где фазовые углы α_n и β_n определяются с помощью функций Рикатти—Бесселя и их производных, а x определяется соотношением

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}, \qquad (2)$$

в котором λ — длина волны света в среде, окружающей частицу, а r — радиус частицы.

Правильность расчета контролировалась методом фазовых узлов [6]. С этой целью из ЭВМ дополнительно выводились значения углов α_n и β_n для всех m и строились графики этих углов в зависимости от x для каждого m. Положение точек пересечения (узлов) кривых α_n и β_n друг с другом сверялись с положениями узлов, рассчитанных согласно [6]. Полученное хорошее совпадение результатов свидетельствует об отсутствии ошибок при вычислении фазовых углов по формуле (1). Для вычисления поперечных сечений рассеяния по формуле (1) по рекомендации Хюлста [6] при суммировании учитывались все углы, значения которых больше или равны одному градусу. Значения углов α_n и β_n рассчитывались с точностью до $1 \cdot 10^{-7}$ рад. Значения K_p, выведенные из ЭВМ с точностью $1 \cdot 10^{-4}$, представлены в таблице.

Литература

[1] V. K. La Mer, E. C. Y. Inn, I. B. Wilson. J. Coll. Sci., *5*, 471, 1950.
[2] А. И. Слуцкер, В. А. Марихин. Опт. и спектр., *10*, 512, 1961.
[3] С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин. Опт. и спектр., *31*, 794, 1971.
[4] Serial Number 6663, Library of Congress, Washington, 25, D. C.
[5] E. J. Meehan, Z. Z. Hugus. J. Opt. Soc. Am., *51*, 260, 1961.
[6] Ванде Г. Хюлст. Рассеяние света малыми частицами, гл. 9. ИЛ, М., 1961.

Поступило в Редакцию 24 октября 1972 г.

УДК 535.34.01

РАСЧЕТ КРИВОЙ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ЭТИЛАМИНА

Л. А. Грибов, М. П. Носкова и И. Н. Крупенникова

Использование инфракрасной спектроскопии для исследования строения многоатомных молекул в качестве необходимого этапа включает интерпретацию спектра. Эта интерпретация основывается на аналогиях со спектрами родственных соединений, наблюдениях спектров изотопозамещенных молекул, расчетах частот колебаний, а в последние годы и абсолютных интенсивностей.

Применение теоретических методов позволило резко повысить однозначность интерпретации экспериментальных спектров, сделав тем самым возможным изучение весьма тонких вопросов строения сложных соединений.

До недавнего времени рассчитывались в основном частоты поглощения и в отдельных случаях интегральные интенсивности полос поглощения. Хотя эти данные и дают возможность гораздо более полно разобраться в экспериментальном спектре, чем простой метод аналогий, однако в этом случае еще не достигается желаемой наглядности сопоставления экспериментальных и вычисленных величин. Тем не менее информация такого рода позволяет вплотную приблизиться к решению важнейшей задачи о построении теоретической спектральной кривой, которая может быть непосредственно сопоставлена с экспериментальной.

Впервые такого рода кривые были построены для полимеров (различные модели полиэтиленгликоля) в работах [1, 2]. Затем такие расчеты были осуществлены для молекул диэтиламина [3], полиэтиленгликоля [4] и карборана 12 [5].

В данной работе приводятся результаты расчета кривой инфракрасного поглощения молекулы этиламина.

На первом этапе был проведен расчет частот и форм колебаний этиламина с использованием силовых постоянных из работ [6, 7]. Геометрические параметры соответствуют общепринятым в структурной химии. В дальнейшем силовые постоянные незначительно варьировались для лучшего согласия с экспериментом. В табл. 1 приведены значения тех силовых постоянных, которые подвергались изменению. Остальные силовые постоянные практически не изменялись. Электрооптические параметры для групп CH_2 и CH_3—CH_2 были заимствованы из работы [8] и также подвергались небольшим изменениям. В табл. 2 приведены значения отличных от нуля электрооптических параметров в окончательном варианте. Решение колебательной задачи осуществлялось по

Репозиторий ГГУ имени Ф. Скорины

методу Ельяшевича и Вильсона, а вычисление абсолютных интенсивностей проводилось по валентно-оптической схеме, разработанной в [9]. Расчеты проводились на ЭВМ по программам, описанным в [10, 11].

