА-5 (Л. Л. Петров, С. И. Прокопчук)	125

✓ О градуировочных графиках при эмпирическом спектральном анализе сплавов (Я. Д. Райхбаум, М. Лувсандорж, В. Д. Малых, Е. В. Смирнова)	128
• Спектральное определение элементов-примесей в самородном золоте (Т. В. Сверкунова)	133
• Исследование градуировочных графиков при спектральном анализе порошков с введением их в плазму струей газа (В. И. Симонова, Я. Д. Райхбаум)	135
• Проявление фотографической пластинки до постоянного значения коэффициента контрастности (А. С. Самбуева, С. А. Шипицын)	139
Влияние толщины дна полого пористого электрода на характер поступления раствора в искровой разряд (В. А. Ковчур)	141
Определение оптимальных параметров высоковольтного конденсированного разряда при микроанализе тонких магнитных пленок (А. П. Устимец, В. А. Устимец, Г. Е. Золотухин, Н. А. Вержбалович, Е. И. Воросова)	144
✓ Некоторые вопросы выбора оптимальных условий определения бария и стронция в различных геологических материалах (В. И. Симонова, Н. В. Арнаутов)	147
Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в природных водах с атомизатором печь—пламя (Н. Н. Гончарова, С. А. Шипицын)	149
О совершенствовании компенсации неатомного поглощения в атомной абсорбции (С. А. Шипицын, А. Г. Крестьянинов, В. Н. Морозов, Ю. Д. Скудаев)	152
✓ Атомно-флуоресцентный анализ с пламенем пропан—воздух (А. Н. Атанов, Б. И. Верховский, Т. В. Гассанова, В. И. Капуникова, Э. Е. Майзиль, Г. И. Сатарина)	154

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Некоторые возможные проявления дефектности молекулярных кристаллов в колебательных спектрах (А. В. Сечкарев)	159
Особенности температурного поведения спектров комбинационного рассеяния поликристаллических нитратов щелочных металлов (А. А. Артамонов, Н. Г. Епишева, Г. Я. Кирсанов, Е. Н. Федорова, И. П. Беляева, А. В. Сечкарев)	163
Температурная зависимость интенсивностей спектров решеточных колебаний поликристаллов с различным числом молекул в элементарной ячейке (П. М. Минеев, А. С. Измestьев, П. Т. Николаенко, С. А. Тимошенко)	166
Температурное поведение спектров малых частот некоторых органических кристаллов (А. С. Измestьев, П. М. Минеев, Б. П. Невзоров, П. Т. Николаенко, А. В. Сечкарев, С. А. Тимошенко)	169
Об измерении степени деполаризации линий в спектроскопии комбинационного рассеяния света кристаллов (А. В. Коршунов, А. В. Сорокин, В. П. Спиридонов, А. П. Федотов)	171
Расчет предельных частот межмолекулярного спектра парадихлорбензола (В. Ф. Шабанов, А. В. Штайн, В. П. Спиридонов)	175
Исследование методом СКР сегнетоэлектрического фазового перехода в триглицинсульфате (В. Ф. Шабанов, А. В. Сорокин, А. В. Коршунов)	178
Интенсивность комбинационного рассеяния света на мягких модах (Л. Г. Жидков, А. Г. Третьяков)	180
Об уширении линий комбинационного рассеяния света молекулярным кристаллом с переориентирующимися молекулами (Л. Г. Жидков, А. В. Коршунов, А. Г. Третьяков)	184
Температурная зависимость интенсивностей малых частот в спектрах КР кристаллов (А. В. Коршунов, Л. И. Мамизерова)	188

Фактор-групповое расщепление в молекулярных кристаллах пространственной группы $P_{21}2_12_1$ (А. Я. Корец, В. П. Федоров)	189
Инфракрасные спектры поглощения твердых растворов замещения системы нафталин — β -нафтол (В. П. Федоров, Е. М. Аверьянов, В. В. Киנד)	193
Электронные состояния смешанных молекулярных кристаллов нафталин — β -нафтол (В. П. Федоров, В. В. Кинд, И. Г. Бородин)	194
Спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов 2, 4, 6-тригаллоидфенолов (В. Е. Волков, П. Т. Шкуряев, А. И. Рубайло, А. В. Коршунов)	197
Теоретическое и экспериментальное исследование абсолютных интенсивностей полос в спектре инфракрасного поглощения этилового спирта и его дейтерозамещенных (И. Я. Землянухина, Л. М. Свердлов, А. Г. Фишкель)	200
Теоретическое исследование колебательных спектров метилгаллоидобразинов (Л. Я. Рихтер, Л. М. Свердлов)	203
Расчет силовых постоянных кольцевых связей замещенных бензола и пиридина по методу молекулярных орбит (В. И. Березин, М. Д. Элькин)	206
Теория характеристических колебаний замещенных бензола и пиридина (В. И. Березин, М. Д. Элькин)	209
Колебания и константы скоростей инверсии пирамидальных молекул (Г. М. Чплахян, В. П. Рошупкин)	213
Связь нормальных колебаний со среднеквадратичными размерами макромолекул и фазовыми переходами в кристаллических полимерах (Т. К. Гончаров, Г. М. Чплахян, В. П. Рошупкин)	217
Колебательный спектр бензофенона и его интерпретация на основе решения задачи о нормальных колебаниях (М. А. Ковнер, Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, Н. П. Харченко)	219
Расчеты производных от поляризуемостей двухатомных молекул по межъядерным расстояниям (М. А. Ковнер, А. Ю. Слепухин)	224
Спектральная характеристика $As=S$ -связи (Р. Р. Шагидуллин, С. В. Изосимова, И. Л. Ламанова)	227
Колебательные спектры и строение ряда 1,3-тиафосфетанов (Р. Р. Шагидуллин, И. Х. Шакиров)	231
Определение соотношения поворотных изомеров в $\beta\beta$ -дихлорвинилкетонах (Г. А. Гаврилова, В. В. Кейко, Г. Г. Левковская, А. И. Мирскова, Ю. Л. Фролов)	233
Спектральный микрометод анализа сложных смесей органических веществ (Б. А. Смирнов)	237
Оценка роли электронных переходов в увеличении интенсивности линий комбинационного рассеяния с помощью квантовомеханических расчетов (Г. В. Ратовский, О. А. Распопина, Ю. Л. Фролов)	240
Электронные спектры поглощения системы нафталин — β -нафтол в этаноле (В. П. Федоров, В. В. Кинд)	241
Учет межэлектронной корреляции в групповых орбиталях (А. Я. Биктимиров, И. Ц. Ляст)	243
Расчет электронных спектров дизамещенных бензола с двумя электронодонорными заместителями (А. Е. Луцкий, И. С. Ромоданов, И. И. Найденова, А. С. Гольберкова)	246
Исследование внутримолекулярных взаимодействий в карбоксизамещенных фурановых соединениях методами УФ- и КР- спектроскопии (Г. В. Ратовский, О. А. Распопина, В. Л. Белобородов, Ю. Л. Фролов, Ю. А. Мансуров, Г. Г. Скворцова)	250
Переходы алифатических соединений с двумя $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{OH} \end{matrix}$ и $\begin{matrix} \text{C} & \text{O} \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{OR} \end{matrix}$ группами (Т. Н. Копылова, Ю. П. Морозова)	252

Электронная структура тиенилацетиленовых кетонов (Н. И. Голованова, Ю. Л. Фролов, Н. И. Шергина, А. С. Нахманович, В. И. Кнуров)	255
Спектроскопическое исследование гексаалкилдиэлементооксанов и тианов производных элементов IV B группы (С. Г. Шевченко, Э. И. Бродская, Ю. Л. Фролов, Р. Г. Мирсков, М. Г. Воронков)	258
Расчет пиридина, пиразина и их комплексов с водой методом ПДП/2 (И. В. Соколова, А. Ф. Терпугова)	261
УФ-, ИК-, ПМР-спектры и квантовохимический расчет комплексов тринитробензола и хлористого пикрила с алкоксионами (Г. Л. Рыжова, Б. Ф. Минаев, С. С. Кравцова, Т. Т. Куряева)	263
Полуэмпирический расчет спектров поглощения и испускания молекулы пнтробензола (Б. Ф. Минаев)	266
Изучение продуктов взаимодействия диалкилхлораминов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия методами ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопии (Г. Л. Рыжова, А. М. Погалева)	270
Учет различий эффективного и среднего полей световой волны при изучении фазового перехода жидкость — пар по спектрам спонтанного комбинационного рассеяния (В. М. Сидоренко, В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев)	273
О влиянии координации молекул ацетонитрила к катиону на их инфракрасный спектр поглощения (И. С. Перельгин, М. А. Климчук)	278
Сравнительное изучение фазовых переходов оптическим и термодинамическим методами (Г. Я. Кирсанов, А. А. Артамонов, А. В. Сечкарев)	281
Спектроскопическое исследование ассоциации карбоновых кислот и их перфторпроизводных в газовой фазе (А. В. Сечкарев, А. А. Колесникова)	283
Исследование структуры карбонильной полосы карбоновых кислот по инфракрасным спектрам паров (А. А. Колесникова, А. В. Сечкарев)	286
Исследование температурного поведения энергии активации бензола и ацетонитрила методом светорассеяния (Г. М. Кузнецов, П. Т. Николаенко, А. В. Сечкарев)	289
Исследование поворотного движения молекул нормальных эфиров бензойной кислоты методом релеевского светорассеяния (Л. М. Романова, П. Т. Николаенко, С. А. Тимошенко)	292
Применение метода ИК-спектроскопии для изучения кинетики полимеризации дейтерированного метилметакрилата (О. А. Гундер, В. Д. Тицкая, В. С. Коба)	296
Расчет смещения частоты полносимметричного деформационного колебания аммиака при комплексобразовании (К. И. Гурьев, М. А. Ковнер)	298
Спектроскопическое изучение реакции и идентификация некоторых продуктов окисления тетрагидрофурфурилового спирта (Р. А. Степень, А. И. Карпушева, Т. В. Бараков)	301
Изучение комплексобразования третичных фосфинов с дициклопентадиенилтитанхлоридом методом ЭПР (В. В. Сараев, Ф. К. Шмидт, Г. М. Ларин, В. Г. Липович)	304
Исследование термической дегидратации гидроокисей никеля и кобальта методом ИК-спектроскопии (И. С. Шамина, Н. Э. Болотина, С. М. Раховская, И. К. Кучкаева, Л. А. Четовская, А. В. Голец)	306
Межмолекулярные взаимодействия и безызлучательные переходы (Р. М. Фофонова)	309
Изучение ИК-спектров 3,5-дихлор- и 3,5-дибром-фенолов и их комплексов с ароматическими аминами (В. Е. Волков, И. С. Финогенова, Н. П. Капулина, А. И. Рубайло)	311

Спектроскопическое изучение комплексообразования в системах хинолин—спирты в CCl_4 (Н. С. Некошнова)	315
О структуре полос NH_2 -группы в комплексах на основе дейтерированных аминов и галоидфенолов (В. Е. Волков, В. П. Кириллова)	318
Спектроскопические исследования комплексов ароматических аминов с пентафторфенолом (В. Е. Волков, О. К. Клусс, Е. В. Ярошевская, Л. В. Стафейчук)	321
Разделение относительного и вращательного движений молекулы (А. А. Ильных)	324
Учет изменения рассеивающей способности молекул в спектрах комбинационного рассеяния двухкомпонентных растворов (Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова)	328
Ультрафиолетовые спектры поглощения цисоидных диенов (А. Ф. Москвин, <u>М. М. Кусаков</u>)	331
Передача электронных эффектов в бифенильных системах с гетероатомами и гетероциклами между кольцами (В. Ф. Андрианов, А. Я. Каминский, С. С. Гитис, А. В. Иванов, А. В. Голикова, Л. И. Рудая, П. Я. Квитко, В. Ш. Голубчик)	334
Применение методов ИКС и ПМР к изучению процессов окисления — восстановления гидроокисей никеля и кобальта (И. С. Шамина, И. К. Кучкаева, П. Н. Битюцкий, Л. А. Четовская)	338
Характеристика упорядоченности молекул органических веществ в твердых пленках (К. З. Огородник)	341
Исследование сильных водородных связей в Н-комплексах карбоновых кислот с основаниями методом ИК-спектроскопии (А. А. Машковский, В. П. Глазунов, С. Е. Одинок)	346
Теоретическое исследование колебательных спектров галоидбензолов (Ю. С. Коростелев, Л. М. Свердлов)	351
УФ-, ИК- и ПМР-спектры комплексов <i>n</i> -бензохинона и его тетрагалоидпроизводных с галоиданилинами (Г. Л. Рыжова, С. А. Матасова)	355

Атомно-абсорбционное определение примесей некоторых элементов в хлориде мышьяка. Рудневский Н. К., Демарин В. Т., Бузмакова М. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 4—7.

В процессе обогащения основная масса хлорида мышьяка отделялась раствором его в метя-кислоте, а примеси концентрировались в соляной кислоте, которую разбавляли водой и вводили в воздушно-ацетиленовое пламя. Анализ проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре, собранном на базе монохроматора ВМС-1, на выходной щели которого устанавливался фотоумножитель ФЭУ-39. Чувствительность определения Cd, Cu, Fe, Mg, Zn в солянокислом растворе 0,20—0,04 мкг/мл на 1% поглощения света. Коэффициент вариации составил 5—7%.

Библ. 4. Табл. 1. Илл. 3.

Некоторые нелинейные явления в лазерной спектроскопии. Баранов В. И., Болотских Л. Т., Литвиненко А. Я., Попов А. К., Тартаковский Г. Х. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 7—11.

С приближением частот электромагнитных полей к резонансам среды нелинейные эффекты резко возрастают. Излагаются результаты исследования спектроскопических проявлений некоторых нелинейных процессов. Рассматривается изменение формы линий испускания каждого из переходов трехуровневого газа за счет нелинейного взаимодействия с ним 3 электромагнитных монохроматических полей. Выявлены особенности проявления 4-фотонных параметрических процессов на контуре линий двухуровневой системы. Показана возможность преобразования частоты света в газах за счет 4-фотонного параметрического взаимодействия.

Определение дисперсионной и доплеровской ширины линий рабочего перехода газового лазера. Кац М. Л., Седельников В. А., Тучин В. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 11—15.

Проведено сравнение методов определения дисперсионной и доплеровской ширины линий рабочего перехода газового лазера в режиме генерации. Показано, что метод, основанный на снятии дисперсионных характеристик линии излучения лазера при модуляции относительного возбуждения, при соответствующей модификации позволяет одновременно измерять дисперсионную и доплеровскую ширину линий рабочего перехода.

Библ. 7. Илл. 2.

К возможности определения времени жизни метастабильных уровней гелия и неона в разряде He—Ne газового лазера ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Кац М. Л., Сидельников В. А., Тучин В. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 15—18.

Модуляцией концентрации электронов в плазме газового лазера на определенной частоте достигались соответствующая модуляция населенности метастабильного 2S₀ уровня гелия, 15S уровня неона и соответственно модуляция интенсивности излучения лазера.

Библ. 7. Илл. 3.

Исследование процессов, протекающих в газовом разряде двойного полого катода. Атнашев Ю. Б., Музгин В. Н., Гаврилов Ф. Ф. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 19—22.

Исследованы процессы поступления вещества и возбуждения его спектра в двойном полом катоде при использовании в качестве катода-возбудителя горячего и охлаждаемого полых катодов и при импульсном режиме разряда. Определена зависимость скорости термического испарения элементов-примесей из пробы от режима разряда в катоде-испарителе и свойств исследуемого образца. Найдено, что поступление вещества со стенок охлаждаемого полого катода и при небольшой частоте следования импульсов тока происходит за счет катодного распыления. Скорость катодного распыления линейно зависит от разрядного тока и уменьшается с ростом давления. Показано, что при интерпретации закономерностей формирования спектра в разряде с полым катодом необходимо учитывать изменение условий пребывания атомов в зоне разряда.

Чувствительность определения примесей в двойном полом катоде на порядок выше, чем в обычном, и достигает 10^{-10} — 10^{-12} г.

Библ. 6. Илл. 3.

Исследование камерного электрода при спектральном анализе. Герасимов К. С., Костюкова Е. С., Райхбаум Я. Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 22—25.

Изучались процессы переноса атомов при использовании камерного электрода. Интенсивность линий существенно зависит от скорости выхода паров из отверстия камерного электрода. Увеличение скорости сопровождается возрастанием коэффициента использования паров, в то же время вызывает уменьшение среднего времени пребывания атомов в зоне возбуждения. Результаты исследований использовались при оптимизации условий определения мышьяка и сурьмы в горных породах. Библ. 8. Илл. 2.

Исследование СВЧ-плазматрона как возможного источника возбуждения спектров при спектральном анализе порошкообразных проб. Крестьянинов А. Г., Пластинин В. В., Дроков В. Г., Цемко Н. И., Перминова В. М., Морозов В. Н., Поляковская Л. К., Корецкая А. Д., Грачева Г. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 25—28.

Приводится краткое описание СВЧ-плазматрона факельного типа для спектрального анализа порошкообразных материалов. Экспериментально оценены температура плазмы, зависимость ее от скорости подачи и состава пробы, электронное давление и чувствительность определений ряда элементов. По чувствительности определений плазматрон не уступает обычной дуге при введении материала методом просыпки, но значительно превосходит ее по стабильности работы и воспроизводимости определений.

Делается вывод о перспективности нового источника возбуждения спектра для спектрального анализа порошкообразных материалов.

Библ. 8. Табл. 1. Илл. 1.

УДК 542.38

Влияние скорости испарения элементов-примесей на их градуировочные графики. Огнев В. Р., Огнева Э. Я., Заирова Г. М. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 29—32.

Рассмотрены условия переноса атомов примеси в канале угольного электрода. Одной из причин нелинейности соотношения между интенсивностью спектральных линий и концентраций в пробе может служить сорбция паров элемента в стенках электрода, если порядок реакции термического разложения пробы отличается от единицы, т. е. кинетика испарения является косвенной причиной перераспределения потока атомов примеси по различным путям массопередачи.

Библ. 3. Илл. 2.

Влияние концентрации элементов-примесей на распределение излучения в дуге постоянного тока. Огнева Э. Я., Огнев В. Р., Пажитных М. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 32—35.

При анализе большого количества градуировочных графиков было установлено, что для различных линий одного и того же элемента наклон графика связан с потенциалом возбуждения линии. Поскольку в дуге, стабилизированной натрием, размер зоны возбуждения для каждой линии при изменении концентрации остается постоянным, был сделан вывод, что установленная зависимость связана с деформацией поля концентрации атомов примеси в разрядном промежутке при изменении ее содержания в пробе. Детальное изучение подобия полей концентрации атомов в разряде подтвердило этот вывод.

Библ. 4. Табл. 1. Илл. 2.

УДК 535.37

Некоторые характеристики положительного столба тлеющего разряда. Шапарев Н. Я. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 35—37.

Найдено поперечное распределение концентрации метастабильных и резонансных атомов примеси в положительном столбе при наличии радиального катафореза. Рассмотрено влияние аксиального магнитного поля на граничные условия. Показано уменьшение температуры электронов и напряженности аксиального электрического поля при уменьшении граничных значений.

Библ. 3. Илл. 2.

Об одной из возможностей фотоионизации паров Cs. Шапарев Н. Я. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 37—38.

Рассмотрена возможность ионизации паров Cs излучением He—Cd лазера с длиной волны 3250 Å. Дефицит энергии, возникающий в этом случае, может быть сведен к нулю уменьшением потенциала ионизации атома Cs при увеличении давления паров. При концентрации атомов 10^{18} см^{-3} в фотоионизационном объеме $\sim 10^{-1} \text{ см}^3$ образуется $\sim 10^9$ электронов.
Библ. 7.

Радиальный катафорез в тройных смесях. Краснов И. В., Шапарев Н. Я. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, 1975, с. 38—41.

Рассмотрено явление радиального катафореза в тройных смесях, состоящих из основного газа и двух легкоионизируемых примесей. Для наиболее интересного случая сильно отличающихся примесей радиальные распределения атомов примеси получены с помощью ЭЦВМ. Для слабого разделения найдено приближенное решение в аналитическом виде.
Библ. 1. Илл. 2.

Импульсный способ изучения основных процессов при спектральном анализе. Попов К. Ф., Райхбаум Я. Д., Кузнецова А. И., Прокочук С. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 42—45.

К взаимосвязи процессов, лежащих в основе эмиссионного спектрального анализа, применена теория динамики линейных систем и управления. В качестве примера рассмотрен способ спектрального анализа, основанный на испарении проб в канале дугового электрода. Изменение силы тока дуги рассматривается как входная функция, а изменение интенсивности линии — как отклик.

В результате анализа сделаны выводы о влиянии процессов в дуговом разряде на интенсивность линии и установлена зависимость формы кривой интенсивности от массы образца.

Библ. 3. Илл. 2.

Исследование характеристик высокочастотного факельного разряда. Пышнев А. А., Музгин В. Н., Золотавин В. Л. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 45—48.

Описаны результаты экспериментов по изучению механизма влияния легкоионизируемых элементов, расхода пробы, типа плазмообразующего газа, геометрии установки на интенсивность спектральных линий, температуры возбуждения и газа при введении аэрозолей растворов в высокочастотный факельный разряд при атмосферном давлении.

Вид функциональной зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации легкоионизируемых элементов в растворе в значительной степени определяется концентрацией паров воды в плазме разряда. Найдена температура возбуждения и газа, доказывающая отсутствие ЛТР в данном типе разряда.

Основной причиной аномального возрастания температуры возбуждения при введении легкоионизируемых элементов и кислот является в первую очередь изменение проводимости разрядного промежутка. Подбором степени сжатия струи плазмы и вида плазмообразующего газа можно избирательно варьировать интенсивность спектральных линий анализируемых элементов.

Библ. 4. Илл. 2.

Интерпретация некоторых явлений переноса в помощью математической модели поля концентрации атомов в дуговом источнике возбуждения спектра. Смирнова Е. В., Кризберг И. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, 1975, с. 49—53.

На основе предложенной ранее математической модели поля концентрации атомов элемента-примеси в дуговой плазме дано объяснение некоторым явлениям, используемым в практике спектрального анализа для повышения чувствительности и связанным с процессами переноса. К ним относятся действие буфера и носителя, явление струйности и приватодный эффект. Количественная интерпретация их стала возможна благодаря учету при решении уравнения переноса изменения скорости переноса частиц вдоль оси разряда и влияния верхнего электрода, что в известной из литературы математических моделях ранее не проводилось.

Библ. 12. Илл. 3.

О связи эффективных значений параметров дуговой плазмы с их значениями на оси. Смирнова Е. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 54—59.

Для различных типов дугового разряда с известными характеристиками, в том числе значениями температуры T^0 и электронной концентрации N_{e0} на оси, рассчитаны эффективные параметры T и \hat{N}_e по отношению интенсивностей, представляющих суммарное излучение по диаметру разряда (\hat{T}_s и \hat{N}_{es}) и по сечению (\hat{T}_c и \hat{N}_{ec}). При расчетах с помощью аппроксимирующих формул учитывалась радиальная неоднородность плазмы, а именно распределение температуры $T(r)$, электронной концентрации $N_e(r)$ и концентрации атомов $n(r)$.

Расчеты позволили найти связь между параметрами на оси и эффективными параметрами, которая может быть использована в практических целях для нахождения параметров T_0 и N_{e0} (минуя интегральные преобразования) по эффективным значениям T и \hat{N}_e , которые легко измеряются на опыте по относительной интенсивности линий.

Библ. 7. Табл. 2. Илл. 2.

Спектроскопический способ измерения активностей компонентов в расплавах. Лосева А. Ф., Лужнова М. А., Райхбаум Я. Д., Альмухамедов А. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 59—63.

Эмиссионный спектральный анализ применен при изучении термодинамических свойств расплавов. Описана методика измерений и расчетов. Проведено определение активностей компонентов в двойных сплавах Sn—Pt, Fe—Sn и расплавах PbO—SiO₂. Результаты измерений сопоставлены с имеющимися в литературе данными.

Библ. 13. Илл. 2.

Исследование переноса атомов в искровом разряде. Серд М. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 63—65.

Разработан способ определения среднего времени пребывания атомов в искровом промежутке. Получена зависимость времени пребывания их от параметра разряда. Было установлено, что это время возрастает на 1,5—2,0 порядка за счет переноса и осаждения их на электродах.

Библ. 3. Илл. 2.

Факторы, влияющие на точность и правильность фотоэлектрических методов спектрального анализа природных объектов. Арнаутов Н. В., Киреев А. Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975 с. 66—69.

Установлено, что чувствительность и воспроизводимость зависят от разрешающей силы спектрометра и точности измерительной системы. Чтобы ошибка была минимальной, отсчеты желательно проводить на конце шкалы измерительного прибора. Это достигается путем изменения коэффициента усиления ФЭУ.

Библ. 4. Илл. 5.

Расчет составов плазмы и функций возбуждения линий для разрядов, развивающихся в закрытых объемах. Бокова Н. А., Ивасенко Н. Ф. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 69—73.

Выполнен расчет составов плазмы, развивающихся в закрытых объемах, в области температур 6000—30 000°K для наполняющих газов Xe, N₂ и H₂ при начальном давлении 100 торр, соответствующем 293°K. Такой разряд может иметь место в импульсных лампах. Для температур > 20 000°K константы равновесия рассчитывались на ЭВМ М-20.

Библ. 10. Илл. 6.

УДК 537.52

Исследование во времени интенсивностей некоторых линий газа наполнителя и паров кремния при импульсном разряде в трубке. Поздеев В. В., Смоляков С. С., Гуляев Ю. Н., Грязнов В. Н., Мельченков В. С., Андреев Ю. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 73—75.

Осциллографировались некоторые линии излучения газов наполнителей (N_2 , CO_2 , O_2 , H_2 , Хе) и линия кремния λ 3905 Å. Максимум интенсивности линии кремния всегда появляется позже максимума интенсивности линий газа наполнителя, задержка зависит от рода газа. Интенсивность линии кремния убывает в зависимости от газа наполнителя в порядке H_2 , N_2 , CO_2 , O_2 .
Илл. 2.

УДК 537.52

Исследование пространственно-временного развития суммарного свечения и температуры импульсного разряда в некоторых молекулярных газах. Поздеев В. В., Гуляев Ю. Н., Грязнов В. Н., Латышев Н. Н., Мельченков В. С., Андреев Ю. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, 1975, с. 76—79.

Рассмотрено развитие импульсного разряда в N_2 , CO_2 , O_2 , H_2 . Проведено сопоставление его с разрядом в ксенеоне при соблюдении тех же параметров.
Библи. 3, Илл. 3.

УДК 537.52

Радиальное распределение параметров дуговой плазмы при использовании машинной экstrapоляции. Спешельников Л. А., Спекторов Л. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 79—82.

Показана возможность использования ЭВМ при исследовании радиального распределения параметров плазмы в дуге постоянного тока с силой 10 А, стабилизированной большим количеством кальция. Увеличение силы тока в определенных пределах при одинаковом составе плазмы резко повышает однородность столба дуги, что увеличивает время пребывания атомов в области возбуждения.
Библи. 1, Илл. 3.

УДК 537.52

Об оценке параметров плазмы по асимметрично самообращенным спектральным линиям. Терпугова Н. С. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 82—84.

Предлагаются номограммы для оценки сдвигов и полуширин нереабсорбированных спектральных линий излучения и поглощения по самообращенному контуру. Номограммы рассчитаны для доплеровского механизма уширения и резко неоднородных источников. Применимы в основном в случае сильной асимметрии и самообращенного контура.
Библи. 3.

УДК 537.52

Применение спектрального анализа в исследованиях эрозии конструкционных материалов импульсных источников высокоинтенсивного света. Андреев Ю. П., Кайгородов В. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 84—88.

Рассмотрен метод изучения эрозии путем прямой регистрации спектров излучения конструкционных материалов при различных характеристиках разряда. Экспериментальные данные по эрозии электродов и оболочки, полученные прямым спектральным методом, подтверждены химико-спектральным анализом налетов на электродах и коблах, исследованиями структуры электродов и физико-механических свойств оболочки.
Библи. 3, Илл. 3.

УДК 537.52

Стабилизация условий возбуждения атомов в дуге переменного тока. Алексеев М. А., Шестакова Е. С., Попова С. П., Дмитриева В. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 88—91.

Использование спектрального электрода в сочетании с «носителем» в дуге переменного тока стабилизирует разряд, увеличивает интенсивность спектральных линий от 3 до 8 раз, повышает точность и чувствительность анализа. Ступенчатый электрод применяется для спектрального анализа руд и минералов.
Библи. 5, Табл. 1.

Изучение зависимости радиального распределения концентрации электронов от концентрации «носителя». Алексеев М. А., Капитонов А. Н., Васильева Е. И., Федорова К. Д., Варламова М. В., Тарасов Ю. С. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 92—94.

Радиальное распределение электронов в зависимости от концентрации «носителя» существенно меняется. С введением «носителя» температура разряда уменьшается, концентрация электронов увеличивается и распределение в центральной части дуги при введении носителя более равномерное.
Библ. 4. Илл. 2.

Профили следов, оставляемых импульсным разрядом на катодах. Селиверстова И. Ф., Цыганков Н. Ф. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 94—97.

В работе изучались профили следов, оставляемых одиночными импульсными разрядами на катодах из алюминия, олова, цинка, железа и платины. Для тугоплавких металлов и алюминия поверхность, пораженная разрядом, выступает над соседними участками плоскости электрода. Во всех случаях профили сложные. Свойства газовой среды и вещества противозлектродов практически не влияют на отмеченные особенности профилей следов. Их рельеф обусловлен динамикой опорных пятен, возникающих у поверхности электрода, в течение разряда. Сделана попытка объяснить наблюдаемые свойства рельефа следов структурными изменениями вещества электрода под воздействием разряда.
Библ. 5. Табл. 1. Илл. 1.

Микроспектральный анализ минералов. Азарова Л. И., Ланкова Т. В., Сверкунова Т. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 98—100.

Описана методика микроспектрального анализа небольших количеств минералов (0,02—0,2 мг) на эмиссионном электроразрядном микроанализаторе Н. В. Королева, которая позволяет производить диагностику мелких включений и определять одновременно содержание основных компонентов и элементов-примесей в минералах с чувствительностью, не уступающей чувствительности количественного спектрального анализа, и коэффициентом вариации 15—25%. Сравнение результатов микроспектрального анализа с химическим и спектральным показало возможность использования этого метода для определения средних содержаний элементов-примесей в микропробах.
Библ. 5. Табл. 2.

Спектральный метод определения таллия в кристаллах Cs(Tl). Березин И. А., Попович Н. Е., Стеньгач И. Н. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 100—104.

Разработан метод спектрального определения таллия в активированных сцинтилляционных монокристаллах CsI(Tl) в интервале концентраций 0,001—0,3 вес.% с точностью $\pm 16\%$. Метод использован для исследования распределения таллия по объему кристаллов CsI (Tl) и для изучения влияния концентрации таллия на радиационную стойкость кристаллов.
Библ. 22. Табл. 1. Илл. 1.

Одновременное определение микроэлементов в силикатах методом воздушного дутья. Голубева Э. Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 104—106.

Использование линий сравнения Ta (296,3 нм и 331,0 нм) и In (293,2 нм) для большого числа анализируемых элементов позволяет определять эти элементы в породах и силикатных минералах различных составов по единому эталону. Состав буферной смеси (50% угольного порошка+40% кварца+10% SrCO₃) и элементы сравнения подобраны при помощи корреляционного и дисперсионного анализов, производившихся на ЭВМ. Применялись приборы ДФС- и УСА-5; пробы перед съемкой растапливались в отношении 1 : 1 или 1 : 3 с буферной смесью. Ошибка определений, практически не связанная с изменением состава и дисперсности порошковой пробы, не превышает 5—7%.
Библ. 4. Табл. 1.

Применение спектрального анализа при аттестационных исследованиях стандартных образцов. Денщикова О. А., Лонцих С. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 106—109.

Для определения тантала и ниобия в стандартных образцах тантало-ниобиевых руд использована методика количественного спектрального анализа, точность определения по которой оказалась сопоставима с точностью химической экстракционно-фотометрической методики.

Библ. 5, Табл. 2. Илл. 2.

Влияние остаточной неоднородности порошковых материалов на точность анализа. Кусакина Л. В., Лонцих С. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 110—112.

При исследовании стандартных образцов, в которых содержание аттестуемого элемента мало, а концентрация его в минерале-носителе велика, обнаружено, что одним из основных источников, влияющих на точность анализа, является ошибка остаточной неоднородности и определяющие ее факторы. Предложены способы расчета ошибки остаточной неоднородности порошковых смесей и приемы, позволяющие уменьшить ее влияние на величину ошибки анализа.

Илл. 2.

УДК 543.47

Оценка систематических погрешностей при аттестации стандартных образцов. Лонцих С. В., Берковиц Л. А., Дубов Р. И., Фадеев А. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 113—116

Предложен способ оценки систематических погрешностей при аттестации стандартных образцов, основанный на аппроксимации законов распределения результатов анализов, выполненных различными методами. Разработанный прием использован при обработке результатов межлабораторного аттестационного анализа стандартных образцов.

Библ. 2. Табл. 1.

УДК 543.47

Моделирование спектроскопических измерений на основе математических методов планирования эксперимента. Лонцих С. В., Берковиц Л. А., Григорьев В. А., Паршин А. К. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 117—120.

Проблема устранения влияния общего химического состава на результаты эмиссионного спектрального анализа рассмотрена на основе математических методов планирования эксперимента. Получение надежной оценки концентрации сводится к решению задачи математического программирования. Проведена проверка результатов по стандартным образцам различного типа, аттестованным по содержанию исследуемых элементов.

Библ. 2.

УДК 543.423 : 552.12

Количественное спектрографическое определение элементов-примесей в цирконах и магнетитах. Ланкова Т. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 120—122.

Описана методика спектрального определения элементов-примесей в цирконе и магнетите. Методика вполне надежно (коэффициент вариации 10—25%) позволяет определять элементы-примеси в цирконах из навески 20—30 мг и в магнетитах из навески 60—80 мг методом испарения из канала угольного электрода в дуге постоянного тока.

Библ. 3. Табл. 2.

УДК 543.47

Выборочный контроль воспроизводимости и правильности спектрального анализа горных пород. Огнева Э. Я., Огнев В. Р. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 122—125.

Для проверки точности массовых анализов разработан и внедрен план выборочного контроля, позволяющий проводить текущую оценку и исключение систематических ошибок и промахов. Осуществление плана контроля дает возможность следить за изменением воспроизводимости анализа.

Показатели плана объем партии проб — 100, объем контрольной выборки — 20, приемочное число — 0, разбавление пробы стандартным образцом — 1 : 1, риск заказчика 10% при засоренности дефектными анализами в 10% и достоверности не менее 90%.

Библ. 2. Илл. 1.

Экспрессный спектральный анализ фтора с помощью ФЭС-1 и УСА-5. Петров Л. Л., Прокопчук С. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 125—128.

Для увеличения экспрессности спектрального определения фтора в горных породах применены наиболее производительные способы подготовки проб к анализу, введения пробы в разряд и регистрации аналитического сигнала. Обсуждены особенности эксплуатации стилометра ФЭС-1 и способ его соединения с УСА-5 в рабочей установке применительно к поставленной задаче. Рассмотрены некоторые вопросы влияния формы нахождения фтора в породе на результаты анализа.

Библ. 6. Илл. 2.

О градуировочных графиках при эмиссионном спектральном анализе сплавов. Райхбаум Я. Д., Лувсандорж М., Малых В. Д., Смирнова Е. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 128—133.

Формула Ломакина-Шейбе может быть получена непосредственно из уравнения переноса атомов в зоне возбуждения, если положить что граничные условия зависят от концентрации. Экспериментальная проверка расчетов проведена с помощью сплавов платина—серебро и золото—серебро, спектральный анализ которых производился импульсным низковольтным разрядом. Граничные условия при этом связывались с параметрами лунок, образующихся на поверхности электродов.

Библ. 5. Табл. 1. Илл. 2.

Спектральное определение элементов—примесей в самородном золоте. Сверкунова Т. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 133—135.

Описана методика количественного спектрального анализа As, Sb, Pb, Cu, Bi, Ni, Co, Pt, Mn, Sn, Zn, Fe, Si в самородном золоте. Методика основана на испарении 25 мг пробы из канала угольного электрода (анода), спектр регистрируется прибором СТЭ-1 кварцевой оптикой, решеткой 600 штр/мм, трехлинзовой системой освещения щели. Незвестные концентрации рассчитываются по методу «трех эталонов». При анализе применяются эталоны, изготовленные по методу сплавления химических чистых металлов в вакууме.

Воспроизводимость результатов характеризуется коэффициентами вариации в разных интервалах концентрации и колеблется в пределах от 2 до 17%. Точность анализа оценивается сравнением результатов определяемых элементов в эталонном образце с результатами, указанными в паспорте эталона.

Библ. 5. Табл. 2.

Исследование градуировочных графиков при спектральном анализе порошков с введением их в плазму струей газа. Симонова В. И., Райхбаум Я. Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 135—139.

При способе вдвухания порошков выполняется формула Ломакина—Шейбе. Наклон градуировочных графиков в общем случае не равен единице. Изучена зависимость параметров графиков от крупности частиц. Средняя величина сигнала от отдельной частицы зависит как от крупности, так и от числа частиц, что и определяет отклонение наклона графика от единицы.

Библ. 4. Илл. 3.

Проявление фотографической пластинки до постоянного значения коэффициента контрастности. Самбуева А. С., Шиницын С. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 139—141.

Коэффициент контрастности фотографических пластин γ зависит от свойств эмульсии, проявителя и времени проявления. Чтобы проявлять эмульсию до постоянного контраста, необходимо стандартизовать условия проявления, что связано с трудностями учета активности проявителя (свежести, температуры и т. д.).

В настоящей работе предлагается способ определения активности проявителя по почернению D заранее экспонированной пластинки, проявляемой в нем строго определенное время (индикаторная пластинка). Экспериментально установленная связь между коэффициентом контрастности γ проявляемых пластин, временем их проявления t и оптической плотностью индикаторной пластинки D , характеризующей активность проявителя, позволяет проявлять эмульсию до постоянного значения γ .

Библ. 2. Илл. 2.

Влияние толщины дна полого пористого электрода на характер поступления раствора в искровой разряд. Ко в ч у р В. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 141—144.

В целях повышения точности при спектральном анализе растворов методом полого пористого электрода проведено исследование влияния толщины дна полого электрода на характер поступления раствора в искровой разряд.

При помощи кинетических кривых $S_{д} - t$ показано, что увеличение толщины дна полого электрода (от 0,6 до 1,2 мм) задерживает начало стабильного поступления раствора в разряд, но после стабилизации значения почернений спектральных линий для одного и того же элемента практически не изменяются с изменением толщины дна.

Сделан практический вывод: воспроизводимость результатов можно значительно повысить путем выбора соответствующего времени предварительного обжаривания с учетом возможных колебаний в толщине дна полого электрода.

Библ. 7. Табл. 1. Илл. 2.

Определение оптимальных параметров высоковольтного конденсированного разряда при микроанализе тонких магнитных пленок. Устимец А. П., Устимец В. А., Золотухин Г. Е., Вержбалович Н. А., Воросова Е. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 144—147.

Исследовано влияние электрических параметров импульсного генератора на предел обнаружения и точность микроспектрального анализа компонентов, составляющих тонкую магнитную пленку. Исследование проведено по атомным и ионным линиям легко- и трудновозбудимых атомов. Показано, что оптимизация параметров генератора позволяет понизить предел обнаружения хрома и железа на порядок.

Библ. 2. Табл. 2.

Некоторые вопросы выбора оптимальных условий определения бария и стронция в различных геологических материалах. Симонова В. И., Арнаутов Н. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 147—150.

Исследовано влияние химического состава проб на интенсивность линий бария и стронция. На основании полученных зависимостей выбран состав рабочей смеси и степень разбавления проб ею, обеспечивающие независимость параметров градуировочных графиков от состава проб. Для выбора оптимальных условий спектрографирования (ОУС) применен метод крутого восхождения (МКВ). Варьировались факторы: сила тока, форма электрода по размеру, диаметру отверстия, толщине стенок.

Предлагаемый метод позволяет определять примеси бария и стронция в различных геологических материалах в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1,0% с коэффициентом вариации 10—15%.

Библ. 5. Табл. 1. Илл. 3.

Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в природных водах с атомизатором печь—пламя. Гончарова Н. Н., Шипицын С. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 149—152.

Предложена методика атомно-абсорбционного определения Cu, Pb, Mn, Ag, Zn в природных водах непосредственно из пробы воды. Методика была применена к пресным подземным и поверхностным водам Забайкалья. Расход пробы воды на одно определение — 0,5—1,0 мл. Для подачи пробы и получения атомных паров в пропановоздушном пламени был применен графитовый электронагреваемый испаритель. Чувствительность в мкг составляет для свинца — 0,004; серебра — 0,0008; марганца — 0,0004; меди — 0,0015; цинка — 0,0002. Коэффициент вариации — 7—10%.

Библ. 3. Табл. 1. Илл. 1.

О совершенствовании компенсации неатомного поглощения в атомной абсорбции. Шибицын С. А., Крестьянинов А. Г., Морозов В. Н., Скудаев Ю. Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 152—154.

Для компенсации неатомного поглощения предлагается заменить сплошной спектр дейтериево-водородной лампы, обычно применяемой для этой цели, линейчатым спектром того же элемента, той же резонансной, но сильно обращенной линии. Однако нет специальных ламп, позволяющих получать стабильные обращенные спектры резонансных линий. Для создания таких источников света и выяснения возможности компенсации неатомного поглощения обращенными линиями, необходимо изучить вопрос с постановкой экспериментов по измерению ширины и сдвига контуров линий поглощения в атомизаторе и обращенного контура специальной лампы по отношению к линии, излучаемой лампой с полым катодом.

Библ. 2. Илл. 3.

Атомно-флуоресцентный анализ с пламенем пропан—воздух. Атанов А. Н., Верховский Б. И., Гассанова Т. В., Канунникова В. И., Майзиль Э. Е., Сатарина Г. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 154—156.

Сообщаются результаты оценки пределов определения и ошибок воспроизводимости анализов для 17 элементов, полученные атомно-флуоресцентным методом в пламени пропан—воздух на аппаратуре, разработанной и изготовленной во ВНИИЦИМА. Для возбуждения флуоресцентного излучения использовали линейчатые источники света (высокочастотные безэлектродные лампы типа ВСБ-2) и источник сплошного спектра (железную дуговую лампу мощностью 1 кВт типа ДЭСШ—1000 м). Все элементы определяли в стандартных водных растворах соответствующих солей. Флуоресцентное излучение регистрировали на постоянном токе. Результаты измерений сведены в таблицу. Градуировочные графики линейны в диапазоне изменения концентраций на 3—4 порядка.

Библ. 1. Табл. 1. Илл. 1.

Некоторые возможные проявления дефектности молекулярных кристаллов в колебательных спектрах. Сечкарев А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 159—162.

Исходя из экспериментальных данных, высказаны некоторые теоретические соображения о том, как несовершенство молекулярного кристалла — его дефектность — сказывается на колебательном спектре. Рассматриваются собственные (непримесные) точечные дефекты, обусловленные тепловыми флуктуациями в решетке.

Библ. 6.

Особенности температурного поведения спектров комбинационного рассеяния поликристаллических нитратов щелочных металлов. Артамонов А. А., Епишева П. Г., Кирсанов Г. Я., Федорова Е. Н., Беляева И. П., Сечкарев А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 163—165.

Изучается влияние фазовых переходов в нитратах лития, натрия и калия на спектры комбинационного рассеяния. В области спектра, соответствующей колебаниям решетки низкотемпературной модификации нитрата калия, наблюдаются малоинтенсивные полосы, не предусмотренные правилами отбора. Одна из этих полос принадлежит высокотемпературной модификации, существование которой ниже точки фазового перехода связано, вероятно, с дефектами кристалла. Межмолекулярный спектр расплава LiNO_3 содержит два отчетливых максимума. Их наличие указывает на квазикристаллическую структуру жидкого LiNO_3 .

Фазовый переход в поликристаллических нитратах отражается на всем спектре внутренних колебаний иона NO_3^- . Положение максимума полосы валентного колебания NO_3^- при фазовых переходах (в твердой фазе) изменяется скачком.

Библ. 5. Илл. 3.

Температурная зависимость интенсивностей спектров решеточных колебаний поликристаллов с различным числом молекул в элементарной ячейке. Минеев П. М., Изместьев А. С., Николаенко П. Т., Тимошенко С. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 166—168.

Исследовалось температурное поведение параметров интенсивности спектров МЧ органических поликристаллов с различным числом молекул в элементарной ячейке. При не столь высоких температурах для исследованных кристаллов, не имеющих фазовых переходов (в рассматриваемом интервале температур) зависимости $\sum_{ik} I_{ik\infty}$

$\sum_h I_{ih\infty}$, $I_{ih\infty}$, $\frac{I_{ih\infty}}{I_{i(h+1)\infty}}$, $\frac{\delta_{ik} \cdot I_{ih\infty}}{I_{ih\infty}}$ линейны. Наблюдается незакономерная зависимость температурной скорости возрастания интегральной интенсивности спектра малых частот от числа молекул в элементарной ячейке указанных параметров для кристаллов симметрии C_{2h}^5 .

Библ. 16. Табл. 1.

Температурное поведение спектров малых частот некоторых органических кристаллов. Изместьев А. С., Минеев П. М., Невзоров Б. П., Николаенко П. Т., Сечкарев А. В., Тимошенко С. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 169—170.

С повышением температуры линии либрационных колебаний МЧ, относящихся к одному моменту инерции молекулы, стремятся по частоте к одному пределу, превращаясь при достаточно высоких температурах в соответствующие им полосы. Одновременное уширение линий усиливает этот эффект. Полагая, что это проявление тепловых дефектов, проведен расчет частот на основе борновской теории.

Библ. 3. Илл. 2.

Об измерении степени деполаризации линий в спектроскопии комбинационного рассеяния света кристаллов. Коршунов А. В., Сорокин А. В., Спиридонов В. П., Федотов А. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 171—175.

Для всех сингоний кристаллов рассмотрены методы измерений деполаризации линий комбинационного рассеяния света. Обсуждается точность существующих методов. Описана установка для получения СКР, в которой в качестве источника света служит аргоновый лазер.

Библ. 9. Табл. 2.

Расчет предельных частот межмолекулярного спектра парадихлорбензола. Шабанов В. Ф., Штайн А. В., Спиридонов В. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 175—177.

Произведен расчет спектра малых частот α -модификации парадихлорбензола. Энергия кристалла записывалась в атом—атом—потенциальном представлении. Полученные теоретически значения частот находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными результатами.

Библ. 14. Табл. 1.

Исследование методом СКР сегнетоэлектрического фазового перехода в триглицинсульфате. Шабанов В. Ф., Сорокин А. В., Коршунов А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 178—180.

С помощью аргонового лазера получены спектры решеточных колебаний обеих модификаций триглицинсульфата и произведена их интерпретация по типам симметрии. Наибольшие изменения при фазовом переходе испытывают линии типа В.

Библ. 14. Табл. 1.

Интенсивность комбинационного рассеяния света на мягких модах. Жидков Л. Г., Третьяков А. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 180—183.

Методом самосогласованного поля для квазиспиновых операторов рассмотрена интенсивность комбинационного рассеяния света на решеточных колебаниях молекулярного кристалла с учетом переориентаций молекул. Показано аномальное возрастание интенсивности по мере приближения к критической точке. Получены выражения для частот и ширины линий через исходные данные динамической задачи.

Библ. 3.

Об уширении линий комбинационного рассеяния света молекулярным кристаллом с переориентирующимися молекулами. Жидков Л. Г., Коршунов А. В., Третьяков А. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 184—187.

В спин-волновом приближении рассмотрено влияние экситонов и переориентаций молекул на смещение и уширение линий, связанных с молекулярными ориентационными колебаниями. Получены вклады в уширение и смещение линий, связанные с этими процессами, нелинейно зависящие от температуры.

Библ. 2. Илл. 1.

Температурная зависимость интенсивностей малых частот в спектрах КР кристаллов. Коршунов А. В., Мамизерова Л. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 188—189.

Показано, что при температурных исследованиях интенсивностей малых частот в спектрах КР органических кристаллов наряду с известным больцмановским температурным множителем следует учитывать и температурно зависимый фактор $1/\nu$ (ν — частота вращательных колебаний молекул).

Библ. 3, Табл. 1. Илл. 1.

Фактор-групповое расщепление в молекулярных кристаллах пространственной группы $P2_1 2_1 2_1$. Корен А. Я., Федоров В. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с.

Изучалось давидовское расщепление в молекулярных кристаллах 1, 3, 5-трихлор-, 1, 3, 5-трибромбензолов и 2, 4, 6-триброманилина. Эти кристаллы изоморфны между собой и принадлежат к пространственной группе $P2_1 2_1 2_1$. В элементарной ячейке они содержат по 4 независимых молекулы, занимающих общее положение.

В работе произведен теоретико-групповой анализ оптических дипольных переходов и показано, что по правилам отбора разрешены переходы $A \rightarrow V_1(\parallel c)$, $A \rightarrow V_2(\parallel b)$, $A \rightarrow V_3(\parallel a)$ (для случая 1, 3, 5-тригалогидбензолов). Вычислена величина фактор-группового расщепления в диполь-дипольном приближении. Поскольку центры тяжести молекул исследуемых кристаллов не лежат в одной плоскости, взаимодействие между парами молекул учитывалось в слое с радиусом от 15 до 65 Å с шириной, равной значению параметра элементарной ячейки b . Сопоставление расчетных данных с экспериментальными, например для 1, 3, 5-трихлорбензола, показало, что ожидаемая величина давидовского расщепления находится в пределах $5\text{—}37\text{ см}^{-1}$.

Библ. 8.

Инфракрасные спектры поглощения твердых растворов замещения системы нафталин — β -нафтол. Федоров В. П., Аверьянов Е. М., Кинд В. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 192—194.

Получены и проанализированы инфракрасные спектры поглощения бинарной смеси нафталин — β -нафтол в твердом состоянии и растворе CH_2Cl_2 в области $400\text{—}2000\text{ см}^{-1}$. Экспериментальные результаты получены при комнатной температуре в естественном свете. Показано, что колебательный спектр системы нафталин — β -нафтол является наложением спектров исходных компонентов. Влияние кристаллического поля сказывается на интенсивностях ряда полос поглощения нафталина и β -нафтола. Наблюдаемые изменения интенсивностей полос поглощения нафталина (1007 см^{-1}) и β -нафтола (1015 см^{-1}) находятся в соответствии с изменением параметров кристаллической решетки бинарной смеси.

Библ. 8. Илл. 1.

Электронные состояния смешанных молекулярных кристаллов нафталин — β -нафтол. Федоров В. П., Киц В. В., Бородин И. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 194—197.

В работе проанализированы электронные спектры поглощения твердых растворов замещения нафталин — β -нафтол в широком интервале концентраций в области чистоэлектронного перехода $A_{1g} \rightarrow {}^1E_{3u}$ нафталина и соответствующего ему перехода в молекуле β -нафтола. Экспериментальные данные получены при температуре жидкого азота в естественном и поляризованном свете. Изучены концентрационная зависимость и положения полуширины чистоэлектронных переходов нафталина и β -нафтола. Показано, что сдвиг длинноволновых полос поглощения исходных компонентов с изменением концентрации одного из них имеет почти линейный характер. Концентрационная же зависимость их полуширины носит противоположный характер: с увеличением концентрации β -нафтола в бинарной смеси полоса 0—0 перехода уширяется, в то время как с увеличением концентрации нафталина полуширина полосы 0—0 перехода β -нафтола уменьшается. Обсуждаются наблюдаемые изменения параметров полос поглощения.

Вибл. 8. Илл. 2. 197—200.

Спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов 2, 4, 6-тригалондифенолов. Волков В. Е., Шкуряев П. Т., Рубайло А. И., Коршунов А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 197—200.

Получены спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов 2, 4, 6-трихлорфенола (I) и 2, 6-дихлор, 4-бромфенола (II) с молярными соотношениями компонентов I : II, равными (%) 65 : 35; 50 : 50; 35 : 65; 25 : 75.

Обнаружено, что спектры решеточных колебаний смешанных кристаллов подобны, но отличаются от спектров чистых компонентов. Наблюдаются заметные изменения ряда частот решеточных колебаний с изменением состава кристаллов. Наиболее чувствительной к изменению состава оказалась самая низкочастотная линия в спектре. Обсуждается природа поведения этих частот.

Вибл. 7. Табл. 1. Илл. 1.

Теоретическое и экспериментальное исследование абсолютных интенсивностей полос в спектре инфракрасного поглощения этилового спирта и его дейтерозамещенных. Землянухина И. Я., Свердлов Л. М., Финкель А. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 200—203.

В работе экстраполяционным методом изучены абсолютные интенсивности инфракрасных полос этилового спирта, решена обратная электролитическая задача на основе имеющихся экспериментальных данных для молекулы этилового спирта.

Вибл. 2. Табл. 1. Илл. 1.

Теоретическое исследование колебательных спектров метилгалондобрэзинов. Рихтер Л. Н., Свердлов Л. М. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 203—206.

Рассчитаны колебательные спектры соединений типа $(BX-NCH_2)_2$, где $X = Br, Cl, F$. Эти молекулы относятся к группе симметрии C_{3h} с 57 нормальными колебаниями.

Вибл. 2. Табл. 2.

Расчет силовых постоянных кольцевых связей замещенных бензола и пиридина по методу молекулярных орбит. Березин В. И., Элькин М. Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 206—209.

В работе по методу МОЛКАО выполнен расчет силовых постоянных кольцевых связей и их взаимодействий в простейших монозамещенных бензола и пиридина. Независимо от типа и числа заместителей в ароматическом кольце вычисленные силовые постоянные мало отличаются от соответствующих спектроскопических постоянных.

Вибл. 8. Табл. 1.

Теория характеристических колебаний замещенных бензола и пиридина. Березин В. И., Элькин М. Д. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 209—213.

В работе показано, что распределение колебаний по классам в основном зависит от типа замещения и не зависит от заместителя. Характеристические колебания по частоте и форме локализируются на атомах ароматического кольца. Понижение симметрии ароматического кольца при переходе от бензола к пиридину приводит к повышенной делокализации колебаний.

Библ. 15. Табл. 2.

Колебания и константы скоростей инверсии пирамидальных молекул. Чплахян Г. М., Рощункин В. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 213—216.

Исходя из колебательных спектров, вычислены константы скоростей инверсии в NH_3 , NH_2D , ND_3 , PH_3 . На основании сравнения с экспериментом сделаны выводы об оптимальных условиях применимости теории Слэтера — Маяцук.

Библ. 8. Табл. 2.

Связь нормальных колебаний со среднеквадратичными размерами макромолекул и фазовыми переходами в кристаллических полимерах. Гончаров Т. К., Чплахян Г. М., Рощункин В. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 217—219.

В работе получена формула, учитывающая зависимость среднеквадратичного размера макромолекулы от всего колебательного спектра, и на ее основе сделан анализ экспериментальных данных о конформационных и фазовых переходах в полиметилметиле.

Библ. 4. Табл. 1. Илл. 1.

Колебательный спектр бензофенона и его интерпретация на основе решения задачи о нормальных колебаниях. Ковнер М. А., Бабков Л. М., Пучковская Г. А., Харченко Н. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 219—224.

Получены ИК-спектры бензофенона (раствор в CCl_4 , 300°K), расплав (330°K), поликристалл (300, 100, 20°K) в области $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ и ИК-спектр суспензии бензофенона в вазелиновом масле (300 и 100°K) в области $33\text{—}400\text{ см}^{-1}$. На основе расчета частот и форм нормальных колебаний дается интерпретация полученных ИК-спектров и имеющихся данных о спектрах КР.

Библ. 14. Табл. 1.

Расчеты производных от поляризуемостей двухатомных молекул по межъядерным расстояниям. Ковнер М. А., Слепухин А. Ю. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 224—226.

Исходя из формулы Танга и Альбрехта для поляризуемости молекул выведена формула для вычисления компонент поляризуемости в методе МОЛКАО. Формулы для производных получены прямым дифференцированием выражений для компонент поляризуемости по межъядерному расстоянию. Определены первые производные от продольных и поперечных поляризуемостей молекул N_2 , LiH , BH и HF . Результаты расчетов поляризуемостей и их производных находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными и вычислениями других авторов.

Библ. 8. Табл. 1.

Спектральная характеристика As-S-связи. Шагидуллин Р. Р., Изосимова С. В., Ламанова И. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 227—231.

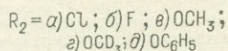
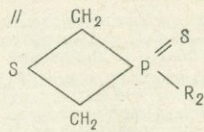
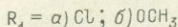
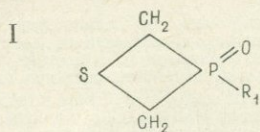
Изучены ИК- и КР-спектры 11 сульфидов мышьяка. Измерены интегральные интенсивности валентного колебания $\nu_{\text{As}=\text{S}}$ в ИК-спектрах.

Обнаружена способность группировки $\text{As}=\text{S}$ образовывать водородную связь с OH-группой фенола. Наблюдается зависимость $\nu_{\text{As}=\text{S}}$ от электроотрицательности заместителей при атоме мышьяка, а также от природы паразаместителей в бензольном кольце, присоединенном к атому мышьяка.

Библ. 14. Табл. 2. Илл. 1.

Колебательные спектры и строение ряда 1,3-тиафосфетанов. Шаги-дуллин Р. Р., Шакиров И. Х. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 231—233.

Исследованы колебательные спектры (ИК и КР) ряда 1,3-тиафосфетанов



и произведено отнесение частот. Для исследованного ряда характерно наличие в спектрах КР интенсивной резко поляризованной полосы в области $690\text{--}780\text{ см}^{-1}$, которая относится к так называемым «пульсационным» колебаниям. Различие в частотах этих колебаний для соединений I и II связывается с различной конформацией циклов содержащих $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}=\text{S}$ связи. Для соединений I (а), (б); II (а), (в) получены данные об отсутствии в них смещения агрегатных состояниях. Показано, что экзотрициклическая связь $\text{P}=\text{O}$ обладает повышенной частотой и пониженной протон-акцепторной способностью по сравнению с аналогичными по ближайшему окружению атома фосфора ациклическими соединениями, что свидетельствует об изменении природы группировки $\text{P}=\text{O}$ в напряженных системах.

Вибл. 10. Табл. 2.

УДК 539.47

Определение соотношения поворотных изомеров в $\beta\beta$ -дихлорвинилкетонах. Гаврилова Г. А., Кейко В. В., Левковская Г. Г., Мирскова А. И., Фролов Ю. Л. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 233—237.

На основании изучения ИК-спектров поглощения, расчета колебательных спектров и конформационных энергий напряжения определено соотношение поворотных изомеров в $\beta\beta$ -дихлорвинилкетонах вида $\text{CCl}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}$.

Вибл. 5. Табл. 4.

УДК 535.34

Спектральный микрометод анализа сложных смесей органических веществ. Смирнов Б. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 237—239.

Кратко изложен комплексный микрометод анализа сложных смесей углеводородов, включающий препаративное микрохроматографическое разделение образца на фракции порядка $0,1\div 0,5$ мг и спектрального микроанализа в ИК и УФ-области, как единственного универсального метода, не уничтожающего образца. Показано, что на приборе UR-20 можно работать с навесками до $0,05$ мг при скорости сканирования $\sim 5\text{ см}^{-1}/\text{мин}$ и целевой программе 4.

Описаны результаты применения метода к решению биогеохимической задачи (выяснение природных процессов образования углеводородов путем изучения структурно-группового состава масел битумов современных морских осадков) и проблемы унаследованных структур (определение связи состава а) с биохимическим составом основного биопродукта Земли — фитопланктона, б) с возрастом смещающих осадков и в) с углеводородной частью нефтей).

Вибл. 3.

УДК 535.34

Оценка роли электронных переходов в увеличении интенсивности линий комбинационного рассеяния с помощью квантовомеханических расчетов. Ратовский Г. В., Распоница О. А., Фролов Ю. Л. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 240—241.

Предложен метод оценки актуальности электронных переходов для интенсивности линий КР с помощью полуклассической теории Шорьгина. Выполнены квантовомеханические расчеты по методу ШПШ молекулы бензальдегида в различных фазах колебания. Это позволило оценить зависимость частоты и дипольного момента электронных переходов от нормальной колебательной координаты. Для колебания карбонильной группы наиболее актуальной оказалась полоса 240 нм .

Табл. 2.

Электронные спектры поглощения системы нафталин- β -нафтол в этаноле. Федоров В. П., Кирид В. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 241—243.

Получены и проанализированы электронные спектры поглощения бинарной смеси нафталин — β -нафтол, растворенной в этаноле. С изменением концентрации растворимых компонентов положение частот чисто электронных переходов нафталина (32030 см^{-1}) и β -нафтола (30100 см^{-1}) остается постоянным. Неизменность положения частот объясняется тем, что флуктуации числа и типов молекул в первой координационной сфере рассматриваемой молекулы (нафталин или β -нафтол) не приводит к существенному изменению локальной диэлектрической постоянной и показателя преломления раствора.

Нелинейная зависимость интегральной интенсивности переходов от концентрации растворимых молекул определяется изменением характера межмолекулярной водородной связи между молекулами β -нафтола и этанола.

Библ. 4. Табл. 1.

УДК 539.47

Учет межэлектронной корреляции в групповых орбиталях. Биктимиров А. Я., Ляст И. Ц. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 243—246.

С целью учета основной части энергии корреляции предложено разбивать волновую функцию на групповые орбитали, вводя в них межэлектронные расстояния и привлекая метод локальной энергии. Получены выражения для гамильтониана групповой орбитали и геминиали в предположении слабо выраженной неортогональности.

Библ. 5.

УДК 539.193 : 543.42.

Расчет электронных спектров дизамещенных бензола с двумя электронодонорными заместителями. Луцкий А. Е., Ромоданов И. С., Найденова И. И., Гольберкова А. С. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 246—249.

Методом ЛКАО ССП МО в приближении Паризера — Парра — Попла с учетом всех однократно возбужденных конфигураций рассчитаны электронные спектры молекул состава σ -, m - и p - $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ с $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{NH}_2$ и $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OH}$ с $\text{X}=\text{H}, \text{OH}, \text{Cl}$. Для некоторых из этих молекул групповым анализом определены типы переходов и симметризованные волновые функции. Сопоставлены закономерности изменения рассчитанных E_m и f электронных переходов и экспериментальных полос поглощения в электронно-колебательных спектрах с изменением относительного положения заместителей, состава последних и др.

Библ. 10. Табл. 1.

УДК 535.07

Исследование внутримолекулярных взаимодействий в карбоксизамещенных фурановых соединениях методами УФ- и КР-спектроскопии. Ратовский Г. В., Распопина О. А., Белобородов В. Л., Фролов Ю. Л., Мансуров Ю. А., Скворцова Г. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 250—252.

В данной работе получены характеристики спектров УФ поглощения в области 190—400 нм и измерены частоты и интегральные интенсивности линий КР, соответствующих колебаниям основных структурных групп, для карбоксизамещенных фурановых соединений. При интерпретации электронных переходов использовались результаты квантомеханических расчетов по методу ППП. Рассматриваются свойства возбужденных состояний молекул ряда фураатов и фурилкакрилатов.

Табл. 3.

Переходы алифатических соединений с двумя $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{OR} \end{array}$ группами.

Копылова Т. Н., Морозова Ю. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 252—254.

В данной работе изучены $n \rightarrow \pi^*$ переходы для алифатических двухосновных кислот $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}(\text{CH}_2)_n-\text{C} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ ($n=1-8$) и эфиров этих кислот. Для этих соединений

так же как для альдегидов и кетонов, характерны две полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -типа в области 230—400 нм. Величина расщепления составляет 6000—7000 см^{-1} , положение этих полос не зависит от числа метиленовых групп. $n \rightarrow \pi^*$ -полосы этих соединений характеризуются довольно низкой интенсивностью (сила осциллятора $10^{-6}-10^{-7}$) по сравнению с альдегидами и кетонами. Изменение интенсивности полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}} \sim 280$ нм) следует за изменением интенсивности перехода $n \rightarrow \sigma^*$.

В присутствии соляной кислоты в растворе интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ -полосы поглощения возрастает.

Введение афирной группы приводит к появлению более четкой структуры полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} \sim 230$ нм.

Библ. 3. Табл. 3.

Электронная структура тиенилацетиленовых кетонов. Голованова Н. И., Фролов Ю. Л., Шергина Н. И., Нахманович А. С., Кнутова В. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 255—258.

Изучены ИК- и УФ-спектры тиенилацетиленовых кетонов строения $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}(\text{O})-\text{C}=\text{R}$. Измерены частоты и интегральные интенсивности полосы $\text{C}=\text{O}$, проведена оценка основности кетонов. Высказана гипотеза о возможности существования двух изомерных форм в молекулах, которые имеют циклы на концах цепи. Проведен расчет π -электронной плотности по методу ШПШ. На основании полученных данных сделан ряд предположений о характере взаимного влияния атомных групп в кетонах.

Библ. 3. Табл. 1. Илл. 2.

Спектроскопическое исследование гексаалкилдиэлементооксанов и-тианов производных элементов IV B группы. Шевченко С. Г., Бродская Э. И., Фролов Ю. Л., Мирсков Р. Г., Воронков М. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 258—261.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии изучались гексаалкилдиэлементооксаны $\text{R}_3\text{MOM}'\text{R}_3$ и соответствующие -тианы $\text{R}_3\text{MSM}'\text{R}_3$ — производные элементов IV B группы ($\text{M}, \text{M}' = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$; $\text{R}, \text{R}' = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$).

Из экспериментальных данных следует, что основное состояние вносит значительный вклад в энергию длинноволнового электронного перехода.

Библ. 7. Табл. 2. Илл. 1.

Расчет пиридина, пиразина и их комплексов с водой методом ШДП/2. Соколова И. В., Терпугова А. Ф. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 261—236.

Чтобы выяснить, как образование водородной связи влияет на электронные характеристики и спектры, проведен расчет пиридина, пиразина и их комплексов с водой методом полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ШДП/2) со спектроскопической параметризацией. Получено, что метод ШДП/2 дает правильное распределение электронной плотности, а также хорошо отражает спектральные изменения, происходящие при образовании водородной связи.

Библ. 11. Табл. 1.

УФ-, ИК-, ПМР-спектры и квантовохимический расчет комплексов тринитробензола и хлористого пикрила с алкоксидонами. Рыжова Г. Л., Минаев Б. Ф., Кравцова С. С., Куряева Т. Т. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 263—266.

Изучены УФ-, ИК-, ПМР-спектры комплексов симметричного тринитробензола и хлористого пикрила с алкоголятами состава 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3. Проведена интерпретация УФ-, ИК- и ПМР-спектров на основе расчета по методу Паризера — Парра — Попла (ППП).

Библ. 4. Табл. 3.

Полуэмпирический расчет спектров поглощения и испускания молекулы нитробензола. Минаев Б. Ф. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 266—270.

На основании расчета по методу ППДП КВ с учетом выбранных и спин-орбитальных возмущений дана интерпретация спектров поглощения и испускания нитробензола. Отмечено наличие двух $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в области 310 и 330 $m\mu$. Показано, что низшее триплетное состояние является состоянием $\pi\pi^*$ -типа со значительной локализацией на нитрогруппе. Проведенные расчеты по теории возмущений дают хорошее описание люминесцентных свойств молекулы нитробензола.

Библ. 16. Табл. 1.

Изучение продуктов взаимодействия диалкилхлораминнов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия методами ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопии. Рыжова Г. Л., Погалева А. М. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 270—273.

На основании изучения ИК-, ПМР- и УФ-спектров продуктов взаимодействия диалкилхлораминнов с нитрофенолами и нитрофенолятами натрия — молекулярных соединений нитробензолов с диалкиламинами — показано, что эти соединения образованы за счет водородной связи между водородом гидроксила нитрофенола и азотом диалкиламина.

Табл. 2.

Учет различий эффективного и среднего полей световой волны при изучении фазового перехода жидкость — пар по спектрам спонтанного комбинационного рассеяния. Сидоренко В. М., Либов В. С., Бахшиев Н. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 273—278.

Разработан метод учета различий эффективного и среднего полей световой волны с целью получения коэффициента Эйнштейна $D_p(\nu')$, определяющего спектроскопические свойства молекул в данной среде. Найденны спектры $D_p(\nu')$ для ряда полос спонтанного комбинационного рассеяния жидких CCl_4 , $CHCl_3$, C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$ и C_6H_5Cl . Показано, что спектр $D_p(\nu')$ в случае конденсированной среды может отличаться по всем характеристикам (положению, интенсивности и форме полос) от наблюдаемого спектра. Установлено, что изменение наблюдаемых спектроскопических характеристик спонтанного комбинационного рассеяния при фазовом переходе жидкость — пар может быть обусловлено в значительной степени различием эффективного и среднего полей световой волны в конденсированной среде.

Библ. 15. Табл. 1.

О влиянии координации молекул ацетонитрила к катиону на их инфракрасный спектр поглощения. Перельгин И. С., Климчук М. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 278—281.

Изучены изменения в параметрах (ν , $\Delta\nu_{1/2}$, ϵ и A) инфракрасных полос поглощения основных тонов всех восьми колебаний молекулы ацетонитрила в результате координации молекул жидкой фазы к катионам Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} .

Библ. 9. Табл. 1. Илл. 2.

Сравнительное изучение фазовых переходов оптическим и термодинамическим методами. Кирсанов Г. Я., Артамонов А. А., Сечкарев А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 281—283.

Проведено исследование плавления и кристаллизации ряда органических и неорганических соединений оптическим (спектроскопия комбинационного рассеяния) и термодинамическим (термографии) методами. Процессы плавления и кристаллизации не являются зеркальным отображением друг друга. Процессы перестройки структуры более четко разделены при кристаллизации. Изменения в межмолекулярных спектрах комбинационного рассеяния наблюдаются в широком интервале температур, и в отличие от термографических данных в них не проявляется скачкообразный характер плавления. Такое поведение спектров комбинационного рассеяния в области решеточных колебаний связано с их большей чувствительностью к явлениям предплавления.

Библ. 8. Илл. 2.

Спектроскопическое исследование ассоциации карбоновых и их перфторпроизводных в газовой фазе. Сечкарев А. В., Колесникова А. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 283—286.

Используя температурную зависимость интегральных интенсивностей ИК-полос поглощения группы $C=O$ мономерных и ассоциированных молекул, определили энергию водородной связи уксусной, пропионовой, и-масляной, трифторуксусной, перфторпропионовой и перфтомасляной кислот в газовой фазе.

Библ. 10. Табл. 1.

Исследование структуры карбонильной полосы карбоновых кислот по инфракрасным спектрам паров. Колесникова А. А., Сечкарев А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 268—288.

Экспериментально обнаружена структура полосы $C=O$ мономерных молекул в ИК-спектрах уксусной и пропионовой кислот в газовой фазе, представленная двумя компонентами. С повышением температуры происходит небольшое перераспределение интенсивностей компонентов дублета и увеличивается расстояние между максимумами. Замечено также, что полосы $C=O$ мономерных молекул с возрастанием молекулярного веса уменьшаются; при повышении же температуры ширина возрастает. Указанные экспериментальные факты объяснены проявлением влияния свободного вращения молекул на колебательный спектр. Для доказательства этой точки зрения произведен расчет величин расщеплений во вращательно-колебательной полосе по формуле Бьеррума. Расчетные и экспериментально найденные значения расщеплений хорошо согласуются.

Библ. 4. Илл. 1.

Исследование температурного поведения энергии активации бензола и ацетонитрила методом светорассеяния. Кузнецов Г. М., Николаенко П. Т., Сечкарев А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 289—292.

Методом светорассеяния определены τ (среднее время между броуновскими переориентациями), τ_0 (предэкспоненциальный множитель в формуле Френкеля) и U (потенциальный барьер броуновских переориентаций) бензола и ацетонитрила в интервале температур от точки плавления до критической точки. С повышением температуры до критической τ и τ_0 стремятся к одному пределу, а U стремится к нулю.

Библ. 15. Илл. 4.

Исследование поворотного движения молекул нормальных эфиров бензойной кислоты методом релеевского светорассеяния. Романова Л. М., Николаенко П. Т., Тимошенко С. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 292—296.

По уширению линии Релея найдено время ориентационной релаксации флуктуаций ориентации молекул девяти нормальных бензоатов. Полагая предэкспоненциальный множитель в формуле Френкеля для данных жидкостей одинаковым, найдены потенциальные барьеры переориентации молекул бензоатов. Эти значения потенциальных барьеров сопоставляются с температурой и теплотой кипения указанных жидкостей.

Библ. 8. Табл. 1. Илл. 2.

Применение метода ИК-спектроскопии для получения кинетики полимеризации дейтерированного метилметакрилата. Гундер О. А., Тицкая В. Д., Коба В. С. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 296-298.

Методом ИК-спектроскопии исследовалась кинетика блочной полимеризации дейтерометилметакрилата как в чистом виде, так и в присутствии 15% нафталина и октадейтероафталина. Выяснено, что замена атомов водорода дейтерием в метилметакрилате приводит к замедлению реакции полимеризации. Установлено, что нафталин в процессе полимеризации является передатчиком цепи и снижает скорость полимеризации.

Библ. 6. Илл. 2.

Расчет смещения частоты полносимметричного деформационного колебания аммиака при комплексообразовании. Гурьев К. И., Ковнер М. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 298-301.

Расчитано смещение частоты полносимметричного деформационного колебания аммиака при комплексообразовании. Возрастание частоты этого колебания может быть объяснено уменьшением населенности электронов при введении аммиака в комплекс на неподделенной паре азота аммиака. В расчете использовалась теорема Гельмана — Фейнмана. Волновые функции аммиака были взяты из работы Дуннана. Получено удовлетворительное согласие между рассчитанным и экспериментальным смещениями этой частоты.

Библ. 9.

Спектроскопическое изучение реакции и идентификация некоторых продуктов окисления тетрагидрофурурилового спирта. Степень Р. А., Карпушева А. И., Бараков Т. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 301-304.

ИК-спектры тетрагидрофурурилового спирта изменяются при окислении его молекулярным кислородом. Анализ изменения интенсивности различных характеристических полос кольца свидетельствует о том, что в ходе реакции происходит лишь частичное расщепление тетрагидрофурановых циклов спирта. Основными продуктами окисления являются γ -бутиролактон и тетрагидрофурилформат, которые обуславливают появление в спектрах оксидатов карбонильного поглощения.

Библ. 5. Илл. 2.

Изучение комплексообразования третичных фосфинов с дициклопентадиенилтитанхлоридом методом ЭПР. Сараев В. В., Шмидт Ф. К., Ларин Г. М., Липович В. Г. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 304-306.

Представлены результаты исследований комплексообразования третичных фосфинов трехвалентным титаном методом ЭПР. Выявлено, что стерические факторы являются определяющими при образовании комплексов фосфорорганических лигандов с производными титаноцена.

Библ. 4. Табл. 1. Илл. 1.

Исследование термической дегидратации гидрооксидов никеля и кобальта методом ИК-спектроскопии. Шамина И. С., Болотина Н. Э., Раховская С. М., Кучкаева И. К., Четовская Л. А., Голец А. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 306-309.

Проведено исследование спектров при гидратации. Показано различие в характере процесса термической дегидратации указанных гидрооксидов, связанное с природой катионов металла. Оказалось, что гидрооксиды никеля и кобальта имеют сходные спектры, но при гидратации существенно отличаются друг от друга.

Межмолекулярные взаимодействия и безызлучательные переходы. Фофонова Р. М. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 309—311.

По изменению контуров полос поглощения и флуоресценции исследованы межмолекулярные взаимодействия аминокислот (АБК) с нитробензойными кислотами (НБК), приводящие к разгоранию флуоресценции при малой концентрации реагентов и к тушению флуоресценции при увеличении этой концентрации.

Показано, что тушение или разгорание флуоресценции при межмолекулярном взаимодействии связано соответственно с увеличением или уменьшением вероятности безызлучательных переходов из синглетного возбужденного состояния в нормальное. Библ. 7. Табл. 1.

Изучение ИК-спектров 3,5-дихлор- и 3,5-дибромфенолов и их комплексов с ароматическими аминами. Волков В. Е., Финогенова И. С., Капулина Н. П., Рубайло А. И. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 311—315.

Исследованы ИК-спектры 3,5-дихлор- и 3,5-дибромфенолов и их комплексов с ароматическими аминами в твердом состоянии и в растворах. Молекулы самих фенолов связаны достаточно прочной межмолекулярной водородной связью в твердом состоянии. Полученные комплексы названных фенолов с анилином, *n*-хлоранилином, *n*-толуидином и 3,4,5-трихлоранилином имеют состав 1 : 1 в твердом состоянии. Взаимодействие между компонентами осуществляется $\text{H}\cdots\text{N}$ -связью типа $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$.

Обсуждаются особенности ИК-спектров комплексов в твердом состоянии и растворах в области 2200—3700 cm^{-1} .

Библ. 9. Табл. 1. Илл. 1.

Спектроскопическое изучение комплексобразования в системах хинолин — спирты в CCl_4 . Некошнова Н. С. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 315—317.

Рассмотрены параметры некоторых полос поглощения в ИК-спектрах хинолина в комплексе с метиловым и этиловым спиртами, а также с йодом. По спектральным данным вычислена энергия связи в системе хинолин — метиловый спирт в тройной смеси с CCl_4 , которая составляет 5 ккал/моль.

Библ. 2. Илл. 2.

О структуре полос NH_2 -группы в комплексах на основе дейтерированных аминов и галондифенолов. Волков В. Е., Кириллова В. П. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 318—321.

Исследовано влияние комплексобразования на полосы колебательных спектров аминов и фенолов. Получены новые данные по ИК-спектрам комплексов в области колебаний аминогруппы. Наиболее чувствительны полосы NH_2 - и OH -группы.

Библ. 10. Табл. 1. Илл. 1.

Спектроскопические исследования комплексов ароматических аминов с пентафторфенолом. Волков В. Е., Клусс О. К., Ярошевская Е. В., Стафейчук Л. В. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 321—324.

Исследовались ИК-спектры кристаллических соединений состава 1 : 1 анилина и его замещенных с пентафторфенолом.

Отсутствие в обычной области (3500—3260 cm^{-1}) полос валентных колебаний NH_2 -группы в случае соединений пентафторфенола с *n*-толуидином, анилином и *n*-хлоранилином обусловлено образованием солей со структурой NH_3^+ . С *n*-бром-*n*-иод- и 3,4,5-трихлоранилином перехода протона не наблюдается, а образуются водородносвязанные комплексы.

Обсуждаются изменения в спектрах внутримолекулярных колебаний, происходящие при образовании структуры NH_3^+ .

Библ. 12. Илл. 1.

Разделение относительного и вращательного движений молекулы. Ильяных А. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 324—327.

Решена проблема разделения вращательного движения системы и ее относительного движения, связанного с перемещением тел системы относительно друг друга. Библи. 2.

УДК 535.39+539.07

Учет изменения рассеивающей способности молекул в спектрах комбинационного рассеяния двухкомпонентных растворов. Сидоров Н. К., Стальмахова Л. С. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 328—330.

С помощью спектров комбинационного рассеяния света изучено влияние растворения на рассеивающую способность молекул. Показано, что при переходе от чистой жидкости к раствору произвольной концентрации увеличивается рассеивающая способность молекул одного компонента при одновременном увеличении другого. Учет внутреннего поля дает возможность хорошо объяснить эти закономерности.

Библи. 9

УДК 543.422.6 : 547.315.2 : 541.6

Ультрафиолетовые спектры поглощения цисоидных диенов. Москвин А. Ф., Кусаков М. М. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 331—333.

На основе метода МОХ с учетом интегралов перекрытия и рассмотрения тонкой колебательной структуры полос поглощения вторая полоса в ультрафиолетовом спектре поглощения цисоидных диенов отнесена к переходу с нижней занятой на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь. Рассчитаны энергии и силы диполь одноэлектронных переходов в *s-cis*- и *s-trans*-бутадиене, циклопентадиене, циклогексадиене, фульвене и 6-винилфульвене. Для соединений циклопентадиен, 6,6-диметилфульвен и 6-винилфульвен экспериментально наблюдается bathochromный сдвиг максимумов поглощения двух первых переходов с одновременным уменьшением интенсивности первого перехода и увеличением интенсивности второго перехода.

Диаграмма уровней и результаты расчета энергии и силы диполь одноэлектронных переходов передают смещение полос поглощения и изменение интенсивности в указанном ряду соединений.

Библи. 6. Табл. 1. Илл. 3.

Передача электронных эффектов в дифенильных системах с гетероатомами и гетероциклами между кольцами. Андрианов В. Ф., Каминский А. Я., Гитис С. С., Иванов А. В., Голикова А. В., Рудая Л. И., Квитко И. Я., Голубчик В. Ш. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 334—338.

С помощью определения частоты валентных колебаний и основности аминогрупп (найденной спектроскометрически) изучена электронная проводимость ряда гетеромостиков и гетероциклов между двумя ароматическими ядрами.

Для системы бифенила показано существование прямого полярного сопряжения между аминогруппой и электроноакцепторным заместителем в другом кольце. Подобное сопряжение отсутствует в системах с гетеромостиками.

По ИК-данным электронная проводимость уменьшается в рядах бифенил $> -O- > -S- > -SO_2- > -CO-$ и оксазол (5— NH_2) $>$ имидазол $>$ оксазол (6— NH_2) $>$ триазол. По константам ионизации порядок проводимости в первом ряду сохраняется; а в ряду гетероциклических систем триазольная обладает почти в 3 раза лучшей проводимостью, чем протонированная имидазольная. Указанные закономерности объясняются. Обсуждается возможность определения передачи влияния через указанные гетеромостики с помощью сдвигов полос в электронных спектрах.

Библи. 10. Табл. 2.

УДК 535.36+535.42

Применение методов ИКС и ПМР к изучению процессов окисления — восстановления гидроксидов никеля и кобальта. Шамкина И. С., Кучкаева И. К., Битюцкий П. Н., Четовская Л. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 338—341.

Обнаружено, что в одинаковых условиях восстановления никелатов степень их приближения к структуре исходного $Ni(OH)_2$ различна. В то же время никелаты с одновалентными катионами полностью восстанавливаются в течение получасового кипячения в этаноле, восстановление никелатов Са и Ва затруднено.

Библи. 18. Илл. 3.

Характеристика упорядоченности молекул органических веществ в твердых пленках. Огородник К. З. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 341—346.

Исследуется форма и ширина ИК-полос поглощения тонких слоев бензантрацена, приготовленных напылением в вакууме. Подбором режимов напыления получены слои с разной степенью упорядоченности молекул. Отношение полуширин разных полос остается постоянным при увеличении неоднородности образца, а сами полосы уширяются, меняя форму от асимметричной лорентцевой к гауссовой. Предложены процедура симметризации полос и параметр упорядоченности молекул.

Библ. 4. Илл. 3.

УДК 535.39+535.37

Исследование сильных водородных связей в Н-комплексах карбоновых кислот с основаниями методом ИК-спектроскопии. Машковский А. А., Глазунов В. П., Одионов С. Е. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 346—350.

Изучено смещение и уширение полос в ИК-спектрах карбоновых кислот, смешанных с различными основаниями. Делается вывод о характере водородных связей. Исследованы причины появления *A*-, *B*-, *C*-, *D*-полос при образовании сильной водородной связи. В случае карбоновых кислот для вычисления изменения энтальпии хорошо применима предложенная ранее формула.

Библ. 14, Табл. 1. Илл. 2.

УДК 535.36+539.47

Теоретическое исследование колебательных спектров галоидбензолов. Коростелев Ю. С., Свердлов Л. М. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 351—354.

Произведен расчет частот и форм колебаний атомов ряда галоидбензолов. В случае неискаженного кольца эта молекула принадлежит к группе симметрии C_{2v} и имеет колебания следующих типов симметрии: $11A_1 + 10B_1 + 5A_2 + 4B_2$. Ангармоничность учитывалась методом спектроскопических масс. Для уточнения силовых постоянных вычислялись производные от частот по силовым постоянным.

Библ. 12. Илл. 1.

УДК 547.567+547.551.

УФ-, ИК- и ПМР-спектры комплексов *n*-бензохинона и его тетрагалоидпроизводных с галоданилинами. Рыжова Г. Л., Матасова С. А. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. Новосибирск, «Наука», 1975, с. 355—358.

Изучено взаимодействие *n*-бензохинона, фторанила, хлоранила и броманила с изомерными хлоранилинами, броманилинами и иоданилинами. С помощью электронных спектров установлено образование комплекса по появлению новых полос поглощения в длинноволновой области спектра. В полосах поглощения комплексов определены константы устойчивости и константы скорости комплексообразования.

Данные по ИК- и ПМР-спектрам комплексов говорят в пользу донорно-акцепторного взаимодействия хинонов с аминами, где донорами являются амины, а акцепторами хиноны. Предполагается, что взаимодействие осуществляется за счет неподеленной электронной пары азота аминогруппы и углерода карбонильной группы хинонов.

Библ. 3. Табл. 2.

СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ
В ГЕОФИЗИКЕ И ХИМИИ

Ответственные редакторы
Яков Давыдович Райхбаум,
Алексей Владимирович Сечкарев

Редактор *Е. С. Иванова*
Художественный редактор *Т. Ф. Каминина*
Художник *Н. А. Пискуп*
Технический редактор *А. В. Семцова*
Корректоры *В. В. Борисова, Н. Г. Примогенова*

Сдано в набор 30 сентября 1974 г. Подписано в печать 21 апреля 1975 г. МП 01532.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. 24,25 печ. л., 26,5 уч.-изд. л. Тираж
2200 экз. Заказ № 210. Цена 2 р. 06 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.



1212