

важную роль  
раствор. По-  
альных ММВ

(1)

бинирующих  
кулы, входя-  
тенциальной  
налогии с [7]  
формул, при-  
используя до-  
меняется не-  
вуют, в част-  
то искомая  
дим простым

(2)

бужденного  
нкции моле-  
ментальных  
отом обер-

Результаты расчетов значений  $\Delta r_{0-1}$  для молекулы HCl в комплексах с ацетонитрилом и ацетоном (газовая фаза) представлены в табл. 1, где для сравнения приведено также значение  $\Delta r_{0-1}$  изолированной молекулы. Нетрудно видеть, что в рамках сделанных предположений процесс комплексообразования приводит к значительному увеличению анигармоничности потенциальной функции рассматриваемой молекулы. Результаты вычислений ожидаемых изменений частот  $\Delta \nu$  молекулы HCl в различных комплексах при переводе в раствор представлены в табл. 2 и 3. Поскольку в литературе весьма мало данных по интенсивностям ИК полос  $(d\mu/dr)$  галогенидовородов в комплексах, а сведения о значениях  $(d\alpha/dr)$  и  $\mu_e$  вообще отсутствуют, предварительные вычисления были проведены по формуле (1) при использовании значений  $(d\mu/dr)$ ,  $(d\alpha/dr)$  и  $\mu_e$  для изолированной молекулы HCl [ $(d\mu^0/dr)_{r_0} = 0.93 D/\text{\AA}$ ,  $(d\alpha/d)_{r_0} = 1.1 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ ,  $\mu_e = 1.03 D$ ]. Величина онагеровского радиуса (2.15  $\text{\AA}$ ) принималась как и ранее [3, 4] равной вандерваальсовскому радиусу молекулы HCl. Соответствующие данные, приведенные в предпоследнем столбце таблиц 2 и 3, показывают, что даже в этом приближении расчет не только качественно, но и по порядку величины согласуется с экспериментом.

Уточнение рассчитанных значений  $\Delta \nu$  было проведено при использовании опытных данных для  $(d\mu/dr)_{r_e}$ , полученных в работе [9] для комплексов HCl с ацетоном в растворе. Как следует из [9], величина  $(d\mu/dr)_{r_e}$  молекулы HCl, входящей в состав комплекса, составляет около  $4 D/\text{\AA}$ .<sup>1</sup> Поскольку в настоящее время значения  $(d\alpha/dr)_{r_e}$  таких молекул неизвестны, мы были вынуждены использовать уже приведенную величину  $1.1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Величина  $\mu_e$  молекулы HCl в комплексе при расчетах варьировалась в интервале (1.3–1.6)  $D$ . Результаты этих расчетов представлены в последних столбцах табл. 2 и 3. Рассмотрение полученных материалов показывает, что использование уточненных исходных данных приводит к хорошему соответствию между расчетом и экспериментом. Примечательно, что последнее проявляется, в частности, в способности соотношения (1) правильно описывать несколько различающееся действие на спектры неполярного и полярного растворителей.

Таким образом, дополнительное сильное смещение под влиянием растворителя основной ИК полосы молекулы HCl, входящей в состав донорно-акцепторного комплекса, получает естественное количественное объяснение в рамках представлений о влиянии универсальных ММВ. Последнее, в свою очередь, непосредственно свидетельствует о необходимости и важности учета явлений универсального характера при изучении влияния на колебательные спектры молекул в конденсированной фазе специфических межмолекулярных сил типа водородной связи.

#### Литература

- [1] Д. Н. Щепкин. Опт. и спектр., 19, 709, 1965.
- [2] А. В. Иогансен, Э. В. Брбун. Опт. и спектр., 20, 42, 1966.
- [3] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев, О. И. Максимова. Опт. и спектр., 25, 45, 1968.
- [4] О. И. Архангельская, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 778, 1969.
- [5] Д. Н. Щепкин. Канд. дисс. Л., 1969.
- [6] Л. П. Белозерская, Д. Н. Щепкин. Опт. и спектр., Сб. 3, 290, 1967.
- [7] О. И. Архангельская, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 31, 53, 1971.
- [8] М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., 1955.
- [9] С. Я. Хайкин, В. М. Чулановский. Опт. и спектр., 23, 709, 1967.
- [10] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 745, 1963.

Поступило в Редакцию 22 сентября 1970 г.

УДК 539.194

## О РЕЗОНАНСЕ ФЕРМИ В ИНФРАКРАСНОМ СПЕКТРЕ ЦИКЛОПЕНТАНОНА

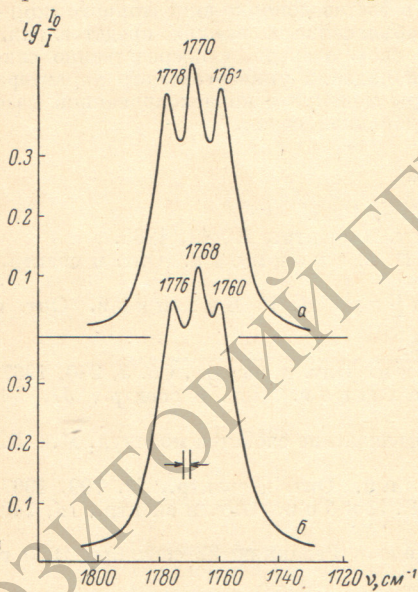
И. М. Гинзбург и В. С. Хлевнюк

Расщепление карбонильной частоты в инфракрасном спектре циклопентанона обусловлено резонансом Ферми между основным тоном  $\nu_{C=O}$  и составным тоном, в который входят деформационные колебания  $\alpha$ -метиленовых групп [1]. В предыдущем сообщении [2] было показано, что относительная интенсивность компонентов дублета и их положение существенно зависят от растворителя. В то время как среднее значение частоты, равное полусумме частот компонентов дублета, практически не ме-

<sup>1</sup> Значение  $(d\mu/dr)_{r_e} = 4.0 D/\text{\AA}$  получено из экспериментальных данных [9] с учетом поправки на влияние эффективного поля световой волны в форме Лорентца [10, 3].

Растворитель	$\nu_{C=O}, \text{ см}^{-1}$			Растворитель	$\nu_{C=O}, \text{ см}^{-1}$		
	$C_6H_6, CO$	$C_6H_5D_5, CO$	расчет [1]		$C_6H_6, CO$	$C_6H_5D_5, CO$	расчет [2]
$C_6H_{12}$	{ 1754 1726	1750	1751	$BrCH_2CH_2Br$	{ 1743 1729	1736	1737
<i>n</i> - $C_7H_{16}$	{ 1753 1725	1746	1749	$C_2H_5NO_2$	{ 1742 1728	1734	1736
$CCl_4$	{ 1746 1724	1741	1741	$CHCl_3$	{ 1742 1727	1734	1734
$Cl_2C=CCl_2$	{ 1748 1726	1742	1743	<i>n</i> - $C_4H_9OH$	{ 1742 1726	1730	1733
$C_6H_6$	{ 1744 1724	1738	1739	$CH_3OH$	{ 1745 1724	1727	1730
Диоксан	{ 1744 1726	1738	1738	$ClCH_2CH_2OH$	{ 1746 1724	1726	1728

няется, частота карбонила, вычисленная в предположении отсутствия резонанса, испытывает характерное для карбонильных соединений изменение с изменением растворителя. Полученные результаты были объяснены как следствие изменения положения карбонильного колебательного уровня, происходящего за счет взаимодействия карбонильной группы с молекулами растворителя.



Инфракрасные спектры поглощения циклопентанона (а) и  $\alpha, \alpha'$ -циклопентанона- $d_4$  (б) в газовой фазе.

ных результатов, согласно которому наблюдаемое в спектрах циклопентанона перераспределение интенсивности компонентов дублета при переходе от инертных растворителей к протонодонорным вызвано изменением знака энергетической разности резонирующих уровней.

При переходе к газовой фазе колебательный уровень карбонильной группы, естественно, повышается и можно ожидать заметного ослабления резонанса по сравнению с растворами. В спектрах газов циклопентанона и  $\alpha, \alpha'$ -циклопентанона- $d_4$  в области  $\nu_{C=O}$  наблюдаются сложные полосы, контуры которых очень близки друг другу. Из этого следует, что, действительно, в свободной молекуле циклопентанона, невозмущенной влиянием среды, резонанс Ферми отсутствует вследствие значительного повышения карбонильного уровня по сравнению с его положением в конденсированной фазе.

По мере перехода к наиболее инертным растворителям ( $CCl_4$ , углеводороды) наблюдалось значительное ослабление низкочастотного компонента дублета, поскольку при этом повышается карбонильный колебательный уровень и увеличивается расстояние между резонирующими уровнями. Было сделано предположение, что если колебательный уровень, отвечающий  $\nu_{C=O}$ , удалось бы как-либо путем еще повысить, то резонанс должен был бы исчезнуть совсем.

С целью проверки данного предположения, а также предложенного в [2] соотношения, с помощью которого вычислялась карбонильная частота в отсутствие резонанса, были получены в области  $\nu_{C=O}$  инфракрасные спектры циклопентанона и  $\alpha, \alpha'$ -циклопентанона- $d_4$  в газовой фазе и в виде растворов в различных растворителях. Результаты представлены на рисунке и в таблице.

В спектрах растворов циклопентанона, у которого атомы водорода  $\alpha$ -метиленовых групп замещены на дейтерий и потому резонанс Ферми отсутствует, наблюдаются одиночные полосы карбонильной группы, частоты которых находятся в хорошем согласии с вычисленными в [2] на основании экспериментальных величин — отношения интенсивности компонентов и величины расщепления дублета Ферми. Это согласие подтверждает предложенное в [2] объяснение эксперименталь-

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	расчет [°]
1736	1737
1734	1736
1734	1734
1730	1733
1727	1730
1726	1728

Спектры получены на модифицированном однолучевом спектрометре ИКС-12 с призмой из фтористого лития и болометром в качестве приемника излучения. Газы снимались в кювете длиной 25 см при давлении 5—7 мм рт. ст. Спектральная ширина щели около  $1770 \text{ см}^{-1}$  составляла  $2 \text{ см}^{-1}$ .

### Литература

- [1] C. L. Angell. Spectrochim. Acta, 11, 926, 1959; G. Allen, P. S. Ellington, G. D. Meakins. J. Chem. Soc., 1909, 1960.  
 [2] И. М. Гинзбург, В. С. Хлевнюк. Опт. и спектр., 26, 183, 1969.

Поступило в Редакцию 25 сентября 1970 г.

УДК 621.375.9 : 635

## УСИЛЕНИЕ НА ЛИНИЯХ 3.51 И 5.57 $\mu\text{м}$ В РАЗРЯДЕ $\text{Xe}^{136}$

Е. Б. Александров, В. Н. Кулясов и А. Б. Мамырин

Известно, что газовый разряд в ксеноне при определенных условиях обладает большим коэффициентом усиления на линиях 3.51 и 5.57  $\mu\text{м}$  [1-3]. Все известные нам работы, посвященные этой теме, были выполнены на естественной смеси изотопов. Переход на чистые изотопы и в особенности на четные обещает существенный рост коэффициента усиления, хотя точные предсказания в этой области затруднительны из-за отсутствия надежных спектроскопических данных по структуре этих линий. В настоящей заметке сообщается об измерениях усиления в разряде  $\text{Xe}^{136}$ . Измерения

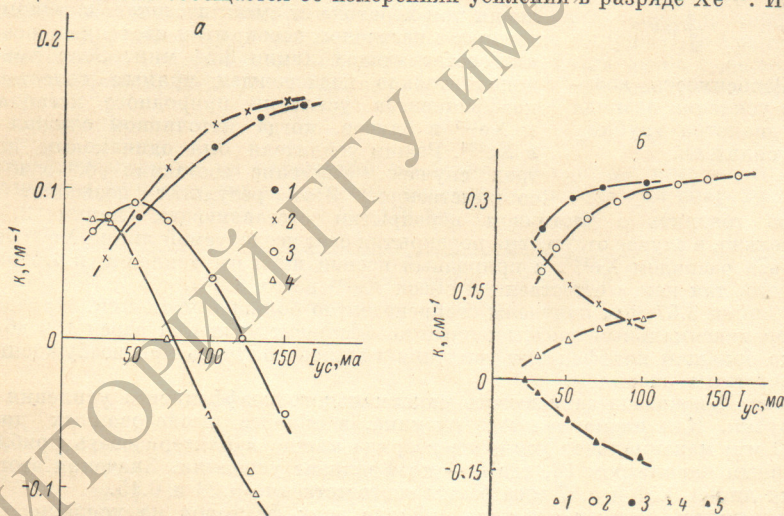


Рис. 1. Зависимость коэффициента усиления разряда  $\text{Xe}^{136}$  от разрядного тока при различных давлениях  $P$ .

а — на линии 3.51  $\mu\text{м}$ , 1 —  $P=2 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $10^{-2}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{-2}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-2}$  тор;  
 б — на линии 5.57  $\mu\text{м}$ , 1 —  $P=10^{-3}$ , 2 —  $2 \cdot 10^{-3}$ , 3 —  $10^{-2}$ , 4 —  $3 \cdot 10^{-2}$ , 5 —  $6 \times 10^{-2}$  тор.

проводились при разных режимах разряда в трубках трех различных диаметров. Результаты, относящиеся к линии 3.51  $\mu\text{м}$ , удовлетворительно согласуются с имеющимися литературными данными для естественной смеси изотопов. Подробное исследование усиления на линии 5.57  $\mu\text{м}$  проведено впервые.

Применялась обычная схема измерения усиления: имелся источник излучения, механический модулятор, исследуемая разрядная трубка-усилитель и приемник InSb, перед которым помещались соответствующие интерференционные фильтры. Сигнал с приемника усиливался и синхронно детектировался в фазе с модуляцией. Усиление находилось по соотношению показаний синхронного детектора при включенном и выключенном разряде в трубке-усилителе.

Источником излучения служила трубка длиной 2.2 м, заполняемая ксеноном  $^{136}$  в равновесии с твердой фазой при  $77^\circ \text{ К}$ . В трубке возбуждался разряд постоянного тока. Большая длина источника полезна для уменьшения обратного влияния усили-