После вычисления частот и интегральных интенсивностей на основании экспериментального спектра оценивались полуширины графически разделенных полос поглощения и затем строилась теоретическая спектральная кривая как сумма полос гауссовой формы. Расчетный спектр был выполнен в координатах «оптическая плотность—частота» и затем пересчитан в новые координаты «поглощение—частота» для удобства сравнения с экспериментальным спектром. Интенсивность в максимуме полосы вычислялась по ее интегральной интенсивности и заданной полуширине. В данной работе были рассчитаны частоты и интенсивности двух геометрических моделей этиламина (рис. 1).

Таблица 1

Силовые постоянные этиламина (K_i, 10^6 см$^{-2}$) *

$K_2=8.40$	$l_{23}^{34}=0.12$
$K_3=7.20$	$l_{23}^{24}=0.02$
$K_4=8.24$	$l_{23}^{12}=-0.05$
$K_6=8.06$	$l_{12}^{19}=-0.08$
$K_{19}=0.69$	$l_{12}^{29}=-0.20$
$K_{12}=1.22$	
$K_{23}=1.50$	
$K_{24}=0.82$	
$K_{34}=0.92$	
$K_{45}=0.75$	
$K_{36}=K_{37}=0.84$	
$K_{67}=K_{78}=0.73$	

* Обозначения в таблице и остальные силовые постоянные взяты из работы [6].

Окончательные теоретические кривые вместе с экспериментальной представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, получается почти идеальное совпадение теоретического и экспериментального спектров поглощения этиламина в газовом состоянии для модели I. Модель II не дает хорошего согласия с экспериментом, что позволяет сделать заключение о принадлежности молекулы к первому конформеру.

Показательно, что частоты конформеров мало отличаются друг от друга, в то время как интенсивности некоторых полос резко изменяются. Это еще раз подтверждает высказанный ранее взгляд [2] о преимуществе в использовании интенсивности ИК полос при конформационном анализе по сравнению с частотами.

Таблица 2

Электрооптические параметры этиламина

Дипольные моменты связей, D	Производные дипольных моментов, $D/$Å	
NH = 0.5	$\frac{\partial\mu_{NH}}{\partial Q_{NH}}=0.30$	$\frac{\partial\mu_{NH}}{\partial Q_{NH'}}=0.40$
CN = 0.7	$\frac{\partial\mu_{NH}}{\partial Q_{CN}}=0.20$	$\frac{\partial\mu_{CN}}{\partial Q_{CN}}=0.70$
CC = 0.0	$\frac{\partial\mu_{CH}}{\partial Q_{CH}}=0.74$	$\frac{\partial\mu_{CH}}{\partial Q_{CH',\,CN,\,CC}}=0.30$
CH = 0.28	$\frac{\partial\mu_{NH}}{\partial\varphi}=0.30$	$\frac{\partial\mu_{NH}}{\partial\delta}=0.60$
	—	$\frac{\partial\mu_{NH}}{\partial\gamma_{LCCN}}=-0.20$
	$\frac{\partial\mu_{CN}}{\partial\gamma_{LNCH}}=0.30$	$\frac{\partial\mu_{CN}}{\partial\varphi}=0.20$
	$\frac{\partial\mu_{CN}}{\partial\delta}=-0.30$	—
	$\frac{\partial\mu_{CH}}{\partial\beta,\ \partial\alpha}=0.45$	$\frac{\partial\mu_{CH}}{\partial\beta',\ \partial\alpha'}=0.50$

Заметим, что для получения этих кривых потребовалось лишь сравнительно небольшое изменение силовых постоянных и электрооптических параметров, непосредственно перенесенных из молекул, содержащих аналогичные группировки.

Данный расчет и аналогичные расчеты, ранее выполненные нами для других молекул, убеждают в том, что современная теория колебательных спектров позволяет

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

строить кривые инфракрасного поглощения в широком диапазоне, которые можно непосредственно сопоставлять с экспериментом. Это открывает совершенно новые и весьма многообещающие перспективы интерпретации инфракрасных спектров сложных молекул, значительно превосходящие ранее существовавшие возможности.

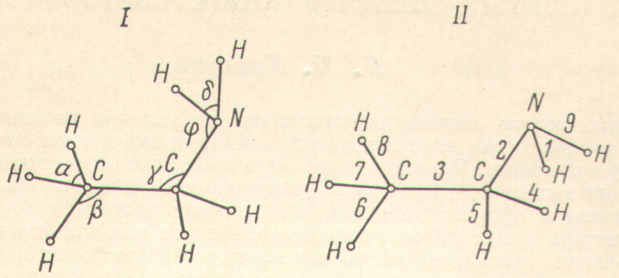

Рис. 1. Рассчитанные модели I и II этиламина.

На рисунке указаны номера связей и углы, использованные в табл. 1 и 2.

В самом деле, сопоставление даже не очень точно вычисленной кривой с экспериментом дает несравненно более наглядную картину, чем сопоставление вычисленных и экспериментальных частот или интегральных интенсивностей.

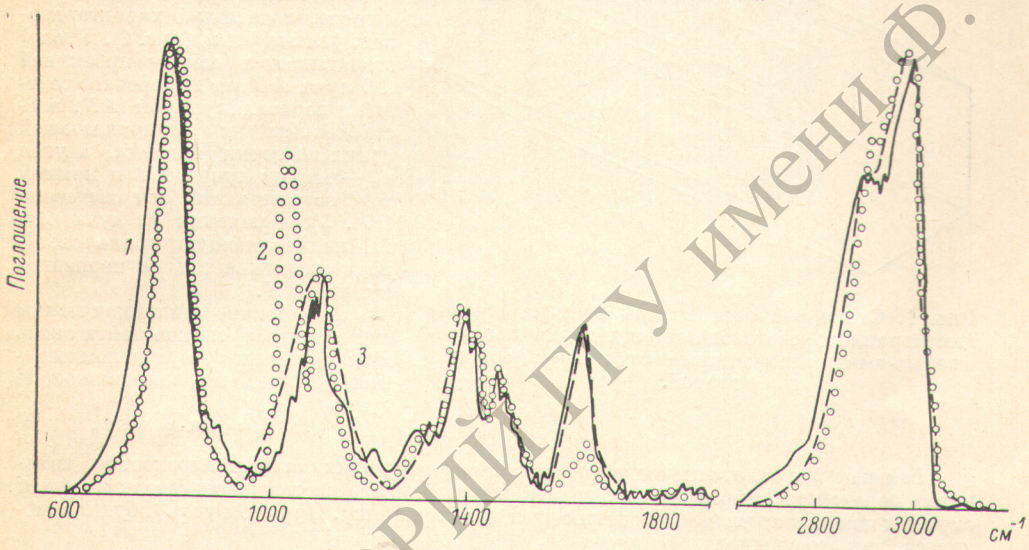

Рис. 2. Экспериментальный и вычисленный ИК спектры поглощения этиламина для моделей I и II.

Литература

[1] Л. А. Грибов, О. Б. Зубкова, О. И. Кондратов. ДАН СССР, *205*, 5, 1972.

[2] О. Б. Зубкова, Л. А. Грибов, А. Н. Шабодаш. Ж. прикл. спектр., *26*, 306, 1972.

[3] М. П. Носкова, Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. Опт. и спектр., *36*, 1974.

[4] Л. А. Грибов, И. В. Житлова, О. И. Кондратов. Опт. и спектр., *36*, 1974.

[5] Л. А. Грибов, Т. П. Климова, В. И. Станко. Опт. и спектр., *36*, 1974.

[6] Л. А. Грибов. Внедрение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, 1965.

[7] М. Р. Ягудаев, Е. М. Попов, Ю. И. Шейнкер. Изв. АН СССР, сер. хим., *7*, 1189, 1964.

[8] Е. М. Попов, В. Н. Желтова. Ж. прикл. спектр., *14*, 122, 1971.

[9] Л. А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. Изд. АН СССР, М., 1963.

[10] О. И. Кондратов, Л. А. Грибов. Изв. ТСХА, *5*, 1972.

[11] В. А. Дементьев. Изв. ТСХА, *6*, 204, 1971.

Поступило в Редакцию 6 декабря 1972 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины