

УДК 535.84-15+539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

П. «ГОРЯЧИЕ» ПОЛОСЫ И АНГАРМОНИЧНОСТЬ
КОЛЕБАНИЙ CS₂, CO₂ И N₂O

A. B. Иогансен

Измерены ангармонические разности частот ряда «горячих» и основных полос колебательных спектров CS₂, CO₂ и N₂O в жидкой фазе и сравнены с аналогичными данными для газа. Найдено, что изменения ангармонических констант в жидкости (0.02–0.2 см⁻¹) на два порядка меньше изменений основных частот, а относительные изменения тех и других сравнимы.

Введение

В предыдущей статье [1] описаны колебательные спектры названных молекул в разнообразных жидкостях, в ряде которых наблюдаются узкие (2.5–7 см⁻¹) основные ИК полосы ν_i . Рядом с ними и с особенно узкой (0.4 см⁻¹) КР полосой ν_1 CS₂ хорошо наблюдаются «горячие» спутники ($\nu_i + \nu_k \leftarrow \nu_k$) [2], которые в противоположность уширенным составным полосам ($\nu_i + \nu_k$) и независимо от ширины полос ν_k сохраняют малую ширину основных полос ν_i . Это решающее преимущество, дополненное преимуществом непосредственного измерения малых ангармонических разностей частот $X_{ik} = (\nu_i + \nu_k - \nu_k) - \nu_i$, делает «горячие» полосы источником наиболее точной информации об ангармоничности колебаний молекул в жидкой фазе (при обычной или повышенной температурах).

Например, весьма слабая, наблюдаемая лишь в миллиметровых слоях жидкого CS₂ ИК полоса ($\nu_1 + \nu_2$) = 1040 см⁻¹ уширена до ~ 30 см⁻¹ и, следовательно, не может быть измерена точнее, чем до 1–2 см⁻¹. Сильные же легко наблюдаемые и в жидкости, и в растворах «горячие» полосы ИК и КР ν_2 и ν_1 на один–два порядка уже (5–2.5 и 2–0.5 см⁻¹) и потому дают ту же частоту 1040.4 см⁻¹ и ангармонические разности X_{21} , X_{12} с точностью до 0.1–0.2 и до сотых долей обратных сантиметров, что приближается к лучшим измерениям КР спектра газообразного CS₂ [3]. При такой (недостижимой по обертонам) точности измерений приобретает больший смысл сравнение констант ангармоничности в жидкости с известными точными данными для газа [3–8].

Невозмущенные колебательные уровни рассматриваемых молекул (и суммы Ферми-диад) описываются [2] уравнением (1)

$$E_v^0 = \sum_i \omega_i^0 v_i + \sum_{i \leq k} x_{ik} v_i v_k + gl^2; \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (1)$$

а в Ферми-диадах расстояния $\Delta_0 = E_{(1)}^0 - E_{(2)}^0$ между невозмущенными уровнями увеличиваются до

$$\Delta = (\Delta_0^2 + 4W^2)^{1/2}, \quad W = \frac{1}{2} [(v_2 + 2)^2 - l^2]^{1/2} W_e. \quad (2)$$

Исследуемые разности частот $X_{ik} = E_{v_iv_k}^0 - E_{v_i}^0 - E_{v_k}^0$, за исключением $X_{32} = x_{23}$, не выражаются через одни константы ангармоничности x_{ik} в (1),

а зависят и от Ферми-резонансных возмущений. Однако для оценки влияния среды нет необходимости заранее отделять вклад Ферми-резонанса и вычислять весь набор x_{ik} . Напротив, целесообразно сопоставить непосредственно измеряемые разности X_{ik} в жидкости и в газе, а интерпретировать по (2) и (1) только изменения δX_{ik} при фазовом переходе.

Результаты

Были измерены частоты более 70 «горячих» полос ИК и КР трех молекул в разнообразных растворах и в жидким сероуглероде; техника описана в [1], примеры наблюдавшихся контуров полос даны на рис. 1, 2 и в [1]; результаты представлены в табл. 1—3 вместе с литературными данными для газов. Отнесение «горячих» полос, за исключением слабейших, не вызывает сомнений; оно согласуется с известным для газов, а также следует из частот ($\nu_i + \nu_k$) и температурой зависимости (ν_1 , CS_2).

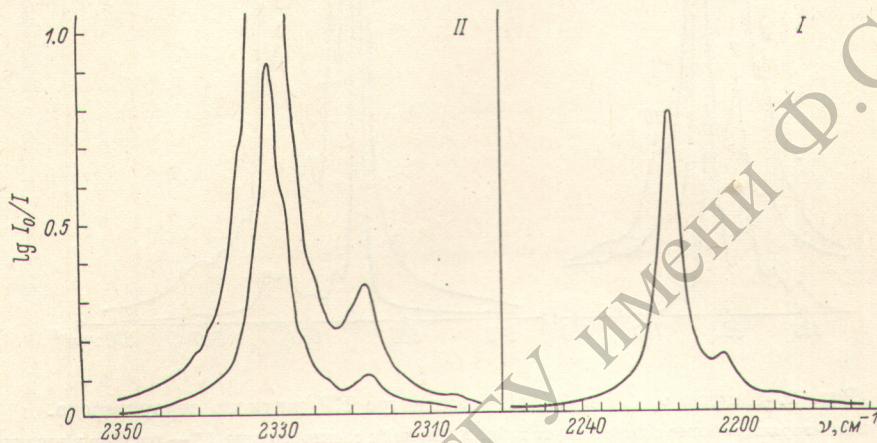


Рис. 1. Полосы ν_3 в ИК спектрах растворов.

I — N_2O в гексахлорбутадиене, 0.2 мм; II — CO_2 в иодистом метилене, 0.2 и 0.5 мм; неровности контура из-за поглощения остаточного CO_2 в приборе.

«Горячие» ИК полосы ν_3 трех молекул и ν_2 CS_2 ¹ измерены в тех, возможно, более различных жидкостях из числа исследованных в [1], где это позволилаширина полос (полосы OCS отброшены из-за их ширины). Измеряли непосредственно X_{ik} как расстояние между пиками одной спектрограммы, графически исключая крыло основной полосы (предполагаемой симметричной). Только в жидком CS_2 (во избежание ошибок сильного поглощения) отсчитывали X_{ik} от $\nu_2 = 392.7 \text{ см}^{-1}$, а не от наблюдаемого максимума ν_2 [1]. Каждое значение X_{ik} в табл. 1 найдено из 2—6 спектров, причем расхождения не превышали обычно 0.2—0.4 cm^{-1} , а в наихудшем случае — 0.7 cm^{-1} ; вместе с приведенными в [1] частотами ν_i табл. 1 дает частоты всех «горячих» ИК полос.

У полос ν_3 CO_2 и N_2O хорошо наблюдаем лишь один спутник (рис. 1) — смещенная, как обычно, вниз и подчас почти изолированная полоса ($\nu_3 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$). В случае CS_2 она сильнее (рис. 1 [1]), и видна вторая, вдвое более смещенная ($\nu_3 + 2\nu_2 \leftarrow 2\nu_2^l$); ожидаемая слабая полоса ($\nu_3 + \nu_1 \leftarrow \nu_1$) должна находиться на 1.5 cm^{-1} ниже ($\nu_3 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$) и, видимо, маскируется последней. Те же спутники наблюдаются и у изотопной полосы $\nu_3^{13}\text{CS}_2$ (рис. 3 [1]), показывая соответствующий теории изотопический эффект в X_{32} (табл. 1).

«Горячие» полосы ν_2 CS_2 (рис. 1 [1]) вследствие Ферми-резонанса смещены более чем обычно и в противоположные стороны: полоса ($\nu_2 + \nu_1 \leftarrow$

¹ Верхний индекс у ν_2^l здесь и далее опускается.

$\leftarrow \nu_1$) вниз, а $(2\nu_2^0 \leftarrow \nu_2)$ — вверх; на последнюю должна накладываться полоса $(3\nu_2^1 \leftarrow 2\nu_2^0)$ с ожидаемой частотой на 1 см^{-1} ниже. В спектрах раствора в вазелиновом масле, где $\nu_2 = 394.15 \text{ см}^{-1}$ наиболее узка (2.4 см^{-1}), наблюдалась повышенная еще на 8.2 см^{-1} слабая полоса 411.7 см^{-1} , отнесенная к $(3\nu_2^1 \leftarrow 2\nu_2^0)$. Это (единственно приемлемое) отнесение дает невозмущенный уровень $E_{0220}^0 = 788.9 \text{ см}^{-1}$ и сумму констант $x_{22} + g = 0.3 \text{ см}^{-1}$, практически совпадающую со значением 0.17 см^{-1} в газе (из частот «горячих» полос ν_2 в [6]).

В спектрах КР жидкого CS_2 (рис. 2), несмотря на недостаточное спектральное разрешение ($\geq 0.8 \text{ см}^{-1}$, [1]), найдено большинство наблюдавшихся в газе [3] спутников ν_1 и $2\nu_2^0$, а также некоторые не сообщавшиеся

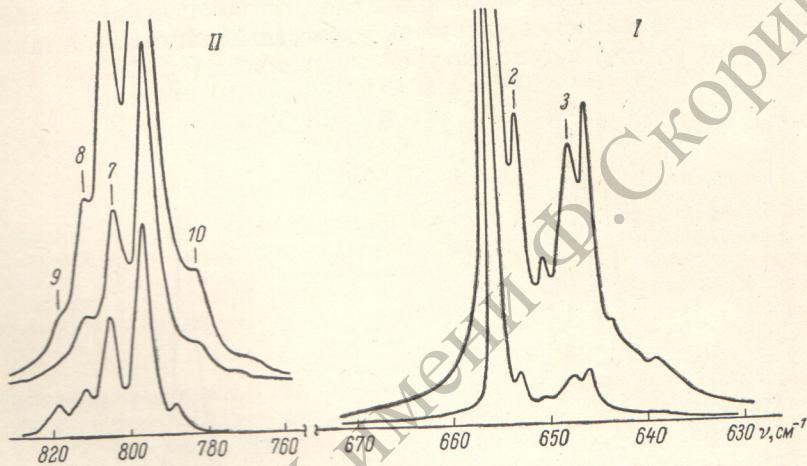


Рис. 2. Полосы ν_1 (I) и $2\nu_2^0$ (II) в спектре КР жидкого сероуглерода. Нумерация «горячих» полос соответствует табл. 2. Нижняя спектограмма II — раствор в вазелиновом масле.

ранее компоненты $2\nu_2$ (табл. 2). В растворах недоставало интенсивности (разрешения) для выявления всех деталей структуры полос, а погрешности вдвое превосходили указанные для жидкости (табл. 3). Разности частот X_{ik} в спектрах КР (табл. 3) измеряли, как и в ИК спектрах, между пиками одной спектограммы; они усреднены по 5–10 спектрам жидкости и 2–4 спектрам растворов (в зависимости от интенсивности пика); погрешности полученных значений (табл. 3) меньше (абсолютной) неточности частот табл. 2.

Правильности и точности наших измерений свидетельствует сходимость величин X_{12} и X_{21} , которые теоретически обязаны совпадать, поскольку отличаются лишь перестановкой слагаемых уровней. Действительно, независимо измеренные по спектрам КР и ИК разности частот X_{12} и X_{21} для всех четырех идентичных систем в табл. 3 и I совпадают практически точно (расхождения $\leq 0.15 \text{ см}^{-1}$ незначительны).

Ширина «горячих» полос ИК и КР, где удавалось ее измерить, почти всегда совпадала в пределах ошибок (10–25%) с шириной основных полос (рис. 1 и I); аналогичное постоянство ширины в прогрессии обертонов $2\nu_2$ видно по рис. 2. Однако есть исключения из этого правила: полоса КР $(\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2)$ в растворах сравнима с ν_1 ($< 1 \text{ см}^{-1}$), но в чистой жидкости испытывает пятикратное уширение до 2.2 см^{-1} . Это создает кажущуюся аномалию (пиковую) интенсивности: «горячий» пик в чистой жидкости меньше соседнего изотопного (рис. 2), а в растворах намного больше его. Примечательно, что $(\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2)$ в жидкости и тем более в растворах существенно уже, чем ν_2 в ИК спектрах, подтверждая неоднородность причин уширения ИК полос (см. [1]). Близость ширин основных и «горячих» полос свидетельствует о незначительности, как пра-

Таблица 1

Разности частот «горячих» и основных ИК полос N_2O , CO_2 и CS_2 в растворах (в см^{-1})

Растворитель	$(\nu_3 + \nu_2 - \nu_1) - \nu_3$				CS_2		
	N_2O	CO_2	$^{12}CS_2$	$^{13}CS_2$	$(\nu_3 + 2\nu_2 - 2\nu_1) - \nu_3$	$(2\nu_2 - \nu_1) - \nu_2$	$(\nu_2 + \nu_1 - \nu_1) - \nu_2$
Перфторуглеводород	-14.5	-12.2	-6.55		-13.2	9.3 ₅	-7.5 ₅
Циклогексан		-12.3	-6.5			9.4 ₅	-7.5 ₀
н.-гептан						9.4	-7.6
Вазелиновое масло	-14.3		-6.45	-6.0	-13.3	9.3 ₅	-7.6
Четыреххлористый углерод	-14.5		-6.5	-6.0	-13.1	9.5 ₅	-7.3
Тетрахлорэтилен	-14.3	-12.3	-6.40	-6.05	-12.9	9.5	
Гексахлорбутадиен	-14.4					9.4	
Трихлорэтилен	-14.3	-12.5					
1,2-дихлорэтан	-14.2					9.4	
Хлороформ	-14.4		-6.5			9.6	
Бромоформ	-14.5	-12.6	-6.7		-13	10.0*	
Иодистый метилен	-14.3					9.8*	
Сероуглерод (жидк.)	-14.3	-12.2					
Бензол		-12.4					
Диоксан						9.3	
Дизтиловый эфир	-14.0						
Нитрометан	-14.2	-12.4					
Ацетонитрил		-12.4					
Диметилсульфоксид							
Среднее в жидкостях	-14.3 ₂ ± 0.10	-12.4 ₀ + 0.12	-6.5 ₀ ± 0.08	-6.0 ₂ ± 0.07	-13.1 ± 0.2	9.4 ₆ ± 0.08	-7.5 ₅ ± 0.1
Газ	-14.24 [⁷]	-12.51 [⁸]	-6.46 [⁵]	-6.01 [⁵]	-	9.67 ** [⁴]	-7.52 [⁴]

* Эти измеренные значения после поправки на изменение A_0 (см. текст) становятся равными 9.6, 9.5 и 7.7 см^{-1} ; последние использованы при усреднении.
** 9.83 см^{-1} по Q-ветви «горячей» полосы ν_2 [⁹].

Таблица 2

Частоты (в см⁻¹) и отнесение компонент полос КР ν_1 и $2\nu_2$ сероуглерода

N *	Жидкость	Растворитель			Газ [°] **	Состояние	
		вазелиновое масло	циклогексан	CCl ₄		ν_1	ν_2
		верхнее	нижнее				
1	655.60	656.2	656.6	656.5	657.98	10°0	00°0
2	653.08	653.8	654.1 ₅	654.0 ₅	655.49	20°0	10°0
1 (33)	650.57	—	—	—	652.99	10°0	00°0
3	647.7	648.5	648.9	648.9	650.24	11°0	01°0
1 (34)	646.11	646.5	—	—	648.37	10°0	00°0
2 (34)	643.78	—	—	—	643.64	22°0	10°0
4	641.4	—	—	—	641.29	11°0	01°0
3 (34)	639.0	—	—	—	—	?	?
5	636.6	—	—	—	802.11	02°0	00°0
6	795.9	797.7	—	—	811.12	03°0	01°0
7	805.2	806.5	—	—	818.15	04°0	02°0
8	812.8	814.0	—	—	819.18	04°0	02°0
8a						05°0	03°0
9	819.4	821.5	—	—		12°0	10°0
10	783.0	784.7	—	—		02°0	00°0
6 (13)	771.0	—	—	—			

* Пронумерованы частоты, отнесенные к молекуле $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$, а теми же номерами, но с цифрами 33, 34 и 13 — частоты изотопных молекул с одним атомом ^{33}S , ^{34}S и ^{13}C соответственно.
 ** По разностным полосам ($\nu_3 \leftarrow \nu_1$) и ($\nu_3 \leftarrow 2\nu_2$) в ИК спектре высокого разрешения найдены [1] следующие, видимо, более точные значения частот: 658.014 (№ 1), 801.851 (№ 6) и 810.891 (№ 7).

вило, колебательной релаксации, а исключение — аномальное уширение ($\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2$) — обусловлено, видимо, резонансной связью колебаний ν_2 соседних молекул в жидкости CS_2 (см. [1]).

Таблица 3

Разности частот «горячих» и основных полос КР сероуглерода (в см⁻¹)

Состояние (растворитель)	$(2\nu_1 \leftarrow \nu_1) - \nu_1$	$(\nu_1 + \nu_2 \leftarrow \nu_2) - \nu_1$	$(3\nu_2 \leftarrow \nu_2) - (2\nu_2)$	$(4\nu_2 \leftarrow \nu_2) - (2\nu_2)$	$(2\nu_2 + \nu_1 \leftarrow \nu_1) - (2\nu_2)$
Сероуглерод * (жидкость)	-2.52 —	-7.84 ** (-7.61)	9.29 (9.06)	16.9 —	-12.9 —
Вазелиновое масло	-2.4 ₀ -2.5 ₄ -2.4 ₄ -2.4 ₉	-7.7 -7.7 -7.6 -7.64	8.80 — — 8.95	16.3 — — 16.6	-13.1 — — -13.0
Циклогексан					
CCl ₄					
Жидкая фаза					
Газ [°]					

* Случайные ошибки (2σ) слева направо по строке: 0.04, 0.08, 0.1, 0.3, 0.2 см⁻¹. В скобках исправленные значения, приведенные к неизменной Δ_0 (см. текст).
 ** Для молекулы $\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ те же разности составляют 7.10 см⁻¹ в жидкости и 7.08 см⁻¹ в газе.

Обсуждение

Частоты основных полос ν_i CS_2 и ν_3 CO_2 и N_2O изменяются в исследованных жидкостях по сравнению с газом на 3—20 см⁻¹ (0.5—1.5%), причем изменяются в разной мере и в разные стороны (как описано в I). «Горячие» полосы повторяют все смещения основных, так что разности частот X_{ik} (т. е. ангармоничности колебаний) остаются во всех жидкостях практически такими же, что и в газе (табл. 1, 3). Этот результат для разных жидкостей при обычной температуре ² согласуется с заключениями

² Существенное изменение константы x_{33} (до -4.3 от -6.54 см⁻¹ в газе) при небольших из-за ширины полос изменениях остальных x_{ik} найдено по ИК спектру жид-

работ [9, 10] о постоянстве ангармоничной части потенциала молекулы N_2O (и ClCN) в азотной матрице [9] и о постоянстве констант $x_{ik} \text{N}_2\text{O}$ (и OCS) в жидким кислороде [10]. Сверх того чувствительность непосредственного сравнения идентичных разностей X_{ik} позволяет нам точнее оценить степень сохранения некоторых констант ангармоничности в жидким состоянии, которая оказывается удивительно высокой (в частности, много выше ожидаемой теоретически [10]). Рассмотрим это подробнее.

Невозмущенная разность $X_{32}=x_{23}$ измерена для трех соединений в наибольшем наборе растворителей, в том числе в сильно полярных жидкостях. Как видно по табл. 1, величины x_{23} всех молекул в пределах ошибок неизменны во всех жидкостях (причем лучшей точности измерения сравнительно сильных и узких полос CS_2 соответствует и большее постоянство x_{23}), так что мы вправе усреднить данные по всем растворам (табл. 1). В результате найдем, что для всех трех молекул x_{23} в жидкой фазе поразительно точно совпадает с таковой в газе: все различия меньше 0.1 см^{-1} , т. е. меньше ошибок отдельных измерений и не превышают дисперсию средних значений x_{23} . С учетом последней возможные изменения констант x_{23} в жидкой фазе не больше $\sim 2\%$.

Разности X_{22} и $X_{12}=X_{21}$ (а также «горячие» разности $2\nu_2$ в табл. 3) в противоположность X_{23} не сводятся к одним x_{ik} , а сильно зависят и от W_e (потому что в первом случае возмущен только верхний уровень, а в остальных он возмущен вдвое сильнее нижнего). Вообще говоря, на эти разности влияют и сдвиги основных частот ν_1 и ν_2 , изменяющие величину Δ_0 , но в данном случае неострого резонанса (т. е. $\Delta-\Delta_0 \ll \Delta$) сдвиги очень слабы и могут быть независимо учтены как отдельная малая поправка. Действительно, малые изменения $\delta\Delta_0$ и δW_e , согласно (2), изменяют возмущение верхнего (нижнего) уровня Ферми-диады на

$$\delta [E_\nu^0 - (E_\nu^0)_0] = \mp \left(\frac{\Delta - \Delta_0}{2\Delta} \right) \delta\Delta_0 \pm \left(\frac{\Delta^2 - \Delta_0^2}{\Delta^2} \right)^{1/2} \delta W_e,$$

что дает для CS_2 ($\Delta_0 \approx 122 \text{ см}^{-1}$, $W_e \approx 35 \text{ см}^{-1}$)

$$\delta X_{22} = -0.064\delta\Delta_0 + 0.50\delta W_e, \quad \delta X_{12} = 0.048\delta\Delta_0 - 0.39\delta W_e. \quad (3)$$

Указанные в табл. 1 и 3 поправки — первые члены в (3) — достигают $0.2-0.4 \text{ см}^{-1}$ только в жидким CS_2 и в растворе в CH_2J_2 , где $\delta\Delta_0 = -4.8$ и -6 см^{-1} вследствие наибольшего понижения частоты ν_2 ; в остальных жидкостях они пренебрежимо малы ($< 0.1 \text{ см}^{-1}$).

Как видно из табл. 1 и 3, поправка действительно приближает к средним именно те два значения X_{22} , которые слегка превышают остальные, и аналогично сближает значения X_{12} чистой жидкости и растворов. Таким образом, с учетом сдвигов частоты ν_2 Ферми-возмущенные ангармонические разности частот X_{22} , X_{12} оказываются, как и X_{23} , независимыми от рода жидкости; усредненные значения X_{12} , X_{21} также точно совпадают с данными для газа, а в X_{22} замечается едва заметное различие, скорее всего, систематическая ошибка из-за налагающейся второй «горячей» полосы (см. выше). В любом случае возможное изменение Ферми-параметра W_e не превосходит 0.4 см^{-1} [что получается по (3) при $\delta X_{22} = -0.21 \text{ см}^{-1}$ из табл. 1], а вероятнее, не превосходит 0.2 см^{-1} или 0.5% (что дает аналогичная оценка по δX_{12} и δX_{21}). Отметим, что для CO_2 также было найдено пренебрежимо малое (0.2 см^{-1}) изменение W_e в жидкости [12]. Константы x_{22} , x_{12} отделяются от W_e в сумме двух разностей табл. 3, а именно $[(\nu_1 + \nu_2 - \nu_2) - \nu_1] + [(3\nu_2 - \nu_2) - (2\nu_2^0)] = 4x_{22} + x_{12}$, которую можно вычислить для двух систем — жидкого CS_2 и раствора в вазелиновом масле — с результатами 1.45 и 1.10 см^{-1} . Среднее этих двух значений точно совпадает со значением 1.27 см^{-1} в газе, но из-за отклонения $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ степень постоянства величины $4x_{22} + x_{12}$ не уточняется.

кого CS_2 [11]. Это отклонение x_{33} объясняется заниженной частотой $\nu_3 = 1508 \text{ см}^{-1}$; с правильной $\nu_3 = 1511.8 \text{ см}^{-1}$ (см. I) из того же обертона $3\nu_3 = 4499 \text{ см}^{-1}$ [11] следует $x_{33} = -6.0 \text{ см}^{-1}$, уже незначительно отличающееся от газа.

Точнее всех измеренная ($\pm 0.04 \text{ см}^{-1}$) разность X_{11} наиболее узких полос спектра КР, как следует из (1) и (2), малочувствительна к Фермирезонансу, и можно считать, что $\delta X_{11} = 2\delta x_{11}$. Поэтому наблюдаемая неизменность X_{11} показывает, что малая константа $x_{11} = -1.1 \text{ см}^{-1}$ [3] остается в жидкости неизменной до $\sim 0.02 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 2\%$).

Таким образом, переход свободных простых молекул газа в жидкость (даже высоко полярную) весьма слабо сказывается на ангармоничности колебаний. Возможные изменения изученных констант ангармоничности в жидкостях не превышают 0.02 — 0.2 см^{-1} , т. е. на два порядка меньше изменений гармонических частот. Эти изменения меньше ошибок измерений даже по выбранным особенно узким полосам (точность которых выше достижимой в большинстве жидкостей); вероятно, что они вообще или, как правило, не могут быть измерены из-за присущей жидкостям диффузности спектров.

Наиболее интересен факт равного сохранения в жидкости различных колебательных констант. Действительно, пределы возможного относительного изменения всех (пяти) хорошо измеренных констант x_{ik} , W_e (1 — 35 см^{-1}) одинаково малы (не превосходят 2%) и сравнимы с относительными изменениями (на 0.5 — 1.5%) основных частот v_i (400 — 2500 см^{-1}). Это позволяет предположить, что ван-дер-ваальсовы силы в равной мере слабо влияют на колебательные константы ω_i , W_e , x_{ik} разных порядков величины от $2 \cdot 10^3$ до 10 см^{-1} , а судя по единичному случаю x_{11} , и до 1 см^{-1} , так что все они в среднем сохраняются в жидком состоянии с одинаковой по порядку величины относительной точностью ($\sim 2\%$). Такому сохранению колебательных констант должно соответствовать сходное сохранение относительной величины различных (гармонических и высших) членов потенциальной функции, т. е. подобие поверхностей молекулярного потенциала в газе и в жидкости. В частности, неизменность Ферми-параметра W_e эквивалентна такой же неизменности кубической постоянной k_{122} ангармонического потенциала (в нормальных координатах, см. [2]). Нет оснований считать все найденное особенностью данных молекул, но, разумеется, нельзя распространять их на сильные межмолекулярные взаимодействия (прежде всего на колебания водорода в Н-связях), а также на сильно ангармоничные колебания «нежестких» молекул.

Благодарю Н. М. Грушину и Н. П. Сорокину за помощь в измерении спектров.

Литература

- [1] А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Г. И. Романцова, Н. М. Грушин. Опт. и спектр., 44, 1104, 1978.
- [2] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [3] В. Р. Stoicheff. Can. J. Phys., 36, 218, 1958.
- [4] D. F. Smith, T. Chao, J. Lin, J. Overend. Spectrochim. Acta, 27, 1979, 1971.
- [5] D. F. Smith, J. Overend. Spectrochim. Acta, 26, 2269, 1970.
- [6] D. F. Smith, J. Overend. J. Chem. Phys., 54, 3632, 1971.
- [7] J. Pliva. J. Molec. Spectr., 27, 461, 1968.
- [8] H. R. Gordon, T. K. McCubbin. J. Molec. Spectr., 19, 137, 1966.
- [9] D. F. Smith, J. Overend, R. C. Spike, L. Andrews. Spectrochim. Acta, 28, 87, 1972.
- [10] Г. Д. Коломийцева, С. М. Меликова, Д. М. Щепкин. Опт. и спектр., 39, 602, 1975.
- [11] S. V. Ribnikar, O. S. Puzic. Spectrochim. Acta, 29, 307, 1973.
- [12] H. L. Welsh, P. E. Pashler, B. R. Stoicheff. Can. J. Phys., 30, 99, 1952.

Поступило в Редакцию 5 августа 1977 г.