

УДК 535.338.42

О ПРИМЕНЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. Грибов и Е. М. Попов

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	531
2. Элементы теории колебаний многоатомных молекул . . . . .	536
3. Характеристические колебания многоатомных молекул . . . . .	538
4. Силовые постоянные многоатомных молекул и их определение . . . . .	546
5. Приложения . . . . .	556

1. Введение

Одной из основных задач современной науки является изучение строения и свойств многоатомных молекул. За последние два десятилетия наряду с традиционными химическими методами все большее, а во многих случаях и решающее значение приобретают различные физические методы исследования, в частности методы, основанные на изучении энергетических уровней многоатомных молекул. К последним относятся как методы электронной, колебательной и вращательной спектроскопии, так и радиоспектроскопические методы. Громадное значение этих методов заключается прежде всего в возможности изучения строения и свойств молекул и молекулярных ассоциатов в любом агрегатном состоянии без разрушения молекул, как это обычно имеет место при использовании химических методов. Наиболее широкое распространение сейчас получили методы электронной и в особенности колебательной спектроскопии. Причина этого заключается как в том, что они исторически появились раньше, чем радиоспектроскопические методы, так и в большой разработанности и универсальности электронной и колебательной спектроскопии и обширном круге решаемых этими методами разнообразных вопросов. Определяющее значение оказалось также и быстрое развитие экспериментальной техники и появление автоматических спектрофотометров.

Колебательные спектры, в отличие от электронных спектров поглощения и спектров люминесценции, в подавляющем большинстве случаев состоят из большого числа дискретных линий и полос, появление которых связано с наличием в молекуле тех или иных атомных групп и их взаимодействием, и, таким образом, колебательные спектры по самой своей природе несут большую информацию о деталях строения сложной системы.

Однако метод колебательной спектроскопии является косвенным. Одно лишь экспериментальное измерение параметров спектра (число полос, их положение на шкале частот, интенсивности и т. д.) бесполезно, если не установлена связь между наблюдаемыми величинами и строением многоатомной молекулы, т. е. не разработана соответствующая теория. Необходимость разработки специальной теории колебательных спектров возникла в 30—40-х годах в связи с накоплением экспериментального материала по спектрам инфракрасного (ИКС) поглощения и

комбинационного рассеяния (СКР) сложных молекул и появившимся в связи с этим требованием расшифровки спектров. К этому времени была уже в общих чертах решена задача о колебательных уровнях энергии (нормальных колебаниях) многоатомных молекул; проблема заключалась прежде всего в построении теории, позволяющей объяснить общие закономерности, присущие колебательным спектрам гомологических рядов, связать колебательные спектры с внутренним строением молекул и производить необходимые численные расчеты. Такая теория могла быть только полуэмпирической, так как прямые квантовомеханические методы были в этом случае совершенно бессильны.

Решающий шаг в этом направлении был сделан Ельяшевичем<sup>1-6</sup>, предложившим общий метод составления уравнений колебаний многоатомных молекул в специальной системе координат, названной им естественной. Независимо от него аналогичный метод был разработан Вильсоном<sup>7-10</sup>. Введение естественных координат дало возможность применить в теории колебательных спектров систему взглядов, выработанных структурной химией многоатомных молекул, что, в свою очередь, позволило провести важнейшую классификацию всех нормальных колебаний по признаку колебаний валентных связей (валентные колебания), валентных углов (деформационные колебания) и колебаний структурных групп. Это способствовало объяснению характеристических колебаний в спектрах гомологических рядов. Теорию характеристических колебаний впоследствии развил Маянц<sup>11</sup> на основе классификации колебаний по признаку характеристичности частоты, формы, а также частоты и формы.

При использовании естественных координат коэффициенты в выражении для потенциальной энергии (силовые постоянные) в большом числе молекул оказались тесно связанными со свойствами соответствующих структурных элементов, причем конкретные расчеты показали, что силовые постоянные структурных элементов в определенных пределах сохраняют свою численную величину в ряду молекул, содержащих данные структурные элементы. Это свойство силовых постоянных, тесно связанное с относительной неизменностью отдельных «кирпичиков» молекулы, предопределило создание набора силовых постоянных, необходимого для численных расчетов частот колебаний громадного числа молекул.

Создание подобного набора началось после разработки эффективных методов вычисления собственных чисел и векторов уравнений колебаний молекул, учитывающих специфику этих уравнений (метод диагонализации Ельяшевича и Степанова<sup>12</sup>, усовершенствованный метод итераций Маянца<sup>13</sup>), определения Степановым и Ельяшевичем<sup>14</sup> силовых постоянных ряда основных соединений. На основе развитой этими авторами теории группами Ковиера, Свердлова, а также Ковалевым, Богомоловым, Перегудовым, Поповым и рядом других были выполнены расчеты частот и форм колебаний и дана интерпретация большого числа спектров молекул (в основном органических) и определены силовые постоянные важнейших связей и групп. Тем самым были созданы необходимые предпосылки для широкого использования расчетных методов и решения разнообразных прикладных задач.

Наряду с развитием теории частот колебаний молекул проводилась разработка и теории интенсивностей в ИКС и СКР. Используя аддитивную схему представления дипольного момента и тензора поляризуемости молекулы в виде соответственно векторной и тензорной сумм дипольных моментов и тензоров поляризуемости отдельных связей, Волькенштейн сформулировал<sup>15, 16</sup> и впоследствии вместе с Ельяшевичем усовершенствовал<sup>17, 18</sup> полуэмпирическую теорию интенсивностей в ИКС и СКР.

Однако отсутствие в то время экспериментального материала по измерению интенсивностей в спектрах и громоздкая схема расчета явились причиной того, что теория интенсивностей остановилась в своем развитии на длительный период.

Таким образом, к началу 60-х годов был достигнут значительный прогресс в области теории колебательных спектров (в особенности теории частот и форм колебаний), в результате чего, как уже указывалось, появилась реальная возможность широкого применения расчетных методов в практике спектрохимических исследований. Было показано также на множестве примеров, что в подавляющем большинстве случаев достаточно обоснованные и надежные выводы из спектральных данных о строении молекулы и ее свойствах могут быть сделаны только на базе теоретического исследования.

Однако эта возможность не могла быть полностью реализована до тех пор, пока вся расчетная часть не была сведена фактически к представлению исходных данных для электронно-вычислительных машин (ЭВМ). Эта важнейшая задача, в свою очередь, требовала приведения всего математического аппарата теории к виду, удобному для использования ЭВМ, и разработки системы алгорифмов. На ЭВМ в первую очередь было возложено вычисление собственных чисел и векторов уравнений колебаний и ряд других операций (нормировка, вычисление смещений атомов и др.)<sup>19</sup>. Это связано с тем, что методы решения уравнений формируются уже в виде алгорифмов и задача сводится к их кодировке.

Значительно более сложным оказался выбор алгорифма составления уравнений, что и является специфической задачей теории колебаний молекул. Показательно, что программы такого рода появились лишь в самое последнее время<sup>20</sup>. Решение этой задачи потребовало не только изменения математического аппарата, но и отказа от большинства приемов, применявшихся при ручном счете. Например, оказалось невыгодным использование стандартных формул для вычисления кинематических коэффициентов.

Приведение математического аппарата теории к единому виду и его упрощение непременно должно было коснуться одного из важных разделов теории — учета симметрии молекулы и вычисления коэффициентов симметрии в координатах симметрии. Если все остальные разделы теории колебаний молекул могут быть легко сформулированы на языке векторной и матричной алгебры и требуют для своего понимания довольно ограниченных сведений из этих разделов математики, то вычисление коэффициентов симметрии базировалось на использовании мало знакомого подавляющему большинству спектроскопистов-химиков аппарата теории групп. Несмотря на наличие таблиц коэффициентов симметрии, это обстоятельство создавало серьезные трудности при расчете конкретных молекул. Закономерной поэтому явились попытка Маянца<sup>21</sup> решить этот вопрос без применения теории групп, однако предложенный им метод также оказался громоздким и распространения не получил. Простое решение этого вопроса, а также наглядные правила отбора по симметрии в ИКС удалось получить лишь в самое последнее время на основе введения понятия направляющих векторов симметрии и исследования их свойств<sup>22</sup>.

Важнейшей и, к сожалению, не решенной до настоящего времени проблемой является проблема уменьшения произвола в выборе силовых постоянных многоатомных молекул. Существующие модификации силовых функций не привели к кардинальному решению и не могут быть признаны удовлетворительными. Так как прямое применение методов квантовой механики к решению этой задачи по-прежнему невозможно,

то теория колебаний молекул должна, по-видимому, развиваться по пути построения теории, которая также будет требовать использования эмпирических параметров, но введение которых будет уже базироваться на выводах квантовой химии. Обычные силовые постоянные должны в этом случае быть функциями подобных параметров.

В последние годы подверглась дальнейшему развитию и теория интенсивностей в ИКС. Как уже упоминалось выше, после работ Волькенштейна и Ельяшевича, заложивших основы теории, в дальнейшем в течение ряда лет наблюдался определенный застой. В зарубежной литературе в этот период было опубликовано большое число работ (см. библиографию в обзоре<sup>23</sup>) по измерению абсолютных интенсивностей полос поглощения в ИКС с помощью методов, разработанных Кэмблом и Бурженом<sup>24, 25</sup>, Вильсоном и Уэллсом<sup>26</sup> и другими<sup>27</sup>. На этой основе были предприняты расчеты дипольных моментов связей многих молекул. Неудача этих расчетов (несовпадение дипольных моментов молекул, определяемых другими методами, с вычисленными из ИКС) породила скептическое отношение к самой теории. Выполненные Свердловым начиная с 1959 г. расчеты<sup>28–32</sup> электрооптических параметров ряда простых молекул по схеме Волькенштейна и Ельяшевича ненамного улучшили положение, так как найденные им параметры получались в виде столь громоздких комбинаций, что совершенно терялся их физический смысл и становилось невозможным их дальнейшее использование.

Таким образом, перед теорией интенсивностей стояли следующие задачи: распространение теории на любые молекулы (аддитивные и неаддитивные), создание удобной расчетной схемы, разработка некоторых важнейших общих вопросов (теория характеристических интенсивностей, зависимость интенсивностей от числа одинаковых групп в молекуле), поставленных еще в работах Волькенштейна, определение численных значений электрооптических параметров для ряда простейших групп и доказательство сохранения величины этих параметров в ряду молекул, содержащих данные группы. Последнее определяло возможность создания набора электрооптических параметров связей и групп, подобного набору силовых постоянных, и, следовательно, возможность использования теории для проведения численных расчетов интенсивностей полос поглощения в ИКС. Решению всех этих вопросов посвящен ряд работ авторов этой статьи<sup>33–43</sup>. В результате впервые удалось рассчитать интенсивности полос поглощения в спектрах сложных молекул<sup>42, 43</sup>. В последних работах методы теории интенсивностей в ИКС применяются уже для исследования строения и свойств ряда соединений<sup>44–46</sup>. Таким образом, сейчас уже можно утверждать, что развитая теория может служить основой соответствующих спектрохимических исследований.

Активизировалась также и работа по теоретическому изучению электрооптических параметров для спектров СКР с помощью модернизированной расчетной схемы Волькенштейна<sup>47–51</sup>, хотя при существующем положении (введение уточненного по сравнению с ИКС числа эмпирических параметров) трудно ожидать большого продвижения в этом направлении.

По характеру решаемых задач методы анализа молекул по их колебательным спектрам ориентировано могут быть разделены на две группы.

К первой группе относятся методы, использующие лишь непосредственно измеряемые величины (число полос поглощения или линий в СКР, их положение на шкале частот, интенсивности). Эти данные позволяют определять симметрию молекул и свободных радикалов, вычислять термодинамические функции, проводить качественный и количественный молекулярный анализ и анализ смесей.

Ко второй группе относятся методы структурно-группового анализа, выделение замкнутых по строению атомных групп в молекуле, исследование влияния окружения группы и замещений, внутри- и межмолекулярных взаимодействий и изучение поворотных изомеров. При таких исследованиях наряду с измеренными величинами спектра необходимо располагать дополнительной информацией об относительных амплитудах колебаний частей молекулы в данном нормальном колебании (форма колебаний), а также о тех факторах (геометрия молекулы, характеристики межатомных сил и взаимодействий групп, дипольные моменты связей и др.), которые определяют положение полос или линий в спектре, их интенсивности и поляризации (деполяризации). Совокупность сведений такого рода принято называть интерпретацией полосы (линии). Достаточно надежная и полная интерпретация полосы может быть получена только на основе соответствующего теоретического исследования и модельных расчетов.

В исследованиях первого типа также сплошь и рядом необходимо тесное сочетание теоретических и экспериментальных методов. Например, при вычислении термодинамических функций многоатомных молекул (свободная энергия, энтропия, теплоемкость) расчетные методы позволяют находить все частоты колебаний, что далеко не всегда может быть сделано чисто экспериментальным путем, а также выделить в совокупности наблюдаемых полос или линий те, которые относятся к основным частотам.

В настоящее время, когда в химии постоянно приходится пользоваться результатами спектральных исследований, химикам совершенно необходимо не только представлять себе, хотя бы в общих чертах, принципиальные возможности и особенности метода, но и знать о тех «подводных камнях», которые этому методу свойственны. В противном случае невозможно критическое отношение к публикуемым материалам, что чревато очень серьезными последствиями. К сожалению, приходится констатировать, что хотя метод колебательной спектроскопии давно и плодотворно применяется в химических исследованиях, весьма большое число химиков, даже иногда довольно широко пользующихся ИК спектрами и СКР многоатомных молекул, имеют недостаточно ясное представление о важнейших аспектах и понятиях метода. По-видимому, такое положение создалось в результате того, что имеющиеся публикации по вопросам колебательной спектроскопии довольно резко делятся на теоретические, рассчитанные на специалистов в этой области, и, если можно так выражаться, экспериментальные, т. е. построенные в основном на разного рода эмпирических исследованиях отдельных классов соединений. Последние часто содержат очень ценный материал, но при чтении их создается слишком упрощенное, а нередко и неверное представление о методологии колебательной спектроскопии.

Разумеется, в рамках одной статьи нет возможности хотя бы кратко изложить существа многих важных и интересных вопросов колебательной спектроскопии. Поэтому мы ограничимся лишь двумя важнейшими: влиянием кинематики на положение частот в спектре и следствиях этого явления и — второе — проблеме определения силовых постоянных. Именно с этими двумя вопросами постоянно и в наибольшей степени приходится сталкиваться в спектрохимической практике, и без их ясного понимания вообще невозможны сколько-нибудь серьезные спектральные исследования строения и свойств многоатомных молекул.

Наибольшее число ошибок, допускаемых в спектрохимических работах, связано, в частности, как раз с пренебрежением кинематическими факторами.

## 2. Элементы теории колебаний многоатомных молекул

Появление дискретного колебательного спектра многоатомной молекулы — результат существования в молекуле определенных уровней энергии. При рассмотрении задачи об уровнях энергии многоатомной молекулы принципиальным является возможность в достаточно хорошем приближении рассматривать раздельно разные виды движений частиц молекулы: движение электронов, колебания ядер, вращательное движение молекулы как целого и, наконец, поступательное движение молекулы.

Нас будет интересовать чисто колебательное движение, т. е. движение атомов в силовом поле, которое определяется данным электронным состоянием молекулы. Уравнения движения составляются обычно в системе естественных колебательных координат  $q_i$  (изменения равновесных длин связей, величин валентных углов и т. д.), число которых равно числу колебательных степеней свободы системы из  $N$  частиц, т. е.  $3N - 6$  ( $3N - 5$  для линейных молекул)\*.

Координаты  $q_i$ , характеризующие отклонение конфигурации молекулы от равновесной и для равновесного состояния обращающиеся в нуль, описывают состояние отдельных частей молекулы. Для малых колебаний (порядка сотых ангстрема) они линейно связаны с декартовыми координатами смещений атомов из положений равновесия, поэтому кинетическая энергия колеблющихся атомов записывается в обобщенных импульсах  $p_i$ , соответствующих координатам  $q_i$  в виде квадратичной формы  $T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \tau_{ij} p_i p_j$  с коэффициентами  $\tau_{ij}$ , которые могут быть вычислены, если известна равновесная геометрическая конфигурация системы. Потенциальная энергия, имеющая смысл разности энергий смещенной и равновесной конфигураций, в хорошем приближении зависит только от относительных координат ядер и описывается функцией  $V(q)$ . Разлагая  $V(q)$  в ряд по степеням  $q_i$  вблизи от положения равновесия можно представить потенциальную энергию любого смещенного состояния с помощью совокупности производных от  $V(q)$  по  $q_i$  разного порядка и совокупности значений  $q_i$ . Производные эти постоянны для любых малых деформаций молекулы и определяются свойствами данного электронного состояния. Предполагается (в удовлетворительном для малых колебаний так называемом гармоническом приближении), что смещения атомов из положений равновесия при колебаниях симметричны, и возникающие при этом возвращающие силы линейно зависят от величины смещения. Тогда (при учете условий устойчивого равновесия)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j$$

Коэффициенты  $K_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$  (силовые постоянные) находят сейчас лишь на основании измерений колебательных частот молекулы. Это обстоятельство, в силу которого теория колебаний является полуэмпирической, составляет ее главную слабость, ограничивая расчетные возможности теории в основном

\* Строго говоря, в качестве координат используются проекции этих изменений на равновесные орты молекулы (направляющие вектора связей, валентных углов и т. д.), движущиеся поступательно и вращающиеся вместе с молекулой.

областью органических молекул. Для решения уравнения колебаний необходимо перейти к новым координатам, которые получили название нормальных. При использовании нормальных координат выражения для кинетической и потенциальной энергий принимают вид  $T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_i P_i^2$  и  $V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2$ , т. е. не содержат членов  $P_i P_j, Q_i Q_j (i \neq j)$ . Это может быть выполнено с помощью следующей замены переменных (координат)

$$\begin{aligned} q_1 &= l_{11}Q_1 + l_{12}Q_2 + \dots + l_{1n}Q_n \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ q_n &= l_{n1}Q_1 + l_{n2}Q_2 + \dots + l_{nn}Q_n (n = 3N - 6). \end{aligned}$$

Коэффициенты  $\lambda_i$  и элементы  $l_{ij}$  находят из решения системы  $3N - 6$  алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} (d_{11} - \lambda)q_1 + d_{12}q_2 + \dots + d_{1n}q_n = 0 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ d_{n1}q_1 + d_{n2}q_2 + \dots + (d_{nn} - \lambda)q_n = 0 \end{cases} \quad (1)$$

где  $d_{ij} = \sum_m \tau_{im} K_{mj}$ .

Эта система уравнений допускает ненулевое решение для  $q_i$  только при определенных значениях множителя  $\lambda$ , которые вычисляются из условия разрешимости системы, позволяющего составить уравнение степени  $3N - 6$  относительно  $\lambda$  (вековое уравнение). Для каждого корня  $\lambda_i$  с индексом  $i$  этого уравнения из системы (1) находят свою совокупность неизвестных  $q_1 \dots q_n$ , значение которых и задают элементы  $l_{ki} (k = 1, \dots, n)$  в формулах преобразования координат.

После перехода к нормальным координатам уравнение колебаний разбьется на  $3N - 6$  уравнений первого порядка, каждое из которых описывает линейный гармонический осциллятор и может быть легко решено. Частоты колебаний этих осцилляторов (нормальных колебаний) будут равны  $v_i = \sqrt{\lambda_i}$ . Для характеристики колебаний отдельных частей молекулы необходимо снова перейти от координат  $Q_i$  к естественным. При этом в каждом нормальном колебании будет отлична от нуля только одна координата  $Q_i$ . Тогда, например, для первой координаты согласно формулам преобразования координат имеем

$$q_1 = l_{11}Q_1, q_2 = l_{21}Q_1, \dots, q_n = l_{n1}Q_1. \quad (2)$$

Следовательно, относительные амплитуды изменений всех естественных координат при колебаниях будут задаваться числами  $l_{ki}$ , а относительные фазы определяться знаками  $l_{ki}$ . Поэтому совокупность элементов  $l_{ki}$  называется формой данного нормального колебания. Видно также, что изменения всех  $q_i$  будут происходить в нормальном колебании с частотой  $v_i$  и все  $q_i$  одновременно проходят через нуль.

Несмотря на ограниченность (гармоническое приближение), понятие нормальных колебаний является главным в теории колебаний многоатомных молекул и лежит в основе решения самых разнообразных вопросов.

### 3. Характеристические колебания многоатомных молекул

Исследование свойств нормальных колебаний позволяет получить общие выводы о поведении наблюдаемых в спектрах частот колебаний при переносе той или иной атомной группы из одной молекулы в другую. Этот вопрос является важнейшим для прикладной спектроскопии, так как подавляющее большинство современных спектрохимических исследований как раз и имеют своей целью изучение влияния на некоторую группу атомов ее ближайшего, а в ряде случаев и более удаленного окружения. При этом обычно измеряют сдвиги частот колебаний данной группы при изменениях окружения. Величина этих сдвигов и наблюдаемые закономерности в ряду соединений заключают в себе информацию о строении и свойствах самой группы и изменениях в строении молекулы. При этом, очевидно, возникает важнейший вопрос — является ли сдвиг или изменение интенсивности полос поглощения, характерных для данной группы, достаточным признаком нарушения ее строения или нет? Известно, что, например, в электронных спектрах поглощения многоатомных молекул дело обстоит именно так. Это обстоятельство, а также недостаточное знакомство части экспериментаторов с общей теорией колебаний многоатомных молекул приводит к тому, что в целом ряде работ авторы любое изменение в положении или интенсивности колебательных полос поглощения в ИКС или линий в СКР, относящихся к данной группе, склонны толковать как признак нарушения строения самой группы. При этом забывают давно известные, простые экспериментальные факты, прямо указывающие на то, что значительные сдвиги частот могут не иметь ничего общего с нарушением электронной структуры молекулы. Например, весьма стабильная в различных соединениях частота колебаний связи

$\equiv \text{C}$  меняется в молекуле ацетилена от значения  $1974 \text{ см}^{-1}$  до  $1851 \text{ см}^{-1}$  в монодайтероацетилене и  $1765 \text{ см}^{-1}$  в дидайтероацетилене, т. е. в общей сложности более чем на  $200 \text{ см}^{-1}$ , хотя в очень хорошем приближении можно считать, что никаких изменений в свойствах основного электронного состояния молекулы при замене Н на D не происходит.

Совершенно ясно, что без четкого понимания и детального исследования всех причин, приводящих к изменению аналитических полос в спектре, не может быть и речи о более или менее достоверном суждении об изменениях в молекуле.

Здесь мы вплотную сталкиваемся с важнейшим понятием характеристических колебаний.

Существование характеристических колебаний во многом определило широкое распространение колебательной спектроскопии в практике спектрохимических работ. Вместе с тем ни в одном вопросе не допускается так много ошибок, как при истолковании характеристических колебаний\*. Для пояснения сути дела обратимся к простому рассмотрению.

Представим себе некоторую группу атомов. Пусть эта группа входит в состав молекулы. Поскольку каждое колебание молекулы характеризуется частотой и формой, то естественно классифицировать колебания по признаку их частоты и формы<sup>52</sup>. При измерении частот колебаний форма их непосредственно не регистрируется, но она является определяющей при исследовании интенсивностей колебаний. Могут существовать колебания, стабильные по частоте, но не по форме, и поэтому полосы поглощения в ИКС и линии в СКР сохраняют свое положение в спектре, но с изменяющейся интенсивностью.

\* Как ни парадоксально, но известную отрицательную роль при этом сыграли различного рода таблицы характеристических колебаний, которые во многих случаях воспринимаются чересчур буквально.

Назовем колебание характеристическим по частоте для данной группы, если одно из нормальных колебаний молекулы совпадает по частоте с одним из нормальных колебаний данной группы как свободной молекулы. Если одно из нормальных колебаний молекулы совпадает с нормальным колебанием данной группы по форме, т. е. колебание будет таково, что в нем изменяется только конфигурация выделенной группы, то такое колебание будем называть характеристическим по форме для данной группы. Если выполняются оба условия, то колебание будем называть характеристическим по частоте и форме или вполне характеристическим. Такое разделение имеет смысл потому, что (хотя, строго говоря, не может быть колебаний, характеристических по частоте, но нехарактеристических по форме, и наоборот) степень нехарактеристичности разного рода в очень большом числе случаев бывает различной. Указанная классификация является до некоторой степени условной и приближенной, но тем не менее она оказывается весьма удобной на практике.

Может случиться, что отмеченные выше свойства нормальных колебаний сохраняются в ряду молекул, содержащих данную группу. В этом случае принято говорить об устойчивой характеристичности по частоте, форме и частоте и форме для данной группы. Свойство устойчивости характеристичности по частоте и по частоте и форме проявляется в появлении полос поглощения или линий в СКР в одной и той же области для ряда молекул, содержащих данную группу. В свою очередь, это делает возможным проведение качественного анализа неизвестных веществ и смесей по их ИКС и СКР и их структурно-групповой анализ.

Остановимся на основных положениях теории характеристических колебаний. Для этого рассмотрим некоторую группу атомов (радикал) и будем последовательно вносить ее в различные молекулы определенного ряда, т. е. рассмотрим совокупность молекул, состоящих из двух групп (первой и второй), причем первая группа не меняется. Совершенно очевидно, что в таких молекулах можно ожидать появление характеристически нормальных колебаний только в том случае, если вклад изучаемой группы аддитивен. Ясно также, что искажения нормальных колебаний выделенной группы как свободной при присоединении ее к молекуле будут наименьшими в том случае, если группа присоединяется к молекуле через один атом. Поэтому мы ограничимся случаем, когда группа имеет лишь один связанный с молекулой атом.

Естественные координаты, характеризующие колебания молекул, разделим на три совокупности: координаты, описывающие движение первой и второй групп как свободных молекул (собственные колебания групп), и координаты, описывающие движения первой и второй групп друг относительно друга. Если первую и вторую группы считать аддитивными, то в выражении для потенциальной энергии в достаточно хорошем приближении можно учитывать только коэффициенты  $K_{ij}$  (силовые постоянные), относящиеся к внутренним координатам первой и второй групп и промежуточным координатам. При этом силовые постоянные группы будут зависеть только от свойств этих групп по отдельности. Составляя и решая затем уравнения колебаний для первой и второй групп как свободных молекул и уравнение колебаний этих групп друг относительно друга, можно перейти от естественных координат к нормальным координатам для каждой из групп. Такая форма представления для выяснения природы характеристических колебаний удобна тем, что позволяет описать нормальное колебание молекулы как суперпозицию нормальных колебаний отдельных групп. Напомним теперь, что переход к нормальным координатам может рассматриваться как построение такой модели молекулы, в которой реальная система заменяется набором

определенным образом подобранных одномерных осцилляторов — связей. При объединении двух групп в одну молекулу различные нормальные осцилляторы первой и второй групп будут взаимодействовать между собой и результирующее колебание станет сложным. При этом для анализа качественной картины допустимо ограничиться случаем, когда происходит взаимодействие только пар нормальных осцилляторов первой и второй групп, т. е. взаимодействие пар гипотетических «связей».

Уравнение колебаний такой пары «связей» будет иметь вид:

$$\begin{cases} (\lambda_1^{(0)} - \lambda) Q_1 + \tau \lambda_2^{(0)} Q_2 = 0 \\ \tau \lambda_1^{(0)} Q_1 + (\lambda_2^{(0)} - \lambda) Q_2 = 0 \end{cases} \quad (3)$$

где  $\lambda_1^{(0)}$  и  $\lambda_2^{(0)}$  — квадраты частот выбранной пары нормальных колебаний первой и второй групп (эти частоты принято называть также парциальными частотами),  $Q_1$  и  $Q_2$  — соответствующие нормальные координаты, имеющие смысл «растяжений» гипотетических «связей». Величина  $\tau$  (коэффициент кинематического взаимодействия пары осцилляторов) обратно пропорциональна массе общего для групп атома и косинусу угла  $\alpha$  между «направлениями» нормальных осцилляторов.

При большой подвижности общего атома и приближении угла  $\alpha$  к  $180^\circ$ , значение  $\tau$  может достигать весьма значительной величины. В этом случае из уравнения (3) следует, что нормальные колебания пары «связей» не будут иметь частоты, равные  $\lambda_1^{(0)}, \lambda_2^{(0)}$  и формы колебаний соответственно  $Q_1=1, Q_2=0; Q_1=0, Q_2=1$ , т. е. не будут характеристическими ни по частоте, ни по форме для каждой из «связей». В результате мы получаем чрезвычайно важный вывод: колебания группы атомов могут меняться и по частоте и по форме в ряду молекул, содержащих данную группировку, только из-за ее кинематических связей с остальной частью молекулы, даже если строение самой группы остается совершенно неизменным. Поэтому сдвиг полос поглощения, относящихся к изучаемой группе атомов, или изменение их интенсивности (последняя очень сильно зависит от формы колебаний) при разного рода замещениях вне данной группировки не может служить достаточным признаком нарушения строения группы. Наоборот, неизменность частоты и в особенности интенсивности полосы в ИКС или линии в СКР свидетельствует с очень большой вероятностью о неизменности самой группы.

Несмотря на полную очевидность отмеченного обстоятельства, его почему-то упускают из виду во многих работах. Достаточно сказать, что ошибки подобного рода нередки в известной монографии Беллами<sup>53</sup>, являющейся настольной книгой большинства спектрохимиков. Сдвиги частот из-за кинематических связей особенно велики у групп, находящихся внутри молекулы, но и у концевых групп они могут достигать  $100 \text{ см}^{-1}$  и более. Классическим примером такого рода являются уже отмеченные выше примеры сильных сдвигов полос и изменений их интенсивностей при дейтерировании, в результате которого часто изменяются и частоты, соответствующие колебаниям групп, в которых замена Н на D не производилась.

Возможность значительных смещений полос поглощения или линий в СКР в результате кинематического взаимодействия является причиной существенных трудностей при исследовании молекул методами колебательной спектроскопии. Учет кинематических факторов почти всегда требует проведения расчетов частот и форм колебаний выбранных моделей молекулы. Расчеты целесообразно начинать с упрощенных моделей, а затем при необходимости усложнять структуру.

Предположим, далее, что атом, через который происходит присоединение группы к молекуле, значительно тяжелее остальных. Тогда он практически не будет смещаться при колебаниях группы. Очевидно, что в этом случае будут иметь место колебания, характеристические по частоте и форме для данной группы. Фактически это соответствует случаю  $\tau=0$ . Таким свойством обладают, например, колебания групп CH, OH, NH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> и др., содержащих на конце легкий атом.

Для большинства групп  $\tau \neq 0$ . Практический интерес при этом представляют два крайних случая:  $\lambda_1^{(0)} = \lambda_2^{(0)} = \lambda$  и  $\lambda_1^{(0)} \gg \lambda_2^{(0)}$  ( $\lambda_1^{(0)} \ll \lambda_2^{(0)}$ ).

Пусть  $\lambda_1^{(0)} = \lambda_2^{(0)} = \lambda^{(0)}$ , тогда, решая уравнение (3), найдем, что в результате кинематического взаимодействия соответствующей пары нормальных колебаний первой и второй групп возникнут два колебания с квадратами частот  $\lambda_{1,2} = \lambda^{(0)} \pm \tau \lambda^{(0)}$  и относительными амплитудами (формами)  $Q_1^{(1)} = 1$ ;  $Q_2^{(1)} = 1$ ;  $Q_1^{(2)} = -1$ ;  $Q_2^{(2)} = -1$ .

Таким образом, взаимодействие двух нормальных колебаний групп с одинаковыми частотами приводит к расщеплению частот и «перемещению» амплитуд. Это — один из случаев механического резонанса. Для его наступления необходимо, чтобы среди собственных колебаний первой и второй групп существовали колебания с одинаковыми частотами; смещение общего атома при таких колебаниях первой группы было отличным от нуля и не происходило перпендикулярно смещениям этого же атома при резонирующем колебании второй группы. При наличии резонанса колебание первой группы распространяется на всю молекулу и не будет характеристическим для этой группы ни по частоте, ни по форме. Явление механического резонанса особенно часто наблюдается при колебаниях скелетов молекул, поэтому они практически никогда не бывают характеристическими для отдельных связей. Это хорошо видно, например, из табл. 1, в которой приведены рассчитанные формы колебаний полиеновой цепи в молекуле C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC(CH=CH)<sub>4</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Если  $\lambda_1^{(0)} \gg \lambda_2^{(0)}$ , то получатся колебания с квадратами частот, равными

$$\lambda_1 \approx \lambda_1^{(0)} + \frac{\tau^2 \lambda_1^{(0)} \lambda_2^{(0)}}{\lambda_1^{(0)} - \lambda_2^{(0)}}; \quad \lambda_2 \approx \lambda_2^{(0)} - \frac{\tau^2 \lambda_1^{(0)} \lambda_2^{(0)}}{\lambda_1^{(0)} - \lambda_2^{(0)}}$$

и относительными амплитудами

$$Q_1^{(1)} = 1; \quad Q_2^{(1)} = \frac{\tau \lambda_1^{(0)}}{\lambda_1^{(0)} - \lambda_2^{(0)}} \rightarrow \tau \neq 0$$

$$Q_1^{(2)} = \frac{-\tau \lambda_2^{(0)}}{\lambda_1^{(0)} - \lambda_2^{(0)}} \rightarrow 0; \quad Q_2^{(2)} = 1$$

Таким образом, обе частоты будут отличаться от собственных частот колебаний первой и второй групп, причем если собственная частота первой

ТАБЛИЦА I\*

Форма колебаний полиеновой цепи  
в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOC(CH=CH)<sub>4</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Симметрия	$v, \text{ см}^{-1}$	Форма колебания			
		$Q$	$q$	$Q_1$	$q_1$
$A_g$	1623	-0,28	0,05	0,27	-0,24
	1597	0,25	-0,31	0,26	-0,18
$A_u$	1626	0,15	-0,30	0,35	—
	1573	-0,36	0,10	0,19	—

\*  $Q$  и  $q$  — нормированные формы колебаний в координатах симметрии, характеризующие изменения длии соответственно двойных и одинарных связей (от начала цепи к центру).

группы больше собственной частоты второй группы, то ее колебание распространится на всю молекулу с коэффициентом  $\tau$ . Если  $\lambda_1^{(0)} \gg \lambda_2^{(0)}$ , то относительный сдвиг частоты  $\lambda_1$  по сравнению с  $\lambda_1^{(0)}$  будет невелик и можно говорить о плавлении колебаний, характеристических для первой группы по частоте, но не по форме. Таким свойством обладают, в частности, валентные колебания несопряженных связей  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $N=N$  и некоторых других. Например, в молекуле этилена при колебании  $1620 \text{ см}^{-1}$  наряду с растяжением связи  $C=C$  сильно меняются (до 50%, в условных единицах) и углы НСС. В валентном колебании с частотой  $2270 \text{ см}^{-1}$  в молекуле ацетонитрила, которое обычно относится к колебанию связи  $C\equiv N$ , значительное участие принимает и соседняя связь  $C-C$  (до 50%). Замечание этого обстоятельства послужило, в частности, причиной неверного объяснения<sup>54</sup> факта почти восьмикратного изменения интенсивности этой полосы поглощения при замене атомов водорода на хлор<sup>45</sup>.

Второе нормальное колебание совокупности связанных осцилляторов при наличии кинематического взаимодействия будет иметь частоту, меньшую  $\lambda_2^{(0)}$  (при  $\tau > 0$ ), но оно не распространится на всю молекулу. Появятся колебания не характеристические по частоте для первой группы, но характеристические по форме.

Рассмотрим один простой пример (молекула HCN), хорошо поясняющий описанный выше случай взаимодействия колебаний двух групп. Так как атом С значительно тяжелее атома Н, то колебание Н—С будет характеристичным по частоте и форме. Точный расчет<sup>39</sup> дает  $v_1 = -3312 \text{ см}^{-1}$  и  $q_1 = 1$  (растяжение связи С—Н),  $q_2 = -0,136$  (растяжение связи  $C\equiv N$ ). Частота колебаний связи  $C\equiv N$ , как известно, ниже частоты колебаний связи С—Н, и поэтому при колебаниях  $C\equiv N$  длина связи С—Н должна меняться меньше, чем С≡N. Имеем  $v_2 = 2089 \text{ см}^{-1}$ ,  $q_1 = 0,37$  и  $q_2 = 1$ . При замене Н на D при колебаниях  $C\equiv N$  уменьшение частоты D—С по сравнению с Н—С делает возможным резонанс колебаний D—С и С≡N. Действительно, имеем:  $v_1 = 1921 \text{ см}^{-1}$ ,  $q_1 = 1,13$ ,  $q_2 = 1$ . Происходит «перемешивание» колебаний. Такой случай резонанса и вообще изменения формы колебаний очень часто происходят при дейтерировании, и поэтому, как уже указывалось, дейтерирование нередко сопровождается не только сдвигом многих полос поглощения в спектре, но и весьма резким изменением их интенсивностей. Это может послужить даже затруднением при интерпретации полос. Хороший пример представляет в этом отношении молекула ацетонитрила<sup>44</sup>. В ее спектре наблюдаются колебания с частотами  $919$  и  $1059 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть интерпретированы как валентное колебание связи С—С и внешние деформационные колебания углов НСС. Казалось бы, эта интерпретация легко может быть проверена дейтерированием. Производим его и получаем две частоты:  $850$  и  $833 \text{ см}^{-1}$ , т. е. смещение обеих спорных полос на значительную величину. Здесь снова сказывается резонанс колебаний.

Резюмируя сказанное, получим ряд выводов о возможности существования колебаний, характеристических для некоторой группы. Эти выводы носят качественный характер, но могут помочь в большом числе случаев быстро ориентироваться в спектре и давать оценку тем или иным явлениям, а также вести выбор аналитических полос поглощения, необходимых для решения соответствующих конкретных задач. Разумеется, пользоваться ими можно только для объяснения достаточно сильных эффектов.

1. Если атомы первой группы, общие с другой частью молекулы, значительно тяжелее всех остальных атомов этой группы, то должны наблюдаться колебания, характеристичные по частоте и по форме для данной

группы. Положение полосы в спектре и ее интенсивность (если группа аддитивна и выполняются некоторые другие условия)<sup>33</sup> будут определяться только параметрами этой группы. При сохранении указанных условий в ряду молекул мы будем наблюдать сохраняющиеся по частоте и интенсивности полосы поглощения. При замещении каких-либо групп в молекуле сдвиги полос изучаемой группы и изменения их интенсивностей будут связаны с нарушением ее строения.

2. Колебание будет характеристическим по частоте и по форме и тогда, когда в данном нормальном колебании совокупность общих атомов с остальной частью молекулы не смещается, либо смещение это совершается перпендикулярно смещениям этих атомов при всех собственных колебаниях остальной части молекулы. Частота и форма такого колебания также в основном определяются свойствами данной группы, но уже будут более чувствительны к окружению, так как замена атомов вне группы может привести к тому, что указанное выше условие перпендикулярности движений общих атомов при нормальных колебаниях первой и второй групп будет нарушено.

3. Если какая-нибудь из собственных частот выделенной группы и одно из нормальных колебаний остальной части совпадают и общие атомы при таких колебаниях движутся не во взаимно перпендикулярных направлениях, то возможен резонанс между колебаниями этих двух групп. При этом получатся два нормальных колебания всей молекулы, частоты и формы которых не будут совпадать с частотами и формами составляющих колебаний. То есть колебание не будет характеристичным по частоте и форме, в частности для первой группы. Положение соответствующей полосы в спектре и ее интенсивность будут определяться свойствами всей молекулы и меняться при замещениях вне исследуемой группы. К числу таких колебаний, как уже указывалось, весьма часто относятся различные скелетные колебания органических молекул.

4. Если частоты собственных колебаний некоторой группы выше частот собственных колебаний прилежащей части молекулы и общие атомы подвижны при колебаниях, то тогда могут наблюдаться колебания, характеристические по частоте для рассматриваемой группы, но не характеристические по форме. Положение соответствующих полос в ИКС или линий в СКР будет определяться свойствами этой группы, а их интенсивности — зависеть от свойств окружения (иногда даже целиком от свойств окружения<sup>33</sup>). При замещении вне рассматриваемой группы частоты ее колебаний могут оставаться неизменными, но интенсивности обязательно изменятся. Примером подобных колебаний могут служить уже упоминавшиеся ранее валентные колебания  $\text{C}\equiv\text{N}$  в молекуле ацетонитрила и трихлорацетонитрила. Частоты колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$  у этих молекул весьма близки (соответственно 2267 и  $2256 \text{ см}^{-1}$ ), а интенсивности полос поглощения различаются в несколько раз.

5. Если частоты собственных колебаний рассматриваемой группы ниже частот собственных колебаний окружающих групп, то могут появиться колебания, характеристические по форме для данной группы, но не характеристические по частоте. В качестве примера можно привести деформационные колебания  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$  в молекулах  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CCl}_3\text{CN}$ . При значительном различии частот этих колебаний (соответственно 380 и  $160 \text{ см}^{-1}$ ) они имеют практически одинаковую форму<sup>44, 45</sup>.

Все наши рассуждения относились к случаю, когда группы аддитивны, т. е. никаких электронных влияний между ними нет. Как видим, даже при этих условиях только в силу чисто механических причин наблюдаемые в спектре полосы поглощения или линии в СКР могут значительно смещаться и менять свою интенсивность. Для реальных молекул выбран-

ное приближение часто оказывается слишком грубым, и наблюдаемые на практике смещения полос поглощения при разного рода замещениях являются следствием многих факторов.

Необходимо отметить, что в последние годы опубликовано большое число работ, в которых для многих функциональных групп проводятся корреляции между частотами колебаний (в ряде случаев и интенсивностями) и электроотрицательностями заместителей, константами  $\sigma$  Гаммета, Тафта и др. Сам по себе поиск разного рода корреляций можно только приветствовать, но надо помнить, что, как это следует из проведенного выше рассмотрения, сведение большого числа факторов, обусловливающих значение частот колебаний, даже характеристических для отдельной группы, только к одному не является в общем случае обоснованным. В частности, подобные корреляции имеют смысл только тогда, когда учтено или заведомо мало влияние кинематики. К сожалению, это последнее обстоятельство далеко не всегда принимается во внимание и в результате полученные зависимости в ряде случаев не имеют физического смысла.

Основным требованием корректного использования спектральных данных является оценка (по возможности количественная) влияния различных параметров на положение и интенсивности частот. Это трудоемкий, но неизбежный путь. Базой таких исследований может служить существующая теория колебаний многоатомных молекул, которая, несмотря на ряд недостатков, вполне обеспечивает решение большого числа важнейших общих и частных задач.

Наиболее простым является определение на основе предполагаемой симметрии молекулы числа основных колебаний, которые будут проявляться в инфракрасном и комбинационном спектрах. Сравнение вычисленного числа активных в том и другом спектрах всех колебательных частот или только некоторых из них, которые должны проявляться в узкой области спектра, с экспериментально наблюдаемым числом частот часто дает возможность однозначно установить симметрию изучаемой молекулы. Этот метод давно и широко применяют к изучению структуры молекул, особенно в газовой фазе. Так, например, отсутствие в ИК спектре частот, наблюдаемых в СКР, и наоборот (альтернативный запрет) однозначно свидетельствует о наличии центра симметрии. В частности, использование правила об альтернативном запрете во многих случаях позволяет с большой достоверностью идентифицировать строение *цикло*- и *транс*-производных этилена и диеновых соединений с одинаковыми заместителями.

Решая уравнение колебаний в том случае, когда хотя бы ориентировочно известен набор силовых постоянных, можно вычислить все частоты колебаний молекулы. Значение такого, пусть даже приближенного расчета заключается в том, что он дает возможность находить частоты колебаний, которые не проявляются ни в спектре поглощения, ни в спектре комбинационного рассеяния. Кроме того, не все частоты колебаний могут быть определены экспериментально из-за малой интенсивности соответствующих линий и полос или из-за отсутствия подходящих приборов (измерение частот, например, в ИК спектре в области ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ ). Часто молекула имеет ряд одинаковых частот (вырождение по симметрии или случайное вырождение). Экспериментальное обнаружение этого эффекта вообще невозможно. Знание всего колебательного спектра совершенно необходимо, например, для вычисления термодинамических функций молекулы.

Далее, можно найти амплитуды смещений атомов из положений равновесия при колебаниях или амплитуды изменений равновесных геомет-

рических параметров молекулы, т. е. форму колебания. Принципиальная важность такого рода вычислений очевидна, так как они являются основой интерпретации спектров. Расчетные методы дают возможность достаточно точно определить, колебания каких групп ответственны за появление в спектрах тех или иных частот. Нужно прямо сказать, что вся современная интерпретация спектральных данных в той или иной степени основана на соответствующих расчетах.

Вычислению частот и форм и определению силовых постоянных посвящено много работ. Следует отметить, что работы советских авторов имеют определенное преимущество перед зарубежными. Во-первых, все они выполнены в единой системе координат, по единой методике для целых классов соединений, что позволило получить сравнимые для разных молекул данные и создать единый набор силовых коэффициентов, а во-вторых, авторы стремились выбирать потенциальную функцию в общей форме с учетом всевозможных взаимодействий. Сводка теоретически исследованных в СССР молекул приведена в приложении (стр. 556).

Необходимо отметить, что доля расчетных работ в общем числе спектральных исследований совершенно недостаточна. Особенно это относится к спектрам неорганических соединений, где, правда, в силу объективных причин (невозможность использования для расчетов спектров изотопозамещенных молекул и отсутствие гомологических рядов), трудно широко применять существующие расчетные методы.

Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что методы расчета частот и форм колебаний еще крайне редко используются для решения тех или иных вопросов строения молекул. Подавляющее число проведенных расчетов, ставя своей целью интерпретировать наблюдаемые спектры, базируются на уже известном строении молекулы. Такой подход был совершенно неизбежен до тех пор, пока не был выработан основной набор силовых коэффициентов многоатомных молекул. Теперь же желательно, чтобы эти методы широко внедрялись в практику спектральных лабораторий, тем более что применение быстродействующих вычислительных машин дает возможность испытывать многие модельные варианты без особых затрат труда.

В частности, вычислительные методы незаменимы в спектральных исследованиях, имеющих своей целью выяснение влияния различного рода замещений, нарушений геометрической структуры и т. д. Как было показано выше, в этом случае наблюдаемые изменения частот в спектрах могут быть связаны как с изменением силового поля молекулы, так и с изменением масс или геометрических параметров.

Характерным в этом отношении является пример валентных колебаний связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  в молекулах  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CCl}_3\text{CN}$  и  $(\text{CN})_2$ . Частоты в интенсивности полос поглощения колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$  в этих молекулах различаются довольно значительно (например, частоты соответственно равны 2089, 2267, 2256 и 2329,  $2149 \text{ см}^{-1}$ ). На первый взгляд экспериментальные данные свидетельствуют о существенном различии свойств связей  $\text{C}\equiv\text{N}$  в этих соединениях. Именно такое объяснение и было дано в работе<sup>54</sup>. Однако теоретический анализ<sup>39, 44, 45</sup> показал, что силовые и электрооптические параметры связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  остаются практически постоянными в данном ряду молекул, а значительные изменения соответствующих частот и интенсивностей полос поглощения обусловлены главным образом влиянием кинематических факторов. Другим примером могут служить молекулы *гем*-динитроэтана и тринитрометана, в спектрах которых наблюдается большой сдвиг частот так называемых симметричных валентных колебаний  $\text{NO}_2$  [ $1402$  и  $1343 \text{ см}^{-1}$  у  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  и  $1371$  и  $1305 \text{ см}^{-1}$  у  $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ ]. Как показал соответствующий расчет<sup>55</sup>,

этот сдвиг также полностью объясняется кинематическими факторами. С помощью расчетных методов эти эффекты могут быть легко учтены. Разумеется, не только в этом заключается значение расчетных методов. В большом числе случаев удается получить весьма ценную информацию о строении молекул. Например, теоретический анализ частот нормальных колебаний и интенсивностей полос поглощения в ИКС молекул бутадиена, гекситриена и других линейных полиенов с более длинными цепями<sup>56</sup> позволил исследовать важный вопрос о сопряжении двойных связей. В частности, было показано, что в основном электронном состоянии молекул с чередующимися двойными и одинарными связями имеет место значительное взаимодействие связей, обусловленное частичным смещением  $\pi$ -электронной плотности с двойных связей на одинарные. При увеличении длины полиеновой цепи не проявляется тенденция к дальнейшему выравниванию порядков связей. Было также показано, что в сопряженных молекулах в их стационарном состоянии внутримолекулярное взаимное влияние заместителей быстро затухает с увеличением длины сопряженной цепи, несмотря на  $\pi$ -электронную делокализацию.

При исследовании характеристических колебаний расчетные методы помогают установить максимальную группу атомов, колебания которой будут обладать свойством характеристичности разного рода. В частности, теоретическое исследование характеристичности колебаний показало, что не всегда повторяемость тех или иных частот в спектре означает локальность колебания. Это обстоятельство также необходимо учитывать в экспериментальной практике. Строгое решение вопроса о характеристичности колебаний тех или иных функциональных групп может быть получено только на основе соответствующего теоретического анализа. При этом для определения наименьшей группы атомов, ответственных за данную характеристическую частоту, достаточно знать лишь порядки величин силовых коэффициентов. Вычисляя далее чувствительность этой частоты к изменениям различных величин, характеризующих молекулу как механическую систему, можно выяснить влияние на нее величин, используемых в расчете, а в некоторых случаях — и характер изменений этой частоты при переходе к другим молекулам.

Вычисление чувствительности характеристических частот к изменению различных величин для пространственных конфигураций молекулы с успехом может быть применено для идентификации по колебательным спектрам поворотных изомеров некоторых молекул.

Большую роль вычислительные методы несомненно сыграют при изучении межмолекулярных взаимодействий и молекулярных ассоциатов, где интерпретация наблюдаемых изменений в спектрах часто является весьма сложной задачей.

Несомненно, значение теоретических методов колебательной спектроскопии значительно возрастет в ближайшем будущем.

#### 4. Силовые постоянные многоатомных молекул и их определение

Важнейшей задачей колебательной спектроскопии является определение коэффициентов  $K_{ij}$  в выражении для потенциальной энергии. Знание этих величин необходимо для производства численных расчетов колебательных спектров многоатомных молекул. При этом если для определения коэффициентов  $t_{ij}$  в выражении для кинетической энергии достаточно располагать информацией о геометрической структуре молекулы и распределении масс, которая получается независимым путем с помощью других методов исследования молекул, то при современном состоянии теории силовые постоянные могут быть определены практически

только на основе экспериментально измеренных частот колебаний. Такого рода задача носит название обратной спектральной задачи и является специфической для теории колебаний молекул.

При исследовании многоатомных молекул возникает своего рода замкнутый логический круг, заключающийся в том, что для численных расчетов спектров молекул надо вводить величины, которые сами из этих спектров находятся. Выход из этого положения возможен только потому, что, как оказалось, некоторые силовые постоянные могут быть положены равными нулю и, кроме того, силовые постоянные, соответствующие отдельным аддитивным группировкам, сохраняются в определенных пределах неизменными в ряду молекул, содержащих эти группировки. Это дает возможность использовать численные значения силовых постоянных, найденных из одних молекул, для расчетов спектров родственных соединений. Следствием этого является ограничение вычислительных возможностей теории в основном областью органических соединений.

При использовании силовых постоянных как для численных расчетов спектров, так и для выводов о строении молекулы и характере химических связей необходимо ясно понимать физический смысл величин и их сложную природу. Известно, что силовые постоянные зависят не только от свойств межатомных сил, но и от принятого способа описания колебаний (системы координат)<sup>52</sup>. Одна и та же модель межатомных сил в разных системах координат будет выражаться разным образом. В общем случае, когда существуют взаимодействия между всеми атомами, силовые постоянные не будут характеризовать только отдельные структурные элементы, но будут зависеть от свойств всей молекулы.

Можно сказать, что силовые постоянные представляют собой изображения упругих свойств межатомных сил в выбранной системе координат. Поэтому выбор рабочей системы координат должен соответствовать принятой модели межатомных сил. Признаком соответствия модели и системы координат является малость элементов  $K_{ij}$  ( $i \neq j$ ) по сравнению с  $K_{ii}$  ( $K_{ii} \gg K_{ij}$ ). Это требование, в свою очередь, возникает потому, что в таком случае колебания молекул могут быть описаны с помощью минимального числа эмпирических параметров (силовых постоянных), что является принципиальным, так как, как уже указывалось, они определяются на основании опытных данных по частотам колебаний.

Рассмотрим кратко различные модели межатомных сил.

*Модель центральных сил.* Модель центральных сил заключается в предположении, что силы взаимодействия между всеми парами атомов зависят только от расстояний между атомами и действуют вдоль прямой, их соединяющей. Эта модель не оправдала себя, и сейчас ею почти не пользуются. Недостатки модели особенно видны на примере деформационных колебаний линейных молекул. Частоты таких колебаний тогда должны быть равны нулю, что противоречит опытным данным.

*Модель валентных сил.* Модель валентных сил свободна от отмеченных выше трудностей приближения центральных сил для линейных молекул и ближе к химическим представлениям о межатомных силах. Не случайно поэтому модель валентных сил в подавляющем большинстве случаев дает значительно лучшие результаты. На базе этой модели выполнены все основные расчеты спектров многоатомных молекул в нашей стране и создан набор силовых постоянных, пригодный для теоретического анализа огромного числа соединений. В этой модели рассматриваются силы, которые связаны с изменением длин связей, валентных углов и других элементов, образующих естественные колебательные

координаты. В выражении для потенциальной энергии обычно при этом наряду с элементами  $K_{ii}$  вводится также ряд малых элементов  $K_{ij}$ , т. е. используется модель валентных сил не в чистом виде, а с небольшими поправками. Главным преимуществом такого приближения является возможность рассмотрения отдельных структурных элементов молекулы, относительно которых можно ожидать, что они будут достаточно замкнутыми образованиями, и свести, таким образом, задачу о силовом поле молекулы к задаче об исследовании свойств ее отдельных элементов. Эмпирически установлены следующие правила для выбора силовых постоянных в описываемой модели в системе координат изменений длин связей, валентных углов и др.

1. Самые большие силовые постоянные встречаются для координат растяжения связей; силовые постоянные для остальных координат приблизительно на порядок ниже.

2. Постоянные  $K_{ij}$  ( $i \neq j$ ) в большинстве случаев надо учитывать только для координат, имеющих общие атомы (для угловых координат — общую связь). Это правило выполняется в большинстве случаев, но могут быть и исключения. Точно проверить его трудно, так как сам поиск значений силовых постоянных из экспериментальных данных делается обычно (см. ниже) в предположении, что это правило выполняется.

К сожалению, эти правила не устраниют произвол в выборе силовых постоянных (хотя в известной степени и ограничивают его). Эта неопределенность продолжает до сего дня оставаться значительной, что и является самой слабой стороной современной теории колебательных спектров многоатомных молекул. Поэтому сами расчеты спектров в большом числе случаев носят модельный характер, что необходимо учитывать при применении теоретических методов для решения той или иной спектрохимической задачи.

Анализ получаемых на опыте выражений для потенциальной энергии показывает, что появление элементов  $K_{ij}$  ( $i \neq j$ ) часто приводит к изменению соответствующих элементов  $K_{ii}$ , т. е. между  $K_{ij}$  и  $K_i$  существует определенная функциональная зависимость. Эта связь не рассматривается в приближении валентных сил. Попытка учета такой функциональной связи делается в приближении Юри и Бредли, которое в основе своей является приближением типа валентных сил, но включает дополнительно несколько членов, соответствующих центральным силам между валентно не связанными атомами. При исключении возникающих при этом лишних координат в матрице силовых постоянных появляются коэффициенты взаимодействия связей друг с другом и углом и одновременно меняются их силовые постоянные. Таким образом, введение наряду с угловой упругостью в том же валентном угле силовой постоянной взаимодействия пары концевых атомов в какой-то степени позволяет учесть отмеченную выше зависимость между различными силовыми постоянными с помощью одного параметра. Однако в методе Юри и Бредли появляются линейные члены в выражении потенциальной энергии колебаний. Помимо ряда противоречий, которые при этом возникают, это обстоятельство приводит к усложнению математического формализма. В нашей стране приближение Юри — Бредли распространения не получило. Практически оно не дает преимущества перед приближением валентных сил (с добавлением некоторых недиагональных элементов), для многих молекул не является удовлетворительным и требует уточнений.

При практических расчетах частот и форм колебаний молекул пользуются значениями силовых постоянных связей и групп атомов, относительно которых в литературе накоплен обширный материал. При этом в СССР все расчеты выполняются в единой схеме, что и позволило по-

лучить единый набор силовых постоянных. Сами силовые постоянные находятся из опытных данных для частот колебаний. Число их, даже если пренебречь многими недиагональными элементами, как правило, оказывается больше числа экспериментально наблюдаемых частот одной молекулы. Поэтому определение силовых постоянных молекулы только по ее спектру, т. е. строгое решение обратной спектральной задачи, невозможно. Однако оно становится возможным, если наложить ряд дополнительных условий, а также использовать спектры изотопозамещенных молекул (для которых с хорошей степенью точности можно считать, что  $K_{ij}$  не меняются) и спектры молекул гомологического ряда. В этом направлении проделана большая работа и выработан обширный набор силовых постоянных, который позволяет производить модельные расчеты частот и форм колебаний, решать разного рода задачи, связанные с оценкой характеристики колебаний, влиянием замещений и т. д. почти для любых классов органических соединений.

Имеющийся к настоящему времени материал по силовым постоянным раздроблен по многочисленным оригинальным работам. В приложении к данному обзору (стр. 557) приведены величины силовых постоянных, характеризующие упругие свойства связей и валентных углов в некоторых важнейших группах органических молекул. В табл. 3 сведены наиболее достоверные данные, которые были получены в результате достаточно корректного решения колебательной задачи. Тем не менее необходимо отметить, что на численные значения некоторых силовых постоянных, представленных в табл. 3, следует смотреть лишь как на ориентировочные величины, особенно при исследовании колебаний других молекул \*.

Ввиду особой важности рассмотрим задачу об определении силовых постоянных на основе экспериментально измеренных частот. Используем свойство квазидиагональности матрицы силовых постоянных, т. е. свойство  $K_{ii} \gg K_{ij}$ , которое можно считать доказанным, так как оно не имеет исключений для всех изученных до настоящего времени молекул. Ограничимся сначала простейшим случаем, при котором значения квадратов частот близки к величинам диагональных элементов. Этот случай нередко осуществляется на практике. Будем, далее, считать, что нам уже известно отнесение частот. Предположим, что матрица силовых постоянных диагональна, т. е. все  $K_{ij} = 0 (i \neq j)$ . Тогда приближенные значения диагональных силовых постоянных найдутся по формулам  $K_{ii}^{(0)} = \frac{\lambda_i^{\text{эксп}}}{\tau_{ii}}$ , где  $\lambda_i^{\text{эксп}}$  — опытные значения

квадратов частот колебаний. Структурность значений  $K_{ii}^{(0)}$  для всех  $i$ -тых колебательных координат образует нулевое приближение матрицы силовых постоянных \*\*. Значения  $\lambda_i^{(1)}$  при вариации силовых постоянных на величины  $\Delta K_{ij}$  могут быть, очевидно, записаны в фурье

$$\lambda_i^{(1)} = \lambda_i^{(0)} + \sum_{i,j} \left( \frac{\partial \lambda_j}{K_{ij}} \right)_0 \Delta K_{ij} \quad (4)$$

Здесь  $\lambda_i^{(0)}$  — собственные числа векового уравнения с силовой матрицей в нулевом приближении. При этом [на величины  $\Delta K_{ij}$  необходимо наложить

\* Данные взяты только из отечественной литературы.

\*\* Во многих случаях в качестве нулевого приближения матрицы силовых постоянных целесообразно пользоваться произведением матрицы, обратной к матрице кинематических коэффициентов справа на диагональную матрицу квадратов экспериментальных частот колебаний.

определенные ограничения, а именно потребовать, чтобы значения  $\lambda_i^{(1)}$ , вычисленные по приближенным формулам типа (4) и с помощью точного решения векового уравнения при уточненном наборе силовых постоянных, совпадали в пределах заданной погрешности. Производные  $\left(\frac{\partial\lambda_i}{\partial K_{ij}}\right)_0$  от  $\lambda_i$  по силовым постоянным при заданной матрице силовых постоянных легко вычисляются<sup>52</sup>. Суммирование производится по всем варьируемым силовым постоянным, которые при этом считаются независимыми. С целью упрощения дальнейшей записи заменим двойной индекс у силовых постоянных одним, расположив все силовые постоянные в определенном порядке.

Варьируя  $\Delta K_j$  в указанных выше пределах, мы можем получать различные значения  $\lambda_i^{(1)}$ . Представим  $\lambda_i^{(1)} = \lambda_{i \text{ эксп}} + \alpha_i$ , где  $\alpha_i$  — некоторые поправки. Тогда:

$$\alpha_i = \lambda_i^{(0)} - \lambda_{i \text{ эксп}} + \sum_j \left( \frac{\partial\lambda_i}{\partial K_j} \right)_0 \Delta K_j$$

Задача о построении матрицы силовых постоянных по заданному набору квадратов частот нормальных колебаний будет решена (в том случае, когда она допускает решение в пределах отмеченных выше ограничений), если удастся подобрать такие  $\Delta K_j$ , чтобы все  $\alpha_i = 0$ . Это равносильно отысканию решения системы  $n$ -го порядка неоднородных линейных уравнений относительно неизвестных  $\Delta K_j$ :

$$\lambda_i^{(0)} - \lambda_{i \text{ эксп}} + \sum_j \left( \frac{\partial\lambda_i}{\partial K_j} \right)_0 \Delta K_j = 0 \quad (5)$$

Эта система будет иметь единственное решение, если число варьируемых силовых постоянных равно числу экспериментально наблюдаемых частот, и бесконечное множество решений, если оно больше числа наблюдаемых частот. Максимальное число неизвестных силовых постоянных для несимметричной молекулы равно  $\frac{(3N - 6)(3N - 5)}{2}$  ( $N$  — число атомов в молекуле) и, следо-

вательно, значительно больше числа нормальных колебаний молекулы ( $3N - 6$ ), т. е. принципиально измеримых  $\lambda_{i \text{ эксп}}$  для одной молекулы. Таким образом, обратная спектральная задача в общем случае не имеет однозначного решения. Она становится разрешимой только тогда, когда часть силовых постоянных полагается заведомо равной нулю (выбирается приближенная модель силового поля молекулы) или задается по аналогии с родственными соединениями. Для увеличения количества наблюдаемых частот наряду с основной могут быть использованы и изотопозамещенные молекулы. Система уравнений, включающая разные изотопозамещенные молекулы, будет совместной, так как в хорошем приближении можно считать коэффициенты  $K_j$  неизменными в ряду изотопозамещенных молекул. Однако необходимо заметить, что не все уравнения, относящиеся к разным изотопозамещенным молекулам, будут линейно независимыми. Это связано с наличием определенных соотношений между  $\lambda_i$  для разных изотопозамещенных соединений.

Несмотря на то, что эта проблема уже обсуждалась в литературе<sup>146</sup>, вопрос об априорном выборе независимых уравнений для изотопозамещенных молекул в конкретных случаях нельзя считать решенным. Неясно также, какие именно силовые постоянные могут быть с наибольшей достоверностью определены из имеющейся системы уравнений. Однако всегда использование

набора частот колебаний изотопических молекул необходимо для усреднения вычисляемых силовых постоянных. Существенно различные уравнения получаются при сильном изменении масс атомов. Поэтому практически используется в основном замена атомов Н на Д и колебания, в которых главное участие принимают именно эти атомы.

Если все же число наблюдаемых частот основной молекулы плюс ее изотопозамещенных меньше числа варьируемых элементов в матрице силовых постоянных, то всегда, очевидно, может быть подобрана такая совокупность элементов  $\Delta K_j$ , которая будет полностью удовлетворять эксперименту, но не является единственной. Правда, на вариации  $\Delta K_j$  может быть наложено условие, чтобы они находились в пределах заданного отрезка, но и тогда совокупность значений  $\Delta K_j$  и, следовательно, окончательная матрица силовых постоянных не будет единственной, причем в настоящее время нет никакого критерия выбора из разных совокупностей наиболее достоверной, если только не сделать определенных допущений относительно величин части силовых постоянных.

Пусть, далее, число  $\lambda_i^{\text{эксп}}$  с использованием изотопных молекул становится большим числа неизвестных элементов  $K_j$ . Тогда число уравнений типа (5) при  $\alpha_i = 0$  будет больше числа неизвестных и из них могут быть выделены разные группы уравнений, которые, вообще говоря, дадут разные наборы  $\Delta K_j$ , т. е. задача в какой-то степени снова теряет свою определенность. В подобных случаях пользуются предложенным Гауссом методом наименьших квадратов, и задача формулируется следующим образом: подобрать такие значения  $\Delta K_j$ , чтобы они наивероятнейшим образом удовлетворяли избыточной системе уравнений (5). Удовлетворить всем уравнениям можно только с известной погрешностью  $\Delta \alpha_i$  т. е. для искомых значений  $\Delta K_j$  имеем:

$$\Delta \alpha_i = \lambda_i^{(0)} - \lambda_i^{\text{эксп}} + \sum_j \left( \frac{\partial \lambda_i}{\partial K_j} \right)_0 \Delta K_j \quad (\text{для всех } i)$$

Эти искомые значения будут наивероятнейшими, если  $\sum_i (\Delta \alpha_i)^2$  будет наименьшей, что возможно при значениях  $\Delta K_j$ , удовлетворяющих условиям  $\frac{\partial}{\partial K_j} \left[ \sum_i (\Delta \alpha_i)^2 \right] = 0$ , которые приводят к системе неоднородных линейных уравнений, порядок которой равен числу неизвестных  $\Delta K_j$ . Решая эту систему уравнений, найдем единственный набор  $\Delta K_j$  и, следовательно, матрицу силовых постоянных.

Метод наименьших квадратов может быть распространен и на тот случай, когда начальное приближение матрицы силовых постоянных не настолько близко к истинному, чтобы можно было удовлетвориться линейной экстраполяцией<sup>116</sup>.

При решении задачи по методу наименьших квадратов по описанной схеме необходимо учитывать следующие важные обстоятельства. Во-первых, при составлении разностей  $\lambda_i^{(0)} - \lambda_i^{\text{эксп}}$  (особенно, если  $\lambda_i^{(0)}$  сильно отличаются от  $\lambda_i^{\text{эксп}}$ ) может быть допущен значительный произвол. В результате при различном сочетании  $\lambda_i^{(0)}$  и  $\lambda_i^{\text{эксп}}$  будут получаться разные решения обратной задачи. Можно показать, например, что число решений обратной задачи для одной молекулы при  $3N - 6$  определяемых силовых постоянных равно при заданном наборе  $3N - 6$  квадратов экспериментальных частот  $(3N - 6)!$ <sup>117</sup>. Можно также показать, что не все эти решения удовлетворяют изотопозамещенным молекулам, что при использовании наряду с частотами одной молекулы также и частот колебаний некоторых ее изотопозамещенных

позволяет уменьшить произвол в выборе единственного решения. Однако сейчас мы еще не располагаем методами, которые позволили бы заранее при решении задачи по описанной схеме для всех изотопозамененных молекул выбрать такие сочетания  $\lambda_i^{(0)}$  и  $\lambda_{i\text{ эксп}}$  в разностях вычисленных и экспериментальных квадратов частот, чтобы отмеченный выше произвол был максимально уменьшен или устранен. Это становится возможным лишь тогда, когда выбранное нулевое приближение матрицы силовых постоянных столь удачно, что вычисленные на этой основе частоты колебаний оказываются близкими к экспериментальным для всех изотопных молекул и интерпретация частот известна.

Следует также отметить, что при использовании для решения обратной спектральной задачи метода наименьших квадратов, строго говоря, необходимо учитывать статистические веса квадратов экспериментальных частот, что вызывает затруднения, связанные с тем, что далеко не всегда ясно, какие физические принципы должны быть положены в основу выбора значений этих весов.

Важно также понимать, что применение простого метода наименьших квадратов вообще оправдано только в том случае, когда величины подчиняются распределению Гаусса и число используемых уравнений значительно превосходит число определяемых силовых постоянных. Однако эти два условия сравнительно редко выполняются на практике.

Несомненным преимуществом метода является простота математического формализма, чем в первую очередь и объясняется то, что этот метод в последние годы получил значительное распространение.

Возможен иной путь решения обратной задачи об определении значений силовых постоянных молекулы по заданным частотам ее колебаний, который удобен главным образом тем, что не требует составления разностей экспериментальных и вычисленных квадратов частот, в отношении которых, как указывалось, может быть допущен произвол. В этом случае наиболее естественным является путь использования в качестве экспериментальных точек не чисел  $\lambda_{i\text{ эксп}}$ , а их комбинаций. В частности, можно получить нелинейную систему уравнений относительно искомых значений  $K_{ij}$ , воспользовавшись тем, что уравнение для определения  $\lambda_i$ , имеющее обычно вид:

$$\operatorname{Det} \begin{pmatrix} (d_{11} - \lambda); d_{12}; \dots; d_{1n} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ d_{n1}; d_{n2}; \dots; (d_{nn} - \lambda) \end{pmatrix} = 0$$

эквивалентно уравнению

$$\lambda^n + p_1 \lambda^{n-1} + p_2 \lambda^{n-2} + \dots + p_n = 0$$

где  $p_1$  является функцией первых степеней  $K_{ij}$ ,  $p_2$  — функцией квадратов и попарных произведений  $K_{ij}$  и т. д. В свою очередь, коэффициенты  $p_i$  связаны с  $\lambda_i$  соотношениями:

$$p_i = (-1)^i \sum_{1 \leq n_1 < n_2 \dots < n_i < n} \lambda_{n_1} \lambda_{n_2} \lambda_{n_3} \dots \lambda_{n_i}$$

Таким образом, задача определения  $K_{ij}$  может быть, следовательно, сведена к решению нелинейной системы уравнений:

$$p_i = (-1)^i \Sigma \lambda_{n_1} \dots \lambda_{n_i}$$

Практически удобнее воспользоваться не этой системой уравнений, а преобразованной к виду  $\dot{p_i} = \sum_n \frac{1}{i} \lambda_n^i$ . Это можно сделать, учитывая, что величины  $\sum_n \lambda_n^i$  и  $p_i$  связаны между собой простыми соотношениями.

Эта последняя система уравнений может быть решена, если известны хотя бы порядки величин силовых постоянных и может быть построена приближенная матрица силовых постоянных, причем существенно, что она может гораздо сильнее отличаться от истинной, чем это возможно при использовании метода наименьших квадратов. Такого типа приближенные матрицы практически всегда могут быть построены, если учесть, что обычно расшифровка спектров многоатомных молекул начинается с простейших молекул избранного гомологического ряда, которые, как правило, обладают достаточно высокой симметрией, так что при использовании координат симметрии и приближенном разделении валентных и деформационных колебаний получаются вековые уравнения и уравнения для определения силовых постоянных весьма низких степеней. В результате работ ряда авторов сейчас уже создан столь значительный набор силовых постоянных отдельных атомных групп и молекул, что грубое приближение матрицы силовых постоянных может быть построено практически для любых органических молекул. Таким образом, можно исходить из того, что некоторое приближение для матрицы силовых постоянных задано. Тогда для решения системы уравнений

$$\dot{p_i} = \sum_n \frac{1}{i} \lambda_n^i \text{ эксп (для всех } i) \quad (6)$$

можно воспользоваться так называемым методом скорейшего спуска <sup>148</sup>. Метод решения может быть иллюстрирован следующим наглядным геометрическим образом. Пусть мы имеем некоторую поверхность  $\Phi(1)$ , внутри которой находится точка, соответствующая решению системы. Начальное приближение задается некоторой точкой на поверхности. Проведем перпендикуляр к поверхности и будем двигаться вдоль него. При этом функция  $\Phi$ , имеющая смысл «расстояния» текущей точки от решения системы (точки 0), будет уменьшаться до тех пор, пока не будет достигнута точка 2, ближайшая на перпендикуляре от точки 0, а затем начнет возрастать. Примем точку 2 в качестве нового начала процесса и построим новый перпендикуляр к поверхности, проходящий через эту новую точку [ $\Phi(2)$ ]. Двигаясь по нему, мы найдем точку 3, которая будет лежать уже значительно ближе к искомому решению, и т. д.

Недостатком описанного приема является то, что рассматриваемая система уравнений в интересующей нас области задания силовых постоянных может иметь более чем одно решение. Для того чтобы в этом случае найти все решения или убедиться, что оно единственное, должны быть выбраны разные начальные точки на поверхности  $\Phi(k)$ , возможно более удаленные друг от друга. Выбор решения, отвечающего истинному (имеющему физический смысл) набору силовых постоянных, возможно тогда сделать лишь с помощью исследования изотопозамещенных молекул и гомологических рядов.

Описанные методы весьма трудоемки, и их применение требует широкого использования электронно-вычислительных машин. На практике в подавляющем большинстве работ силовые постоянные находятся с помощью подбора (вариацией) их в определенных пределах до получения

удовлетворительного согласия  $\lambda_i$  с экспериментальными значениями  $\lambda_{i\text{эксп}}$  (метод проб и ошибок). Для облегчения вариаций обычно вычисляется также и совокупность частных производных от  $\lambda_i$  по силовым постоянным. К сожалению, такого рода подход включает значительный элемент таких трудно учитываемых факторов, как опыт и интуиция автора.

Таким образом, решение обратной спектральной задачи вызывает существенные затруднения. В подавляющем большинстве случаев вообще нельзя определить матрицу силовых постоянных, если не сделать предположений о величине части ее элементов. К подобным предположениям, как указывалось, относятся предположения о малости недиагональных элементов по сравнению с диагональными, равенстве нулю силовых постоянных взаимодействия удаленных координат, неизменности силовых постоянных отдельных атомных групп в ряду сходных соединений. Эти предположения базируются на определенном представлении о характере химических сил в молекуле и существовании характеристических колебаний.

С определенными допущениями описанные методы могут быть распространены и на исследование гомологических рядов. При этом часть силовых постоянных всегда полагается равной нулю, а часть считается неизменной хотя бы в пределах двух-трех близких молекул ряда. Именно на этой основе и создан существующий набор силовых постоянных для молекул и функциональных групп, вполне удовлетворительный, как показывают многочисленные расчеты конкретных соединений. Однако необходимо помнить, что в силу отмеченных ограничений силовые постоянные найдены с определенной погрешностью, которая может быть особенно велика в недиагональных элементах. Большим недостатком является невозможность в настоящее время объективно оценить эту погрешность. Однако это обстоятельство на данном этапе практически не составляет ограничения для исследования частот и форм колебаний многоатомных молекул, но его следует учитывать при всех попытках сопоставления величин силовых постоянных и других параметров молекулы. Именно в силу этого не вызывает в ряде случаев доверия передко встречающееся в литературе сопоставление силовых постоянных и межатомных расстояний, энергий связей и т. п.

Наиболее достоверным набором силовых постоянных следует считать тот, который с достаточной точностью описывает частоты колебаний данной молекулы и имеющихся ее изотопозамещенных, а также сохраняется в ближайших членах гомологического ряда.

\* \* \*

Развитие исследований многоатомных молекул методами колебательной спектроскопии характеризуется прежде всего все большим применением теоретического анализа для решения прикладных задач. Причина этого заключается как в постоянном усложнении объектов и задач исследования, так и в постепенном осознании экспериментаторами того факта, что в основном только на базе теоретического анализа можно более или менее уверенно разделить различные причины, приводящие к наблюдаемым в спектрах явлениям и сделать достаточно обоснованные выводы о внутримолекулярных взаимодействиях. Выбор для решения прикладных задач соответствующих спектральных признаков также должен быть обоснован теоретическим анализом. Таким образом, современное спектрохимическое исследование неизбежно должно являться

тесным сочетанием расчета спектра модели изучаемой молекулы и эксперимента.

Возникает, однако, необходимость проведения обширных вычислений, и поэтому теоретические методы не могут быть внедрены в практику спектрохимических исследований до тех пор, пока вся расчетная часть не будет целиком возложена на ЭВМ и не сведется фактически к представлению исходных данных, вводимых в машину. В последние годы в этом направлении достигнут значительный прогресс. Появились программы, осуществляющие не только решение уравнений колебаний, но и их составление<sup>20</sup>, а также производящие ряд других операций. Значительно хуже дело обстоит с разработкой программ решения обратной спектральной задачи и автоматической расшифровкой спектров гомологических рядов. Существующие программы еще далеки от совершенства и имеют весьма ограниченные возможности.

Широкое использование в практике спектрохимических работ ЭВМ позволяет с очень небольшими затратами труда (например, подготовка материала для расчета 9—10-атомной молекулы по программе, разработанной одним из авторов этой статьи<sup>20</sup>, занимает всего два, два с половиной часа) в короткое время проводить большое количество расчетов выбранных молекул с целью установления характеристики колебаний, причин сдвигов частот при тех или иных замещениях и т. д. Появляется также возможность использовать теоретические методы для анализа разного рода закономерностей и отнесения частот в тех соединениях, для которых система силовых постоянных еще недостаточно разработана.

Одновременно с этим решается и еще одна чрезвычайно важная задача, а именно, становится возможным проведение квалифицированных численных расчетов спектров молекул лицами, не овладевшими в полной мере математическим аппаратом теории. Последнее при развитой системе программ вообще не является необходимым, как это ни парадоксально выглядит на первый взгляд. Так удается обойти великий принцип: «Никто необъятного объять не может!» — и довести современные теоретические методы до широких масс спектроскопистов, не возлагая на них большой дополнительной нагрузки по изучению ряда новых дисциплин.

Вычислительные методы теории, опирающейся на ЭВМ, дают в руки исследователя мощный инструмент изучения спектров, но этим инструментом надо уметь пользоваться. Главная трудность практического применения современных теоретических методов как раз и состоит, после перевода всей вычислительной части на ЭВМ, именно в выборе задачи, в которой эти методы могут быть применены с наибольшей эффективностью.

Изучение колебательных спектров превратилось в одно из основных средств изучения строения и свойств многоатомных молекул. Трудно даже приблизительно перечислить тот громадный круг вопросов, который решается методами колебательной спектроскопии. Методы колебательной спектроскопии далеко не исчерпали своих возможностей. Нет сомнения, что в ближайшие годы мы будем свидетелями значительного прогресса в этой области науки. При этом прежде всего должен произойти процесс массового внедрения уже разработанных теоретических методов, бывших еще недавно достоянием узкой группы специалистов, в повседневную практику спектральных лабораторий. Следствием этого несомненно явится резкое повышение уровня спектрохимических исследований. Этот процесс уже происходит, о чем, в частности, свидель-

ствует непрерывно возрастающая доля расчетных работ в общем числе публикаций.

Одновременно во всей своей остроте на повестку дня выдвигается вопрос о дальнейшем совершенствовании самой теории и разработке новых ее аспектов. К сожалению, приходится констатировать, что эта работа сейчас ведется недостаточно быстрыми темпами.

## 5. Приложение

В табл. 2 перечислены соединения, колебательные спектры которых были рассчитаны и результаты опубликованы в отечественной литературе к середине 1964 г. В скобках после названия соединения приведены формулы изотопозамещенных молекул, спектры которых были использованы для определения набора силовых постоянных.

В табл. 3 дана сводка силовых постоянных связей и валентных углов, а также постоянных их взаимодействий для некоторых важнейших атомных групп органических молекул.

ТАБЛИЦА 2

Метан ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{CHD}_3$ ,  $\text{CD}_4$ )<sup>14</sup>; этан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{D}_6$ )<sup>14</sup>; пропан<sup>14, 57, 58</sup>; бутан<sup>57—59</sup>; изобутан ( $\text{HC}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{DC}(\text{CH}_3)_3$ )<sup>14, 61</sup>; 2,3-диметилбутан<sup>62</sup>; пентан<sup>60</sup>; изопентан<sup>14</sup>; тетраметилметан<sup>14</sup>; циклопропан ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{D}_6$ )<sup>63</sup>; метилциклогексан<sup>64</sup>; 1,1-диметилциклогексан<sup>64</sup>; циклобутан<sup>65</sup>; циклопентан ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{D}_{10}$ )<sup>66—69</sup>; циклогексан ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{D}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ )<sup>70, 71</sup>; метилциклогексан<sup>71</sup>; этилциклогексан<sup>72</sup>; *транс*-1,4-диметилциклогексан<sup>71</sup>; *цис*-1,3,5- trimетилциклогексан<sup>71</sup>; галоидпроизводные метана<sup>14, 41</sup>; хлорпроизводные этана<sup>14</sup>; метиловый спирт ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )<sup>14</sup>; метилмеркаптан<sup>14</sup>; этилен ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ ,  $\text{C}_2\text{HD}_3$ , *a*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ , *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ , *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ )<sup>14, 73, 74</sup>; пропилен ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{D}_6$ )<sup>75</sup>; бутен-1<sup>78</sup>, *цис*-бутен-2<sup>76</sup>; *транс*-бутен-2<sup>76</sup>; изобутилен<sup>77</sup>; *цис*- и *транс*-изомеры этилена<sup>79, 80</sup>; тетраметилэтilen<sup>78</sup>; 1,4-пентадиен<sup>78</sup>; галоидпроизводные этилена<sup>81, 82</sup>; аллен ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{HDC}_3\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{D}_4$ )<sup>83, 85</sup>; метилаллен<sup>85</sup>; 1,1-диметилаллен<sup>78</sup>; цикlobутен ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{D}_6$ )<sup>84</sup>; бутадиен ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{D}_6$ )<sup>56, 88</sup>; ацетилен ( $\text{H}_2\text{C}_2$ ,  $\text{HDC}_2$ ,  $\text{D}_2\text{C}_2$ )<sup>39</sup>; винилметиловый эфир<sup>87</sup>; винилметилсульфид<sup>88</sup>; цианистоводородная кислота ( $\text{HCN}$ ,  $\text{DCN}$ )<sup>39</sup>; ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )<sup>44</sup>; моно-, ди- и трихлорацетонитрил<sup>45</sup>; цианамид ( $\text{H}_2\text{NCN}$ ,  $\text{D}_2\text{NCN}$ )<sup>89</sup>; нитрометан ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2^-$ )<sup>90</sup>; нитроэтан<sup>90</sup>; *гем*-динитроэтан<sup>56</sup>; тринитрометан [ $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ ,  $\text{DC}(\text{NO}_2)_3$ ]<sup>55</sup>; силан ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{D}_2$ ,  $\text{SiHD}_3$ ,  $\text{SiD}_4$ )<sup>91</sup>; метилсилан ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SiD}_3$ )<sup>92, 93</sup>; диметилсилан<sup>93</sup>; trimetilsilan<sup>93</sup>; тетраметилсилан [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{CD}_3)_4$ ]<sup>94</sup>; галоидметилсиланы<sup>95—99</sup>; дисилан ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{D}_6$ )<sup>100</sup>; хлорметилгерман<sup>101</sup>; четырехиодистый германий<sup>102</sup>; бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )<sup>103—105</sup>; толуол ( $\text{C}_6\text{H}_5$  —  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ )<sup>106—108</sup>; этилбензол<sup>109</sup>; изопропилбензол<sup>110</sup>; ортоксилол<sup>111, 112</sup>; метаксилол<sup>113</sup>; параксилол<sup>114</sup>; 1,3-диэтилбензол<sup>115</sup>; мезитилен<sup>116, 117</sup>; дурол<sup>116, 117</sup>; 1,2,3-триметилбензол<sup>118</sup>; дифенил ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{D}_4$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{D}_6$ ,  $\text{C}_{12}\text{D}_{10}$ )<sup>119—121</sup>; нафталин ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{D}_4$ ,  $\beta$ - $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{D}_4$ ,  $\text{C}_{10}\text{D}_8$ )<sup>122—124</sup>; пиридин ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{DN}$ , 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{DN}$ , 3- $\text{C}_5\text{H}_4\text{DN}$ , 2,6- $\text{C}_5\text{H}_4\text{D}_2\text{N}$ , 3,5- $\text{C}_5\text{H}_3\text{D}_2\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )<sup>125, 126</sup>; пиразин<sup>127</sup>; *s*-триазин ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ ,  $\text{C}_2\text{D}_3\text{N}_3$ )<sup>127</sup>; *s*-тетразин ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HDN}_4$ ,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{N}_4$ )<sup>127</sup>; цикlopentадиенильное кольцо ферроцена ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{C}_5\text{D}_5$ )<sup>128</sup>; гидроперекисная группа ( $\text{C}-\text{O}-\text{OH}$ )<sup>129</sup>; trimetilfosfat<sup>130</sup>; trimetiltiionfosfat<sup>130</sup>; трихлорфосфат<sup>131</sup>, трибромфосфат<sup>131</sup>; трихлортрофосфат<sup>131</sup>; трибромтиофосфат<sup>131</sup>; аммиак ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$ )<sup>14</sup>; метиламин ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ND}_2$ ,  $\text{CD}_3\text{ND}_2$ )<sup>132</sup>; молекулярный комплекс аммиака с трехфтористым бором ( $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_2\text{D}$ ,  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{ND}_3$ )<sup>133</sup>; тетрагалогениды  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Pb}$ <sup>134</sup>; борный ангидрид ( $\text{B}_2^{10}\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2^{11}\text{O}_3$ ,  $\text{B}^{10}\text{B}^{11}\text{O}_3$ )<sup>135</sup>; сульфид бора ( $\text{B}_2^1\text{S}_3$ ,  $\text{B}_2^{11}\text{S}_3$ )<sup>135</sup>;  $\text{SF}_4$ <sup>136</sup>;  $\text{SF}_5\text{Cl}$ <sup>137</sup>; четырехиодистый титан<sup>138</sup>; силикаты<sup>139—141</sup>; ион  $\text{UO}_2^{2+}$ <sup>142</sup>, вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{HTO}$ ,  $\text{DTO}$ ,  $\text{T}_2\text{O}$ )<sup>143</sup>; сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{D}_2\text{S}$ ,  $\text{HDS}$ ,  $\text{DTS}$ ,  $\text{HTS}$ ,  $\text{T}_2\text{S}$ )<sup>143, 144</sup>; селеноводород ( $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{HDSe}$ ,  $\text{D}_2\text{Se}$ ,  $\text{HTSe}$ ,  $\text{DTSe}$ ,  $\text{T}_2\text{Se}$ )<sup>143</sup>.

ТАБЛИЦА 3

Силовые постоянные (в ед.  $10^6 \text{ см}^{-2}$ )

Соединение	Координаты <i>i</i> и <i>j</i>	<i>K<sub>i</sub></i>	<i>K<sub>j</sub></i>	<i>K<sub>ij</sub></i>	Ссылки на литературу
Этан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$		8,34 8,34 7,02 8,34 0,92	8,34 7,02 0,92 0,71 0,71	0,05 0,05 0,43 0,35 -0,035	14
Пропан $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		7,02 7,02	7,02 0,80	0 0,43	14, 57, 58
Фторметан $\text{H}_3\text{CF}$		8,53 9,80 0,76	9,80 1,56 1,56	0,30 1,25 0,12	14
Хлорметан $\text{H}_3\text{CCl}$		8,53 5,80 0,75	5,80 1,10 1,10	0,15 0,80 0,12	14, 41
Бромметан $\text{H}_3\text{CBr}$		8,53 4,60 0,73	4,60 0,95 0,95	0,40 0,65 0,11	14, 41
Иодметан $\text{H}_3\text{CI}$		8,53 3,90 0,72	3,90 0,85 0,85	0,08 0,55 0,40	14, 41
Метиловый спирт $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$		8,0 12,65	12,65 1,15	0 0,40	14
Метилмеркаптан $\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$		5,0 6,5	6,5 1,05	0 0,50	14

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Соединение	Координаты <i>i</i> и <i>j</i>	<i>K<sub>i</sub></i>	<i>K<sub>j</sub></i>	<i>K<sub>ij</sub></i>	Ссылки на литературу
Метиламин H <sub>3</sub> C—NH <sub>2</sub>		10,77 10,77 10,77	10,77 8,60 0,80	0,05 0,05 0,40	132
Этилен H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>		14,2 8,63 14,2 8,63 0,80	8,63 8,63 0,80 0,58 0,58	0,10 0,03 0,45 0,37 -0,035	14, 73, 74
Пропилен H <sub>2</sub> C=CH—CH <sub>3</sub>		14,2	7,02	0,10	75
Изобутилен H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		7,02	7,02	0	78
Фторэтилен H <sub>2</sub> C=CFH		15,00 15,00 10,20 10,20	10,20 1,07 8,82 0,73	0,50 1,00 0,30 1,00	81
Хлорэтилен H <sub>2</sub> C=CClH		14,20 14,20 6,00 6,00	6,00 1,11 8,80 0,69	0,28 0,80 0,15 0,66	81
Аллен H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>		15,05 15,05	15,05 8,55	0,15 0,25	83, 85
Мелиаллен H <sub>3</sub> CHC=C=CH		15,05 15,05	15,05 7,02	0,15 0,10	85
Бутадиен H <sub>2</sub> C=CH—CH=CH <sub>2</sub>		12,00 12,00 12,00	10,40 12,00 8,63	0,40 -1,50 0,10	55

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Соединение	Координанты <i>i</i> и <i>j</i>	<i>K<sub>i</sub></i>	<i>K<sub>j</sub></i>	<i>K<sub>ij</sub></i>	Ссылки на литературу
Ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{C}^i \equiv \text{C}^j - \text{H}$	24,48	9,85	0,20	39
Цианистоводородная кислота HCN	$\text{N}^i \equiv \text{C}^j - \text{H}$	27,70	9,70	0,20	39
Ацетонитрил $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$	$\text{N}^i \equiv \text{C}^j - \text{C}$	27,70	8,40	0,20	44
Трихлорацетонитрил $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CN}$	$\text{N}^i \equiv \text{C}^j - \text{C}$ $\text{C}^i - \text{C}^j - \text{Cl}$  $\text{Cl}^i - \text{C}^j - \text{Cl}$ 	27,70 7,80 7,80 5,40	7,80 5,40 1,55 1,50	0,20 0,10 0,85 0,60	45
Нитрометан $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	$\text{O}^i - \text{N}^j - \text{O}$ $\text{C}^i - \text{N}^j - \text{O}$  $\text{O}^i - \text{N}^j - \text{O}$  $\text{C}^i - \text{N}^j - \text{O}$ 	14,00 7,67 14,00 7,67 1,95	14,00 14,00 1,95 1,26 1,26	1,60 0,35 0,55 0,60 -0,06	90
Дисилиан $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$	$\text{H}^i - \text{Si}^j - \text{H}$ $\text{H}^i - \text{Si}^j - \text{Si}$  $\text{Si}^i - \text{Si}^j - \text{H}$  $\text{H}^i - \text{Si}^j - \text{H}$  $\text{Si}^i - \text{Si}^j - \text{H}$ 	4,51 4,51 2,75 4,51 0,602	4,51 2,75 0,602 0,72 0,72	0,03 -0,008 0,30 0,23 0,084	100
Метилсилиан $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$	$\text{C}^i - \text{Si}^j - \text{H}$ 	5,11 5,11	4,31 0,932	-0,008 0,346	92, 93
Хлортриметилсилан $\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}^i - \text{Si}^j - \text{Cl}$  $\text{C}^i - \text{Si}^j - \text{C}$ 	5,077 5,077 5,077	4,00 1,247 0,845	0,080 0,35 0,35	96

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

Соединение	Координаты <i>i</i> и <i>j</i>	<i>K<sub>i</sub></i>	<i>K<sub>j</sub></i>	<i>K<sub>ij</sub></i>	Ссылки на литературу
Хлортриметилгерман $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$		4,48	2,75	0,08	101
		4,48	1,245	0,35	
		4,48	0,68	0,40	
		1,245	1,245	0,315	
Бензол $\text{C}_6\text{H}_6$		11,36	11,36	1,04	103-105
		11,36	11,36	-0,87	
Аммиак $\text{H}_3\text{N}$		10,72	10,72	0,05	14
		10,72	0,79	0,40	
		0,79	0,79	-0,07	

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ельяшевич, ДАН, **28**, 605 (1940).
2. М. А. Ельяшевич, ЖФХ, **15**, 847 (1941).
3. М. А. Ельяшевич, Изв. АН СССР, сер. физ., **5**, 165 (1941).
4. М. А. Ельяшевич, ЖФХ, **15**, 831 (1941).
5. М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ, **13**, 65 (1943).
6. М. А. Ельяшевич, Усп. физ. наук, **28**, 482 (1946).
7. E. Wilson, J. Chem. Phys., **7**, 1047 (1939).
8. E. Wilson, Там же, **9**, 76 (1941).
9. E. Wilson, B. Crawford, Там же, **9**, 329 (1941).
10. Е. Вильсон, Дж. Дешнуз, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, М., ИЛ, 1960.
11. Л. С. Маяниц, Тр. ФИАН, **5**, 167 (1950).
12. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ЖФХ, **17**, 145 (1943).
13. Л. С. Маяниц, ДАН, **43**, 372 (1944).
14. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
15. М. В. Волькенштейн, J. of Phys., **5**, 185 (1941).
16. М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ, **11**, 642 (1941).
17. М. А. Ельяшевич, М. В. Волькенштейн, J. of Phys., **9**, 101 (1945).
18. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, ЖЭТФ, **15**, 124 (1945).
19. А. М. Богомолов, Канд. диссертация, Саратов, Гос. ун-т, 1963 г.
20. Л. А. Грибов, В. В. Жогина, Оптика и спектроск., **17**, 832 (1964).
21. Л. С. Маяниц, ЖЭТФ, **25**, 393 (1953).
22. Л. А. Грибов, Оптика и спектроск., **16**, 713 (1964).
23. Л. А. Грибов, В. Н. Смирнов, Усп. физ. наук, **75**, 527 (1961).
24. Е. С. Кембле, D. G. Bourgine, Nature, **117**, 789 (1926).
25. D. G. Bourgine, Phys. Rev., **29**, 794 (1927).
26. E. B. Wilson, A. J. Weiss, J. Chem. Phys., **14**, 578 (1946).
27. D. A. Ramsay, J. Am. Chem. Soc., **74**, 72 (1952).
28. Л. М. Свердлов, Оптика и спектроск., **4**, 729 (1959).
29. Л. М. Свердлов, Там же, **7**, 21 (1959).
30. Л. М. Свердлов, Там же, **7**, 152 (1959).
31. Л. М. Свердлов, Там же, **8**, 253 (1960).
32. Л. М. Свердлов, Там же, **10**, 33 (1961).
33. Л. А. Грибов, Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, Изд. АН СССР, М., 1963.

34. Л. А. Грибов, ДАН, **127**, 788 (1959).  
 35. Л. А. Грибов, Оптика и спектроск., **8**, 769 (1960).  
 36. Л. А. Грибов, Там же, **9**, 176 (1960).  
 37. Л. А. Грибов, Там же, **9**, 658 (1960).  
 38. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Там же, **12**, 546 (1962).  
 39. Е. М. Попов, Л. А. Грибов, Там же, **12**, 703 (1962).  
 40. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Там же, **13**, 663 (1962).  
 41. Е. М. Попов, Л. А. Грибов, Оптика и спектроск., сб. II. Молек. спектр., 1963, 82.  
 42. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, Там же, стр. 87.  
 43. Л. А. Грибов, Е. М. Попов, ДАН, **146**, 59 (1962).  
 44. Е. М. Попов, В. П. Рощупкин, Оптика и спектроск., сб. II, Молек. спектр., 1963, 166.  
 45. В. П. Рощупкин, Е. М. Попов. Оптика и спектроск., **15**, 202 (1963).  
 46. Е. М. Попов, В. А. Шляпочников, Там же, **14**, 779 (1963).  
 47. М. А. Ковнер, Б. Н. Снегирев, ДАН, **112**, 835 (1957).  
 48. Л. А. Свердлов, Оптика и спектроск., **11**, 774 (1961).  
 49. Б. Н. Снегирев, М. А. Ковнер, Там же, **8**, 880 (1960).  
 50. Л. М. Свердлов, Там же, **15**, 814 (1963).  
 51. Б. Н. Снегирев, Там же, **15**, 816 (1963).  
 52. Л. С. Маяниц, Теория и расчет колебаний молекул, ГИТЛ, М., 1960.  
 53. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул, М., ИЛ, 1963.  
 54. J. Jessop, H. Thottrop, Spectrochim. Acta, **13**, 217 (1958).  
 55. Е. М. Попов, В. А. Шляпочников, Оптика и спектроск., **15**, 325 (1963).  
 56. Г. А. Коган, Е. М. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1393.  
 57. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ДАН **32**, 481 (1941).  
 58. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ЖФХ, **17**, 145 (1943).  
 59. Р. И. Подловченко, М. М. Сущинский, Оптика и спектроск., **2**, 49 (1957).  
 60. Б. И. Степанов, Acta Phys. Chem., **22**, 238 (1947).  
 61. Т. И. Кузнецова, М. М. Сущинский, Оптика и спектроск., **10**, 41 (1961).  
 62. Р. И. Подловченко, Л. М. Свердлов, М. М. Сущинский, Там же, **6**, 146 (1959).  
 63. Л. М. Свердлов, Е. П. Крайнов, Там же, **3**, 54 (1957).  
 64. Л. М. Свердлов, Е. П. Крайнов, Там же, **7**, 460 (1959).  
 65. Е. П. Крайнов, Н. И. Прокофьева, Л. М. Свердлов, Там же, **16**, 566 (1964).  
 66. Р. С. Лебедев, Там же, **6**, 154 (1959).  
 67. Р. С. Лебедев, А. В. Сечкарев, Там же, **7**, 164 (1959).  
 68. Л. М. Свердлов, Н. И. Прокофьева, Там же, **7**, 588 (1959).  
 69. Л. М. Свердлов, Н. И. Прокофьева, Там же, **9**, 184 (1960).  
 70. Г. А. Александров, Там же, **3**, 202 (1957).  
 71. Т. И. Кузнецов, М. М. Сущинский, Оптика и спектроск., сб. II, Молек. спектр., 1963, 144.  
 72. Г. А. Александров, Оптика и спектроск., **5**, 128 (1958).  
 73. Л. М. Свердлов, Н. Л. Пахомова, ЖЭТФ, **26**, 64 (1954).  
 74. Л. М. Свердлов, Н. Л. Пахомова, ДАН, **91**, 51 (1953).  
 75. Л. М. Свердлов, ДАН, **106**, 80 (1956).  
 76. Л. М. Свердлов, Оптика и спектроск., **1**, 753 (1956).  
 77. Л. М. Свердлов, О. Н. Виноградова, ДАН, **100**, 45 (1955).  
 78. Л. М. Свердлов, М. Г. Борисов, Н. В. Тарасова, Оптика и спектроск., **5**, 354 (1958).  
 79. Л. С. Маяниц, Там же, **5**, 369 (1958).  
 80. Л. С. Маяниц, Там же, **5**, 511 (1958).  
 81. Л. М. Свердлов, Ю. В. Клочковский, В. С. Кукина, Т. Д. Межуева, Там же, **9**, 728 (1960).  
 82. М. Рытель, Там же, **16**, 739 (1964).  
 83. Л. М. Свердлов, Там же, **2**, 540 (1957).  
 84. Л. М. Свердлов, Е. П. Крайнов, Там же, **13**, 169 (1962).  
 85. Л. М. Свердлов, М. Г. Борисов, Там же, **9**, 432 (1960).  
 86. Л. М. Свердлов, Н. В. Тарасова, Там же, **9**, 304 (1960).  
 87. Е. М. Попов, Г. И. Каган, Там же, **12**, 194 (1962).  
 88. Е. М. Попов, Г. И. Каган, Там же, **11**, 730 (1961).  
 89. Ю. И. Мушкин, А. И. Финкельштейн, Там же, **13**, 289 (1962).  
 90. Е. М. Попов, В. А. Шляпочников, Оптика и спектроск., сб. II, Молек. спектр., 1963, 115.  
 91. И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроск., **2**, 310 (1957).  
 92. И. Ф. Ковалев, Там же, **4**, 560 (1958).  
 93. И. Ф. Ковалев, Там же, **8**, 315 (1960).  
 94. И. Ф. Ковалев, Там же, **6**, 594 (1959).

95. И. Ф. Ковалев, Там же, **15**, 186 (1963).  
 96. И. Ф. Ковалев, Там же, **10**, 707 (1961).  
 97. И. Ф. Ковалев, Физ. проблемы спектр., **1**, 360 (1961).  
 98. И. Ф. Ковалев, Оптика и спектроск., **13**, 335 (1962).  
 99. И. Ф. Ковалев, Там же, **13**, 63 (1962).  
 100. И. Ф. Ковалев, Там же, **3**, 552 (1957).  
 101. С. В. Маркова, Оптика и спектроск., сб. II, Молек. спектр., 1963, 173.  
 102. И. Н. Годнев, А. С. Свердлин, Н. И. Ушакова, Оптика и спектроск., **2**, 704 (1957).  
 103. М. А. Ковнер, ДАН, **91**, 499 (1953).  
 104. М. А. Ковнер, ДАН, **97**, 65 (1954).  
 105. М. А. Ковнер, ЖЭТФ, **26**, 598 (1954).  
 106. М. А. Ковнер, ЖЭТФ, **26**, 704 (1954).  
 107. М. А. Ковнер, Г. В. Перегудов, Оптика и спектроск., **5**, 134 (1958).  
 108. Г. В. Перегудов, М. А. Ковнер, Оптика и спектроск., сб. II, Молек. спектр., 1963, 155.  
 109. М. А. Ковнер, А. М. Богомолов, Оптика и спектроск., **1**, 364 (1956).  
 110. М. А. Ковнер, А. В. Калякин, Оптика и спектроск., сб. II, Молек. спектр., 1963, 162.  
 111. М. А. Ковнер, А. М. Богомолов, Оптика и спектроск., **7**, 751 (1959).  
 112. А. М. Богомолов, Там же, **10**, 322 (1961).  
 113. М. А. Ковнер, А. М. Богомолов, Там же, **4**, 301 (1958).  
 114. А. М. Богомолов, Там же, **12**, 186 (1962).  
 115. А. М. Богомолов, Там же, **13**, 159 (1962).  
 116. М. А. Ковнер, ДАН, **97**, 229 (1954).  
 117. М. А. Ковнер, Оптика и спектроск., **1**, 348 (1956).  
 118. А. М. Богомолов, Там же, **13**, 331 (1962).  
 119. М. А. Ковнер, Там же, **1**, 742 (1956).  
 120. Г. В. Перегудов, Там же, **9**, 295 (1960).  
 121. Г. В. Перегудов, Физ. проблемы спектр., **1**, 367 (1961).  
 122. Н. И. Жирнов, Оптика и спектроск., **9**, 734 (1960).  
 123. Г. В. Перегудов, Там же, **11**, 735 (1961).  
 124. Е. И. Крайнов, Там же, **16**, 763 (1964).  
 125. М. А. Ковнер, Ю. С. Коростелев, В. И. Березин, Там же, **10**, 457 (1961).  
 126. В. И. Березин, Там же, **15**, 310 (1963).  
 127. В. И. Березин, Там же, **16**, 240 (1964).  
 128. Л. С. Маяниц, Б. В. Лошин, Г. Б. Шалтунер, Там же, **13**, 317 (1962).  
 129. М. А. Ковнер, А. В. Калякин, А. П. Ефимов, Там же, **8**, 128 (1960).  
 130. Л. С. Маяниц, Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Там же, **7**, 170 (1959).  
 131. Л. С. Маяниц, Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Там же, **6**, 589 (1959).  
 132. М. Я. Ягудаев, Е. М. Попов, И. П. Яковлев, Ю. Н. Шейнкер, Изв. АН ССР, ОХН, **1964**, 1189.  
 133. А. А. Бабушкин, И. Ф. Ковалев, В. М. Емельянов. Оптика и спектроск., **4**, 468 (1958).  
 134. Ю. А. Пентин, Э. Г. Тетерин, Физ. проблемы спектр., **1**, 357 (1961).  
 135. В. М. Татевский, Г. С. Колтев, А. А. Мальцев, Оптика и спектроск., **11**, 724 (1961).  
 136. К. Венкатесварлу, К. Пиллан, Там же, **11**, 51 (1961).  
 137. К. Венкатесварлу, К. Пиллан, Там же, **11**, 46 (1961).  
 138. Н. И. Ушанова, И. Н. Годнев, И. В. Орлова, Там же, **5**, 567 (1958).  
 139. Б. И. Степанов, А. М. Прима, Там же, **4**, 734 (1958).  
 140. Б. И. Степанов, А. М. Прима, Там же, **5**, 15 (1958).  
 141. А. М. Прима, Там же, **9**, 452 (1960).  
 142. Ю. Я. Харитонов, Ю. А. Буслаев, Там же, **14**, 586 (1963).  
 143. В. П. Морозов, Н. Т. Кваша, А. Я. Цауне, В. А. Лисовенко, Там же, **15**, 617 (1963).  
 144. Р. Р. Шваниградзе, Ш. З. Джимагидзе, Там же, **12**, 364 (1962).  
 145. J. Heicklen, J. Chem. Phys., **36**, 721 (1962).  
 146. D. Papousek, S. Tomáš, J. Pliva, J. Molecular Spectroscopy, **15**, 502 (1965).  
 147. J. M. Ruth, J. Roger, J. Philipps, J. Chem. Phys., **41**, 1492 (1964).  
 148. И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, т. 2, Физматгиз, М., 1962.

Академия наук СССР  
 Ин-т геохимии и аналитической химии  
 им. В. И. Вернадского  
 Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского