

## Литература

- [1] А. П. Казанцев. ЖЭТФ, 51, 175, 1966.  
 [2] А. Омонт, I. Meunier. Phys. Rev., 169, 92, 1968.  
 [3] Ю. А. Вдовин, В. М. Галицкий. ЖЭТФ, 52, 1345, 1967.  
 [4] Ю. А. Вдовин, Н. А. Добродеев. ЖЭТФ, 55, 1047, 1968.  
 [5] В. Н. Фадеева, Н. М. Терентьев. Таблицы значений интеграла вероятностей. Гостехиздат, М., 1945.

Поступило в Редакцию 30 мая 1969 г.

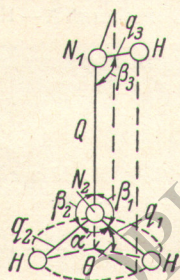
УДК 539.194

## О ЧАСТОТАХ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ N—H ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

С. И. Чекушин и Е. В. Титов

В области валентных колебаний связей N—H в ИК спектрах гидразидов карбоновых кислот R—CO—NH—NH<sub>2</sub> регистрируются две полосы поглощения при ~3330 и ~3450 см<sup>-1</sup> [1, 2] вместо трех ожидаемых. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах других соединений, молекулы которых содержат фрагмент —NH—NH<sub>2</sub>, причем положение указанных полос для каждого класса соединений мало зависит от заместителей.

Теоретическое исследование молекул гидразидов в целом представляется весьма затруднительным, поэтому для выяснения отмеченной выше особенности спектра объектом рассмотрения была выбрана группа —NH—NH<sub>2</sub>. Из дальнейшего будет видно, что даже такая упрощенная модель позволяет получить ответ на вопрос о при-



Геометрия и естественные координаты группы —NH—NH<sub>2</sub>

Таблица 1

Нормированные формы валентных колебаний N—H

ν <sub>внч.</sub> , см <sup>-1</sup>	q <sub>s</sub>	q <sub>as</sub>	q <sub>3</sub>
3336	1.00	—	—
3412	—	-0.88	0.56
3419	—	0.56	0.88

чине исчезновения одной из полос валентных колебаний N—H в ИК спектрах рассматриваемых соединений. По обычной схеме [3] были рассчитаны частоты нормальных колебаний группы —NH—NH<sub>2</sub>. За основу бралась конфигурация молекулы гидразина [4] со следующими геометрическими параметрами: R(N—N) = 1.449 Å, r(N—H) = 1.022 Å, α(HNH) = 106°, β(NNH) = 112°, θ = 90°.

Координаты изменения межъядерных расстояний Q и q<sub>i</sub> и валентных углов α и β<sub>i</sub> приведены на рисунке. Силовые коэффициенты (в 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>) K<sub>q1</sub> = K<sub>q2</sub> = 10.77, K<sub>qq</sub> = 0.05, K<sub>αq</sub> = 0.40, K<sub>βq</sub> = 0.47 были взяты из [5], все остальные — из работы [4]. Силовая постоянная K<sub>q3</sub> была выбрана на 0.2 больше, чем K<sub>q1</sub> = K<sub>q2</sub>, так как связи первого атома азота (N<sub>1</sub>) в гидразидах имеют большой s-характер по сравнению со связями атома N<sub>2</sub>. Основные результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1, где представлены нормированные формы интересующих нас колебаний N—H, следует, что симметричное валентное колебание N—H первичной аминогруппы строго характеристично, тогда как ее антисимметричное колебание сильно взаимодействует с валентным колебанием группы >N—H. Результатом взаимодействия этих колебаний и обмена энергией между ними является то, что в спектре они не разделяются. Кроме того, благодаря сильному взаимодействию два последних колеба-



Таблица 2  
Отнесение частот нормальных колебаний фрагмента — NH—NH<sub>2</sub>

ν <sub>ввч.</sub> , см <sup>-1</sup>	Отнесение	Гидразин [4]		Метиламин [5,6]	
		ν <sub>опыт.</sub> , см <sup>-1</sup>	ν <sub>ввч.</sub> , см <sup>-1</sup>	ν <sub>опыт.</sub> , см <sup>-1</sup>	ν <sub>ввч.</sub> , см <sup>-1</sup>
3419	q <sub>3</sub> (NH)	3350	3339	3427	3430
3412	q <sub>as</sub> (NH)	3325	3337	—	—
3336	q <sub>s</sub> (NH)	3280	3307	3361	3368
1065	Q (NN), β (NNH)	1082	1107	1130	1095
1483	α (HNN), β (NNH)	1587	1565	1473	1475
825	β (NNH), α (HNN), Q (NN)	780	759	1044	1058
1195	β (NNH)	1275	1275	1195	1200
556	β (NNH), α (HNN)	966	954	780	784

ния в отличие от ν<sub>s</sub> не будут характеристичными, будут заметно реагировать на внутренние (различные заместители) и внешние (различные растворители) воздействия, но их расщепления не произойдет. Отсутствие необходимого количества экспериментальных данных не позволяет улучшить принятое нами силовое поле. Данные же табл. 2 свидетельствуют о правомерности применения нашей сильно упрощенной модели: найденные нами частоты разумно согласуются с частотами молекул, силовые, постоянные которых были использованы в расчете. Исключение составляет частота 556 см<sup>-1</sup>, низкое значение которой объясняется нарушением силового поля в результате того, что была отброшена одна из связей.

Улучшению принятой здесь модели и изучению влияния различных возмущений, в том числе и водородной связи, на частоты валентных колебаний N—H мы посвятим специальное исследование.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую признательность А. М. Богомолу за дискуссию и интерес к работе.

#### Литература

- [1] D. Prevorsek. Bull. Soc. chim. France, 795, 1958; M. Mashima. Bull. Soc. chem. Japan, 35, 1882, 1962; 35, 332, 1960; J. Aage. Acta Polytech. Scand. Chem. incl. metallurgy ser., 42, 1, 1965.
- [2] Е. В. Титов, А. П. Греков, В. И. Рыбаченко, В. Н. Шевченко. ТЭХ, 4, 742, 1968.
- [3] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, 1. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [4] Ю. И. Котов, П. С. Коптев, В. М. Татевский. Матер. XV совещ. по спектроскопии. 1, 125, 1963.
- [5] М. Р. Ягудаев, Е. М. Попов, Н. Б. Яковлев, Ю. Н. Шейнкер. Изв. АН СССР, сер. хим., 7, 1189, 1964.
- [6] A. Delleriane, G. Zerbi. J. Chem. Phys., 48, 3573, 1968.

Поступило в Редакцию 2 июня 1969 г.

УДК 535.417 : 621.375.9 : 535

## ЛОЖНАЯ ИНФОРМАЦИЯ В СИГНАЛЕ СКАНИРУЮЩЕГО ИНТЕРФЕРОМЕТРА

Д. А. Соломаха и А. К. Торопов

Методика спектрометрии излучения газового лазера с помощью сканирующих интерферометров (разных геометрий) описана в работах [1-3]. Для устранения ложной информации в сигнале интерферометра производится соответствующий выбор диафрагм, формирующих аппаратную функцию интерферометра, и точное выставление последнего по пучку анализируемого излучения. Практически, однако, устранение ложного сигнала не всегда достижимо и не всегда оправдано.