

ДИСКУССИЯ

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ФИЗИЧЕСКИЙ ИДЕАЛИЗМ
ПРЕДИССОЦИАЦИОННОЙ ЕЕ ТЕОРИИ

М. И. Батуев

«...В теоретическом естествознании нельзя конструировать связей и вносить их в факты, а надо извлекать их из фактов и, найдя, доказывать их, насколько это возможно, опытным путем».

(Ф. Энгельс «Диалектика природы». Госполитиздат, 1949, стр. 26).

«Как ни совершенно крыло птицы, оно никогда не смогло бы поднять ее в высь, не опираясь на воздух. Факты — это воздух ученого. Без них вы никогда не сможете взлететь. Без них ваши «теории» — пустые потуги. По изучая, экспериментируя, наблюдая, старайтесь не оставаться у поверхности фактов. Не превращайтесь в архивариусов фактов. Пытайтесь проникнуть в тайну их возникновения. Пастойчиво ищите законы, ими управляющие».

(И. П. Павлов «Письмо к молодежи». Журнал «Техника — молодежи», № 2—3. 1936).

В. И. Ленин в «Материализме и эмпириокритицизме» с предельной ясностью вскрыл источники, порождающие современный физический идеализм, в частности он указал на опасность в этом отношении, идущую от своеобразного математического фетишизма. Он писал [1]: «Реакционные поползновения порождаются самим прогрессом науки. Крупный успех естествознания, приближение к таким однородным и простым элементам материи, законы движения которых допускают математическую обработку, порождает забвение материи математиками. «Материя исчезает», остаются одни уравнения. На новой стадии развития и, якобы, по-новому получается старая кантианская идея: разум предписывает законы природе».

С тех пор, особенно в связи с бурным развитием квантовой механики, опирающейся на большой математический аппарат, указанная В. И. Лениным опасность проникновения идеализма в физику колоссально возросла. При этом речь идет не только о нелепых, сразу бросающихся в глаза идеалистических извращениях, вроде культивируемой буржуазной физикой «теории» свободы воли у электрона и т.п. Эти бредовые бессмыслицы легко разоблачить, и в нашей советской действительности они уже никак не смогут прижиться. Речь идет, однако, о труднее разоблачаемом — о формалистическом методе в физике, о бесплодных формалистических физических «теориях» конкретных явлений в тех или иных отраслях этой науки. Идеализм этих теорий труднее разоблачаем потому, что по форме они большей частью весьма наукоподобны (особенно если облечены в математические одежды), а проникновение в их существо обычно затруднено из-за специального их характера.

У нас, в советской науке открытая проповедь идеализма, как правило, уже исключена, диалектический материализм в ней восторжествовал. Однако создание различного рода формалистических «теорий», являющихся результатом, так сказать, «стихийного» идеализма, имеет все же место. Формалистические извращения у нас являются отчасти наследством, перешедшим от прошлого и еще не изжитым, отчасти результатом не критического отношения к формалистическим методам научного творчества, процветающим за рубежом.

Каковы же условия возникновения идеалистического по своему существу формализма в науке? Отметим два важнейших из них.

1) В первую очередь — полное забвение опыта в реальном ленинском смысле этого слова, как первоисточника подлинного научного познания независимо от сознания существующих закономерностей процессов природы и общества. Теории, сконструированные в полном отрыве от подлинных фактов опыта — оказываются чистейшим вымыслом, никаких закономерностей мира они, конечно, не отражают.

2) Идеалистические извращения возникают в науке также и благодаря неправильному использованию фактов при построении научной теории, когда за исходный факт

берется не основное ведущее звено процесса, а какой-либо второстепенный несущественный факт, который возводится в ранг основного. К нему присоединяется затем какая-либо схема процесса в целом, формально заимствованная обычно извне, из другого круга явлений. Теория и в этом случае оказывается идеалистическим вымыслом, фантастической постройкой, не отражающей закономерностей объективного процесса. Такая теория неизбежно опровергается практикой.

В настоящей работе мы критически рассмотрим предиссоциационную теорию водородной связи. Пороки этой формалистической теории нам представляются весьма типичными для современного формалистического направления в физике.

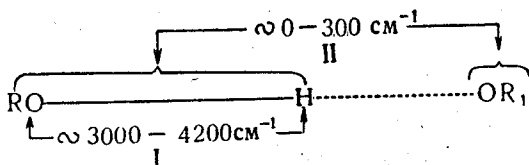
Прежде чем переходить к рассмотрению этой теории, мы вкратце напомним фундаментальные факты, относящиеся к явлению водородной связи, а также основные выводы развитой нами частотно-модуляционной ее теории.

Фундаментальные факты, относящиеся к водородной связи, и частотно-модуляционная ее теория

Основным фундаментальным фактом в отношении водородной связи является одновременная принадлежность атома водорода двум связям, чрезвычайно резко отличающимся по своей прочности: 1) обычной химической валентной связи $O-H$, энергия которой составляет 110 ккал/моль, 2) межмолекулярной водородной связи $ROH...OR_1$, которая лишь у некоторых соединений достигает 8 ккал/моль*.

Этот фундаментальный факт был открыт сначала в химии (впервые еще в 80-х годах прошлого столетия русскими учеными Н. Н. Бекетовым и М. А. Ильинским), затем он нашел подтверждение в разнообразных физико-химических данных, а в последние два десятилетия особенно в непосредственной форме был констатирован оптическими исследованиями.

На «языке колебаний» этот факт означает соприкосновение двух колебаний (I и II), резко отличающихся по частоте. Действительно, частота валентного колебания $O-H$, как это известно, лежит в области $\sim 3600\text{ см}^{-1}$. Что же касается частоты межмолекулярного колебания $ROH...OR_1$, то нашими исследованиями было показано, что она лежит в области $\sim 0-300\text{ см}^{-1}$ [2-4]**.



Поскольку атом водорода гидроксильной группы в то же время притягивается атомом кислорода соседней молекулы, то I и II колебания оказываются связанными. Соприкосновения столь различных по диапазонам частот колебаний в обычных молекулах не наблюдается.

Уже из одного этого фундаментального факта, охарактеризованного нами на «энергетическом языке» и на «языке колебаний», можно, говоря словами Энгельса, извлечь некоторые существенные закономерности явления водородной связи, а затем подтвердить их сравнением с опытом. Закономерности эти раскрываются частотно-модуляционной теорией водородной связи [7, 4, 8].***

Действительно, высокочастотное колебание ν_0 валентносвязанной группы $O-H$ происходит в периодически сравнительно медленно — с частотой ω — меняющемся поле, наводимом атомом кислорода другой молекулы (OR_1). Можно сказать, что рассматриваемые два колебания связаны параметрически: низкочастотное межмолекулярное колебание II воздействует на высокочастотное внутримолекулярное колебание I посредством периодического изменения параметров системы $O-H$, что весьма схематично показано на рис. 1 (левая молекула «закреплена» ****).

* В настоящей работе мы будем говорить для краткости о соединениях образующих водородную связь при посредстве атома водорода гидроксильной группы.

** Е. Ф. Гросс и его сотрудники полагают, что крылья линии Рэлея простираются не выше чем до 120 см^{-1} [5]. Ш. Ш. Раскин и Ф. И. Скрипов лишь в 1949 г. [6] пытались расширить крыло до 200 см^{-1} . Однако, как мы до этого показали в указанных выше работах [2, 3, 4], крыло может за счет колебаний по водородной связи простираться почти до 300 см^{-1} .

*** Вопросов распределения интенсивности в спектрах мы не касаемся.

**** Увеличенному межатомному расстоянию $O-H$ отвечает соответственно меньшая энергия связи и меньшая силовая константа.

Таким образом создаются все условия для возникновения в самом веществе так называемых частотно-модулированных колебаний: модулируемой является частота колебания $O-H$, модулирующей — частота колебания $ROH \dots OR_1$.

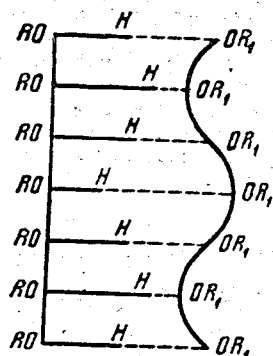


Рис. 1. Колебание $O-H$ молекулы ROH в медленно меняющемся поле, наводимом атомом кислорода молекулы OR_1 . Молекула ROH «закреплена»

В результате колебание $O-H$, принятое нами гармоническим (при начальной фазе $\varphi = 0$),

$$x = A_0 e^{i\nu_0 t},$$

будет испытывать отступление от гармоничности по закону

$$x = A_0 \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(\mu) e^{i(\nu_0 + n\omega) t},$$

где J_n — бесселева функция первого рода, μ — индекс модуляции ($\mu = \frac{k\nu_0}{\omega}$); k — коэффициент глубины модуляции.

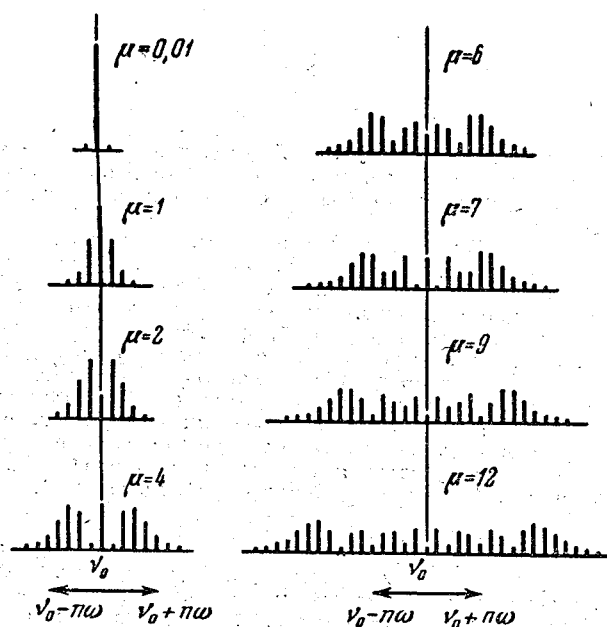


Рис. 2. Зависимость спектра боковых частот от μ при частотной модуляции; $n=1, 2, 3, \dots$

Из изложенного непосредственно вытекают следующие основные положения частотно-модуляционной теории.

1) В частотно-модулированном колебании гидроксильной группы (т. е. при включении ее в водородную связь) вместо одиночной частоты ν_0 получается набор дискретных частот:

$$\nu_0 \pm n\omega,$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$

2) Характер этого спектра зависит от величины коэффициента модуляции μ , как это показано на рис. 2. При соответствующем значении μ боковые частоты могут располагаться как в значительно более низкой, так и в значительно более высокой области частот, чем частота ν_0 , и даже в более высокой области, чем частота $O - H$ мономерных молекул.

3) Выше нами рассмотрен наиболее простой случай частотной модуляции. Однако в действительности в мире молекул условия модуляции могут быть осложнены под влиянием разнообразных факторов: флуктуации, наложение частотно-модулированных спектров от разных модулирующих частот с разными коэффициентами модуляции, усложнение формы ассоциации (наличие не кольцевых димеров, а цепочных или кольцевых полимеров), влияние замещений в радикалах на глубину модуляции, ангармоничность, фазовое состояние, температура и т. д. В первой статье о частотно-модуляционной теории [7], мы, имея в виду указанные и другие факторы, писали: «Под влиянием всех указанных факторов спектр частотно-модулированных колебаний $O - H$ может принимать весьма различный характер — он может быть спектром дискретных частот, полосой с тем или иным распределением интенсивности, в нем могут сосуществовать полосы и дискретные частоты, причем в общем случае спектр может быть несимметричным по отношению к ν_0 как по интенсивностям частот, так и по значениям самих частот (влияние ангармоничности модулирующих и модулируемых колебаний); ширина спектра модулированных частот может быть весьма различной. Факторы, определяющие частотную модуляцию в случае межмолекулярной водородной связи, задаются природой исследуемого вещества (структурой молекулы, особенностью группы $O - H$) и условиями, в которых оно находится (фазовое состояние, температура и т. п.)».

Осложнение частотной модуляции в силу действия тех или иных из указанных факторов может, конечно, иметь место в любом фазовом состоянии вещества, приводя к соответствующему усложнению частотно-модулированного спектра гидроксильной группы.

4) Особо следует отметить появление иногда размытой и смещенной в сторону низких частот полосы гидроксильной группы в спектре вещества в жидкой его фазе, так как до последнего времени эту сплошную полосу вообще считали необходимым оптическим признаком образования водородной связи. Но не трудно видеть, что эта полоса является следствием размытия частотно-модулированного дискретного набора частот под влиянием возрастания флуктуаций в значениях параметров связей $O - H$ и $H \dots O$ при переходе от кристаллической к квази-кристаллической структуре, так как в последней нарушается не только дальний, но и в какой-то мере — ближний порядок [3]. Однако размытие частотно-модулированного дискретного набора частот в полосу далеко не является обязательным даже и для жидкой фазы: у жидких третичных спиртов дискретный спектр боковых частот сохраняется, частоты приобретают лишь диффузный характер и сосуществуют с одной-двумя полосками, имеющими определенную структуру, как это нами было установлено [7]. Вообще бесструктурные полосы гидроксила у веществ в жидкой фазе — редкое явление, вероятно, они бесструктурны лишь настолько, насколько пока не установлена их довольно трудно различимая структура.

5) Отметим еще, что «несущая» частота ν_0 в частотно-модулированном спектре гидроксила оказывается сниженной сравнительно с частотой $O - H$ мономерных молекул в силу следующих обстоятельств. При образовании водородной связи устанавливается своеобразное электростатическое притяжение между в той или иной мере оголенным от электронной плотности атомом водорода гидроксильной группы (протоном) и электронной оболочкой атома кислорода соседней молекулы, с которым атом водорода вступает в водородную связь. Под влиянием такого электронно-протонного электростатического притяжения межатомное расстояние $O - H$ увеличивается, энергия связи $O - H$ ослабляется, частота колебания $O - H$ оказывается в результате всего этого пониженной (ν_0) сравнительно с частотой $O - H$ мономерной молекулы. В частотно-модуляционном процессе модулируется уже пониженная частота ν_0 («несущая»).

Приведенные основные положения частотно-модуляционной теории, извлеченные ею из охарактеризованных выше фундаментальных фактов, в свою очередь, сами находят подтверждение в экспериментальных данных — оптических, — как это мы показали в другом месте [7, 4, 8].

Охарактеризованный выше частотно-модулированный спектр гидроксильной группы проявляется в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света, как спектр собственных колебаний молекул и их комплексов.

Критика преддиссоциационной теории водородной связи

В настоящей статье мы будем сначала иметь в виду исключительно вариант преддиссоциационной теории, опубликованный в монографии М. В. Волькенштейна, М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова, «Колебания молекул» [9]. В конце мы остановимся, кроме того, на недавно опубликованной ими статье. Отметим также, что преддиссоциационная теория целиком разделяется Е. Ф. Гроссом и В. М. Чулановским с их учениками; она кладется ими в основу их работ по водородной связи [10—14].

а) Обратим прежде всего внимание на некоторое существенное противоречие в утверждениях авторов и сторонников преддиссоциационной теории в отношении самого понятия водородной связи — что в ней колеблется: молекулы, ею связываемые, или же только атомы кислорода $O \dots O$ в смысле $(OH) \dots O$.

В названной монографии авторы говорят о колебаниях молекул в целом, связанных водородной связью, и это положение входит существенным моментом в построение их теории. Колебания по водородной связи — это межмолекулярные колебания. Так, вычерчивая кривые потенциальной энергии применительно к метиловому спирту, авторы монографии пишут [15]: «Эти кривые определяют величину потенциальной энергии для колебаний двух молекул CH_3OH друг относительно друга». Или [16]: «Положение уровней энергии в значительной мере определяется массой взаимодействующих молекул. При прочих равных условиях более тяжелым молекулам соответствует меньшая частота колебательного кванта». В другом месте [17]: «Свойства полосы OH зависят от конкретного вида функции $v_{вз}$, от масс взаимодействующих молекул и могут отличаться для разных веществ».

Однако, Е. Ф. Гросс посвятил несколько статей [10—12] опровержению этого положения и обоснованию другого, именно [12], что в $RO \dots H \dots OR$ «частота колебаний водо-

родной связи, ее основной колебательный квант в основном определяется силой водородной связи и массами колеблющихся двух атомов кислорода (1) и (2), принадлежащих разным молекулам, связанным водородной связью... Атом водорода вместе с атомом кислорода (1), как целое, колеблется относительно кислорода (2)». Поэтому колебание по водородной связи является, по Е. Ф. Гроссу, не межмолекулярным, а межатомным — валентным, подобно колебаниям атомов в отдельных молекулах. Оно не зависит вследствие этого от масс молекул, является квази-характеристическим — якобы с почти всегда одной и той же частотой в области $\sim 200 \text{ см}^{-1}$.

Оказывается, Б. И. Степанов, по свидетельству Е. Ф. Гросса, не только разделяет эти его воззрения, но и подкрепляет их соответствующими расчетами, несмотря на то, что как соавтор монографии «Колебания молекул» он также соответствующими расчетами и теоретическими рассуждениями обосновывал противоречащее всему этому положение, именно, что колебания по водородной связи являются межмолекулярными, а не межатомными; следовательно, резко зависят от масс молекул и никак не могут быть поэтому квази-характеристическими. Е. Ф. Гросс [12] пишет: «Частоты колебаний водородной связи около 200 см^{-1} мало зависят и от величины, и от состава группы R и R_1 , что подтверждается расчетами Б. И. Степанова». Или в другой статье [10]: «Как показывают теоретические расчеты, выполненные проф. Б. И. Степановым, выдвинутое нами положение о квази-характеристичности колебаний водородной связи действительно справедливо для большинства случаев водородной связи».

Не является, конечно, достоинством преддиссоциационной теории то обстоятельство, что она в лице Б. И. Степанова и Е. Ф. Гросса «обосновывает» математически строгими «расчетами» взаимоисключающие положения: 1) колебания по водородной связи межатомные ($O \dots O$), не зависят от масс молекул и поэтому — квази-характеристические; 2) колебания по водородной связи не межатомные, а межмолекулярные, зависят от масс молекул и поэтому никак не могут быть квази-характеристическими.

Вопрос о том, что колеблется в водородной связи (молекулы или атомы), принципиально очень важен для теории. Без ясного ответа на этот вопрос не может быть ясно развитая теория водородной связи*.

* Несостоятельность воззрений Е. Ф. Гросса по этому вопросу, а также и Б. И. Степанова, поскольку он их, по свидетельству Е. Ф. Гросса, разделяет, показана в нашей статье [4].

Насколько авторы неряшливо относятся не только к своим собственным формулировкам, но и к высказываниям других, видно также из того, что они и мне приписывают мифическую «гроссовскую» частоту в опубликованной ими недавно статье: «М. И. Батуев правильно приписывает, — пишут они [18], — гроссовскую частоту в области 200 см^{-1} колебанию атома кислорода одной молекулы по отношению к центру тяжести группы OH другой молекулы, соединенной с первой водородной связью». Я не только нигде ничему не приписывал этой мифической «гроссовской» частоты, но еще в начале 1950 г. выступил со специальной статьей [4], в которой показал всю несостоятельность и фантастичность утверждений Е. Ф. Гросса по этому вопросу. На VII Всесоюзном спектральном совещании в Свердловске в мае 1950 г. и в присутствии авторов указанной статьи [18] также по-

В дальнейшем нам придется еще не раз попутно отмечать серьезные противоречия в высказываниях авторов предиссоциационной теории.

б) Какие же факты в отношении водородной связи авторы предиссоциационной теории считают основными?

Фундаментальными, по их мнению, фактами, от которых они отправляются при построении своей теории, являются следующие две аномалии колебательных спектров, оптически наблюдаемые у веществ с водородной связью: 1) якобы безусловно и всегда сопутствующее водородной связи размытие частоты $O-H$ в сплошную полосу в области $\sim 3200-3600\text{ см}^{-1}$; 2) будто бы неперенное смещение этой полосы только в сторону низких частот сравнительно с частотой гидроксильных мономерных молекул ($\sim 3670\text{ см}^{-1}$). Или, говоря словами авторов предиссоциационной теории, последняя должна объяснить [21]: 1) «основной экспериментальный факт превращения линии (~ 3670), наблюдаемой для изолированных молекул (газ, растворы), в широкую размытую полосу, наблюдаемую для тех же самых молекул, ассоциированных друг с другом»; 2) «второй основной результат — уменьшение частоты при поглощении излучения системой $OH\cdots O$ по сравнению с изолированной связью OH ». В объяснении этих двух якобы основных фактов и заключается вся суть предиссоциационной теории.

Являются ли эти факты действительно фундаментальными, непременно сопутствующими явлению водородной связи? Из сказанного выше ответ совершенно ясен: конечно, нет.

Для водородной связи как таковой, мы видели, основным экспериментальным оптическим фактом является превращение частоты $O-H$ в набор дискретных частот. Однако авторы предиссоциационной теории не только не считаются с этим важнейшим экспериментальным фактом, но они, исходя из сконструированной ими теории, «запрещают» этому факту появляться на свет, категорически «закрывают» его. Они пишут [22]: «Можно высказать и более категорическое утверждение. Так как энергия, поглощаемая связью OH , больше, чем энергия разрыва водородной связи, а их взаимодействие очень велико, то уровни энергии OH не могут обладать дискретной структурой, и в спектрах должны наблюдаться широкие полосы. Подобное явление должно иметь место и при ассоциации молекул в сложные комплексы, и при соединении только двух молекул».

Принятие этой полосы $O-H$ за неперенный оптический признак водородной связи является ложным утверждением, противоречащим эксперименту. Это основное ложное утверждение авторы предиссоциационной теории положили в основу развития своей теории водородной связи.

Второй, указываемый авторами предиссоциационной теории факт также является не основным, утверждение же их, что он обязательно сопровождает явление водородной связи, является также ложным утверждением, опровергаемым опытом; основным указанным нами выше фактом в этом отношении является то обстоятельство, что набор дискретных частот может распространяться на спектральную область не только более низкую, но и значительно более высокую, чем область частот гидроксильной группы мономерных молекул. Расположение этого набора только в более низкой области частот — лишь возможный частный случай, который если и имеет место, то может быть объяснен в свете общей правильной теории водородной связи — частотно-модуляционной.

Таким образом, авторы предиссоциационной теории водородной связи построили ее не на основных, а на возможных частных фактах, к ней относящихся, выдав их за основные; причем эти факты не всегда даже порождаются водородной связью как таковой (полоса). Теория, построенная на такого рода фактах, конечно, не может отражать действительности, она непременно ее искажает.

в) Как же авторы предиссоциационной теории строят на указанных ложных утверждениях и на весьма частных фактах, совсем не основных для явления водородной связи и даже не вызываемых ею (полоса), ее общую теорию? — Не путем анализа взаимосвязей фактов, а всецело путем привнесения в факты некоторой теоретической схемы извне — из области предиссоциации, т. е. путем измышлений.

Известно, что химические фотодиссоциационные процессы проявляются в спектрах в виде соответствующих полос. Полоса является (по неверному утверждению авторов теории) якобы неперенной характеристикой спектров гидроксильных, включенного в водородную связь. Отсюда они заключили, что и в случае водородной связи имеет место фотодиссоциационная химическая реакция — предиссоциация, не учитывая того обстоятельства, что если последняя в спектрах проявляется в виде соответствующих полос, то полосы в комбинационных и инфракрасных спектрах веществ с водородной

казал полную несостоятельность концепции Е. Ф. Гросса по этому вопросу [19]. С опровержениями этой концепции Е. Ф. Гросса на указанном совещании выступили и другие его участники (Ш. Ш. Раскин, Г. С. Ландсберг, Л. С. Майнц, М. А. Ковнер [20]). Я с самого начала обнаружения мною частот межмолекулярной водородной связи говорил всегда о межмолекулярных (а не о межатомных) колебаниях по водородной связи, частоты которых могут находиться в любом месте интервала $\sim 0-300\text{ см}^{-1}$, не являясь характеристическими, т. е. они могут лежать где угодно в области крыльев линии Рэлея и выходить за ее пределы, определяясь массами молекул и величиной силовой константы водородной связи [2—4, 7, 8].

связью, в свою очередь, совсем еще не свидетельствуют о неперменном наличии у этих веществ фотодиссоциационных химических процессов. Эти полосы могут порождаться и, как мы видели, действительно порождаются совершенно другими причинами.

Произведя совершенно бездоказательное отождествление якобы неперменной для водородной связи полосы с преддиссоциационными полосами, авторы теории далее вносят в этот неосновной для оптического проявления водородной связи факт (полосу) преддиссоциационную теорию в целом. Делают это они путем механического, формального приспособления к водородной связи теории преддиссоциации с ее схемами, графиками, приемами доказательства, основными ее принципами (вроде принципа Франка-Кондона) и т. д. В результате они неизбежно при этом создают чисто вымышленную, формальную конструкцию, совершенно не отражающую действительность.

Навязывание явлению водородной связи теории фотохимических преддиссоциационных процессов является новым «насилением» авторов над природой, новой попыткой явного ее искажения.

Рассмотрим несколько подробнее, как авторы теории совершают указанное «насиление» над природой в случае создания теории межмолекулярной водородной связи.

г) На основании указанного совершенно произвольного отождествления полос авторы пришли к заключению, что в системе $O - H \dots O$ при взаимодействии ее со светом происходит фотохимическая реакция — преддиссоциация. Авторы пишут [21]: «В спектроскопии с подобным явлением (полосой, — М. Б.) встречаются во всех случаях, когда один из комбинирующих уровней обладает диффузной структурой», т. е. соответствующая связь диссоциирует, в рассматриваемом случае по предположению авторов — связь $H \dots O$. Преддиссоциация в системе $O - H \dots O$ происходит, по мнению авторов преддиссоциационной теории водородной связи, в силу следующих обстоятельств.

При поглощении светового кванта ($\sim 3670 \text{ см}^{-1}$) связью $O - H$ последняя переходит в возбужденное состояние $v = 1$. Далее, эта связь может или отдать поглощенную энергию путем излучения с испусканием инфракрасной радиации, или же отдать ее соседней связи $H \dots O$. При наличии сильного взаимодействия связей $O - H$ и $H \dots O$ «фактически все процессы идут в одном направлении — энергия связи OH передается соседней связи $H \dots O$ » [21]. Связь $H \dots O$ обязательно при этом разрывается, так как энергия перешедшего на нее кванта ($\sim 3670 \text{ см}^{-1}$) значительно превышает энергию диссоциации связи $H \dots O$ ($\sim 2000 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, благодаря переходу энергии, полученной связью OH , на соседнюю связь и разрыву последней время жизни системы в возбужденном состоянии $v_1 = 1, 2, 3 \dots$ резко уменьшается, что, приводит, в согласии с соотношением неопределенности, к расширению уровней и размытию структуры. «Поэтому, — категорически утверждают авторы [21], — при поглощении колебательного кванта в связи OH не может быть узких линий и будут наблюдаться широкие размытые полосы».

Категоричность этого последнего утверждения — не случайная обмолвка. Выше мы привели аналогичную цитату [22], в которой неперемещность появления полосы при водородной связи и «запрещение» дискретных частот декларируются авторами в самой категорической форме.

Рассмотрим несколько подробнее, какие у авторов теории имеются аргументы в пользу центрального положения в их рассуждениях, именно, что связи $O - H$ и $H \dots O$ сильно взаимодействуют.

д) Оказывается, что в отношении этого важнейшего для теории положения авторы на протяжении немногих страниц умудрились высказывать самые противоположные точки зрения, впад в противоречие с ранее высказанными ими же самими утверждениями и, что еще хуже, с экспериментальными данными. В результате их тезис о сильном взаимодействии связей $O - H$ и $H \dots O$ в системе $O - H \dots O$ носит характер не только произвольно высказанного, совершенно необоснованного положения, но и неверного.

Действительно, изложив преддиссоциационную теорию размытия частоты $O - H$ в полосу, они замечают [21]: «Единственное предположение, которое было сделано —

при наличии водородной связи координаты q_1 и q_2 ($\frac{OH \dots O}{q_1 \dots q_2}$; М. Б.), взаимодействуют между собой, и это взаимодействие достаточно велико» [21].

В другом месте [23] авторы преддиссоциационной теории водородной связи утверждают: «Мы будем рассматривать наличие такого взаимодействия, как достаточно надежный экспериментальный факт». Обычно принято считать, что предположение и надежный экспериментальный факт далеко не одно и то же, но авторы преддиссоциационной теории полагают, очевидно, иначе.

В третьем же месте они выдвигают еще новый вариант, смысл которого заключается в том, что рассматриваемое их положение о сильном взаимодействии связей $O - H$ и $H \dots O$ является все же предположением, но оно имеет косвенное экспериментальное обоснование. Они пишут [16] в связи со своим утверждением о преддиссоциационной природе полосы $O - H$: «Это важнейшее заключение базируется на предположении, что величина функции $\tau_{\text{вз}}$ достаточно велика. Оно, в свою очередь, основано исключительно на экспериментальных фактах: высоком значении энергии разрыва водородной связи и очень большом сближении атомов кислорода друг по отношению к другу

(равновесное расстояние $\text{OH}\dots\text{O}$ меньше, чем двойной радиус атомов кислорода). Экспериментальные результаты, полученные при исследовании спектров, также являются бесспорным доказательством его правильности.

Надо прямо сказать, что эта попытка косвенного экспериментального доказательства важнейшего положения преддиссоциационной теории основана у ее авторов не на экспериментальных, а на всецело вымышленных утверждениях, противоречащих экспериментальным данным, ими же в другом месте признаваемым, что видно из следующего.

1) Энергия разрыва водородной связи имеет не высокое значение, а, напротив, весьма низкое. Это обстоятельство как раз и составляет специфику всего явления водородной связи: слабая водородная связь $\text{H}\dots\text{O}$ (~ 8 ккал/моль) соприкасается со связью $\text{O}—\text{H}$, действительно имеющей высокое значение (110 ккал/моль у воды). Авторы сами пишут в другом месте [24], что «к колебаниям по водородной связи нельзя применять теории малых колебаний именно потому, что энергия разрыва водородной связи в сравнении с энергией диссоциации обычных химических соединений очень мала».

Выходит, что первое из приведенных авторами трех косвенных экспериментальных доказательств вовсе не является каким-либо доказательством, а лишь демонстрацией путаницы в мыслях авторов и их короткой памяти — не помнят, что сами же сказали несколькими страницами раньше.

К этому укажем еще на то, что любая соседняя с $\text{O}—\text{H}$ в молекуле связь ($\text{R}—\text{O}$ в $\text{R}—\text{O}—\text{H}$) имеет гораздо более высокое значение энергии разрыва, чем связь $\text{H}\dots\text{O}$ (в $\text{OH}\dots\text{O}$). Поэтому, если говорить о переходе поглощенного кванта на другую связь, то более вероятен переход на безусловно сильнее взаимодействующую со связью $\text{O}—\text{H}$ связь $\text{R}—\text{O}$, чем на связь $\text{H}\dots\text{O}$, если силу взаимодействия мерить энергией разрыва соответствующих связей.

2) Указанием на сокращение под влиянием водородной связи расстояния $\text{OH}\dots\text{O}$ до величины, меньшей, чем двойной радиус атома кислорода, авторы также хотят подчеркнуть, что взаимодействие связей $\text{O}—\text{H}$ и $\text{H}\dots\text{O}$ якобы необычно велико. Однако хорошо известно, что одна и та же связь в разных классах соединений имеет различную длину, так как в каждом отдельном случае взаимное влияние атомов свое специфическое и равновесные расстояния между ними также свои, специфические. По тем же причинам и в образованном при посредстве водородных связей комплексе устанавливается свое специфическое нормальное равновесное расстояние между атомами, в том числе и между атомами $\text{O}\dots\text{O}$ ($\sim 2,7$ Å), которое оказывается несколько меньше двойного ван-дер-ваальсового радиуса атома кислорода ($\sim 2,8$ Å), но оно значительно больше, чем, например, в молекуле O_2 ($\sim 1,21$ Å). Есть ли какая-либо мера, пользуясь которой можно было бы сказать, что сокращение расстояния $\text{OH}\dots\text{O}$ в $\text{ROH}\dots\text{OR}_1$ до $\sim 2,7$ Å очень большое и безусловно свидетельствует о сильном взаимодействии связей $\text{O}—\text{H}$ и $\text{H}\dots\text{O}$ в этом комплексе, более сильном, чем взаимодействие связей $\text{R}—\text{O}$ и $\text{O}—\text{H}$ в $\text{R}—\text{O}—\text{H}$? Конечно, нет; утверждение этого — лишь игра словами, и оно никак не может выполнить функции определенного экспериментального довода в пользу рассматриваемого положения преддиссоциационной теории.

3) Наконец оптическое, как говорят про него авторы, «бесспорное доказательство» правильности сделанного ими предположения о сильном взаимодействии связей $\text{O}—\text{H}$ и $\text{H}\dots\text{O}$ на самом деле оказывается бесспорным его опровержением, так как для спектра гидроксила, включенного в водородную связь, характерна не полоса, а набор дискретных частот, что как раз говорит о том, что никаких преддиссоциационных процессов в системе $\text{O}—\text{H}\dots\text{O}$, вызываемых сильным взаимодействием связей $\text{O}—\text{H}$ и $\text{H}\dots\text{O}$, бесспорно не имеется.

Таким образом, взаимодействие связей $\text{O}—\text{H}$ и $\text{H}\dots\text{O}$, вопреки мнению авторов, не сильное, а слабое, что находит подтверждение в приведенных выше основных оптических фактах, игнорируемых авторами, и других данных. Это слабое взаимодействие приводит не к явлению преддиссоциации, а к явлению частотной модуляции.

е) Как мы видели, фундаментальный и специфический факт, относящийся к явлению водородной связи [соприкосновение сильной ($\text{O}—\text{H}$) и слабой ($\text{ROH}\dots\text{OR}_1$) связи, а тем самым и колебаний с высокой ($\text{O}—\text{H}$) и низкой ($\text{ROH}\dots\text{OR}_1$) частотами], выявляется еще до взаимодействия системы $\text{RO}—\text{H}\dots\text{OR}_1$ со светом в виде частотно-модуляционного эффекта в системе $\text{RO}—\text{H}\dots\text{OR}_1$, самой по себе, как это показывает частотно-модуляционная теория. Этот имеющийся уже в самом веществе эффект лишь воспроизводится в спектрах комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения света как спектр собственных колебаний молекул и комплексов из них. По преддиссоциационной же теории без поглощения колебательного кванта гидроксильной группой не было бы ни снижения частоты $\text{O}—\text{H}$, ни требуемого этой теорией размытия указанной частоты в полосу, т. е. не было бы вообще никаких аномалий в колебательном состоянии системы (см. пункты г и ж). В этом глубокое принципиальное различие двух теорий.

В связи с этим следует отметить, что совершенно неправильно утверждение Г. С. Ландсберга — якобы нельзя говорить, что частотно-модуляционная точка зрения объясняет своеобразие спектра гидроксила явлениями, происходящими в самом веществе, а преддиссоциационная точка зрения связывает их со взаимодействием света и вещества. Аргументирует это оп следующим положением [25]: «Спектр комбинационного рассеяния или инфракрасный спектр представляет собой, конечно, результат

взаимодействия света и вещества, зависящий от свойств молекулы. Эти же последние обусловлены внутренней структурой вещества».

Само по себе это положение конечно верно. Но все дело именно в том, что частотно-модуляционная теория показывает, каким колебательным состоянием, обусловленным внутренней структурой, обладает система $\text{RO}-\text{H}\dots\text{OR}_1$ до какого бы то ни было ее взаимодействия со светом; лишь при тепловом ее возбуждении. Именно, она показывает, что указанная система вступает во взаимодействие со светом, уже имея «готовый» частотно-модулированный спектр частот собственных колебаний гидроксила системы, который и воспроизводится в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения именно как спектр собственных ее колебаний. Преддиссоциационная же теория все дело представляет так, что особенности спектров гидроксила, включенного в водородную связь, вытекают всецело из специфического взаимодействия вещества со светом, именно — являются результатом «преддиссоциационного механизма» (см. пункты г, ж): как мы видели, теория при этом вступает в явное противоречие с опытом.

ж) Преддиссоциационная теория требует непременно снижения частоты $\text{O}-\text{H}$ при включении гидроксила в водородную связь. Механизм снижения частоты в результате воздействия света на систему $\text{RO}-\text{H}\dots\text{OR}_1$ авторы представляют следующим образом. Авторы пишут [21]: «При поглощении света системой $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ изменение колебательного состояния происходит одновременно в обеих связях». Поглощая квант света 3670 см^{-1} , связь $\text{O}-\text{H}$ осуществляет переход $v_1 = \text{O} \rightarrow v_1 = 1$. Вследствие наличия ангармоничности (асимметрии потенциальной кривой) происходит увеличение среднего расстояния между атомами O и H связи $\text{O}-\text{H}$. Однако при этом переходе тяжелые атомы кислорода вследствие допускаемого авторами и в этом случае действия принципа Франка — Кондона * остаются практически неподвижными. «Отсюда следует, что расстояние между атомами $\text{H}\dots\text{O}$ должно уменьшиться настолько, на сколько увеличится расстояние между атомами OH » (см. [26]). Но уменьшение расстояния $\text{H}\dots\text{O}$ связано с переходом ее в менее возбужденное состояние, т. е. с уменьшением энергии на этой связи. Следовательно, в целом частота поглощения световой энергии системой $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ «должна быть меньше, чем частота поглощения изолированной связи OH » (см. [26]).

Однако это утверждение теории решительно противоречит опыту: мы показали выше, что набор дискретных частот гидроксила, включенного в водородную связь, расположен не только в более низкой, но и в значительно более высокой области частот, чем частоты изолированной связи $\text{O}-\text{H}$. Что же касается снижения центральной («несущей») частоты $\text{O}-\text{H}$ при межмолекулярной водородной связи, то она вытекает, как мы видели, непосредственно из факта специфического электростатического притяжения атомом кислорода молекулы OR_1 атома водорода молекулы $\text{RO}-\text{H}$, т. е. обусловлено непосредственно самим фактом образования водородной связи и происходит до всякого взаимодействия вещества со светом.

Только лишь необычной страстью к сочинительству «теорий» можно объяснить привлечение авторами к объяснению указанного снижения «несущей» частоты $\text{O}-\text{H}$ акта взаимодействия вещества со светом.

з) Авторы не раз подчеркивают, что их преддиссоциационная теория является сравнительно строгой, полуколичественной [22]. Внешне теория выглядит весьма наукоподобно — авторы в изобилии пользуются графиками потенциальных кривых, квантовых переходов, символическими математическими уравнениями и т. д. Однако, учитывая все изложенное выше, а также то обстоятельство, что составляемые ими графики и уравнения, как мы уже отмечали, абсолютно произвольны, что любой из графиков можно начертить совсем по-другому и получить с той же степенью «обоснованности» противоположные выводы, учитывая, что их теория решительно опровергается фундаментальными экспериментальными данными — практикой, — следует сказать, что преддиссоциационная теория не является ни количественной, ни полуколичественной, ни даже качественной теорией водородной связи, она — просто с начала до конца фантастический вымысел, «конструкция», вносимая авторами в факты, но не извлекаемая из фактов (Энгельс). Насколько произвольны и лишены какой-либо доказательной силы употребляемые авторами теории графики, символические уравнения, насколько все это является лишь не имеющей никакой доказательной силы математической шелухой и беспредметным жонглированием произвольными графиками и наукоподобными символическими уравнениями — легко убедиться из рассмотрения теории внутримолекулярной водородной связи. Подробно на рассмотрении этой «теории» авторов мы остановились в докладе на VII Всесоюзном совещании по спектроскопии** и из-за недостатка места не будем останавливаться на ней в настоящей статье.

* Применение принципа Франка — Кондона экспериментально обосновано лишь в случае мгновенных электронных переходов. Допустимость применения его к колебаниям неизмеримо более тяжелого сравнительно с электронами атома водорода и к колебаниям целых молекул по водородной связи вызывает большое сомнение и требует дополнительного обоснования. К тому же применяемые авторами потенциальные кривые являются совершенно произвольными и ни в коей мере не могут рассматриваться как безусловно доказательное средство.

** См. [8] § 5 и 6, стр. 432—433.

Отметим лишь, что эта их теория — яркий образец формализма в физике, идеалистического по самому своему существу математического конструктивизма и фетишизма.

и) Говоря о преддиссоциационной теории водородной связи, авторы имеют в виду объяснить ею только спектроскопические проявления водородной связи и только в оптическом плане в следующем смысле этого слова.

Они заранее совершенно догматически принимают, что проявляющиеся в спектрах аномалии водородной связи являются исключительно лишь результатом воздействия света на систему $RO \cdots OR_1$, и поэтому объяснить эти аномалии, по их мнению, следует путем конструирования механизма указанного воздействия, именно — преддиссоциационного. Авторы сознательно и принципиально встают на путь отрыва решения проблемы оптических аномалий водородной связи от проблемы водородной связи как таковой, указывая, что такая постановка вопроса законна и характерна для решения ими и других основных вопросов их монографии. Они пишут [24]: «Исследование вопроса об аномалиях в колебательных спектрах (гидроксила, включенного в водородную связь — М. Б.) непосредственно не связано с решением этой проблемы (проблемы сил водородной связи. — М. Б.), подобно тому как решение вопроса о расчете частот колебаний не связано с выяснением природы постоянных потенциальной энергии».

Но как указанный формальный подход к расчету частот колебаний молекул совершенно обеспечивает этот расчет с физической и особенно с химической точек зрения (превращая его в упражнение к соответствующей главе прикладной механики), так и формальное построение теории аномалий спектра гидроксила, включенного в водородную связь, произведенное в отрыве от проблемы водородной связи в ее целом, является глубоко порочным и ведет, как мы видели, к формалистическим извращениям в толковании явления.

к) Недавно авторы преддиссоциационной теории выступили с новым ее вариантом [27]. Этот вариант появился после VII Всесоюзного совещания по спектроскопии, состоявшегося в мае 1950 г. в Свердловске, на котором нами был зачитан доклад о частотно-модуляционной и преддиссоциационной теориях водородной связи. В состоявшейся дискуссии по этому докладу приняли участие и авторы преддиссоциационной теории [25].

В новом варианте теории авторы ее под давлением указанных нами в статьях [7, 4] и на Совещании [8, 25] новых фактов и сделанных им возражений отказались от всех самых основных положений предыдущего варианта теории, именно от тех положений, признание которых только и позволяло называть их теорию преддиссоциационной*.

Действительно, в новом варианте [27] говорится уже о том, что 1) взаимодействие координат q_1 и q_2 может быть как большим, так и малым; 2) поэтому частота $O-H$ может размыться в полосу, но может появиться и спектр дискретных частот, так как диссоциации связи $H \cdots O$ может и не быть; 3) частоты $O-H$ могут понизиться, но могут быть и повышенные частоты.

Другими словами, все основные и категорические положения предыдущего варианта изведены авторами до значения лишь возможного частного случая, а факты, которые были предсказаны частотно-модуляционной теорией и были подтверждены нами экспериментально [7, 4, 8, 25], ими оказались признанными и теория соответственно изменена. Так, Б. И. Степанов [25] еще на дискуссии на указанном Совещании вынужден был признать в отношении предыдущего варианта теории: «Некоторые формулировки (и, в частности, та, на которую ссылаются М. И. Батуев и Ш. Ш. Раскин) оказываются не совсем строгими и верными лишь в частных случаях». Указанная, ставшая теперь «частной», формулировка авторов [22] гласит: «Так как энергия, поглощаемая связью OH , больше, чем энергия разрыва водородной связи, а их взаимодействие очень велико, то уровни энергии OH не могут обладать дискретной структурой, и в спектрах должны наблюдаться широкие полосы. Подобное явление должно иметь место и при ассоциации молекул в сложные комплексы и при соединении только двух молекул»**.

Эта формулировка — существо преддиссоциационной теории, отказ от нее — является отказом от преддиссоциационной теории как таковой, а именно от этой формулировки под давлением указанных сначала нами [7, 4, 8], а затем и Ш. Ш. Раскиным с сотрудниками [28] новых фактов, а также под давлением сделанных возражений на названном Совещании [8, 25] они и отказались.

После всего сказанного совершенно очевидна, по крайней мере, нелепость (если не говорить о большем) следующего утверждения авторов в недавней их статье [27]: «Нельзя говорить о частотно-модуляционной теории как о новой теории. Ее создание

* Нельзя не отметить, что хотя статья, излагающая новый вариант теории [27], была авторами сдана в печать после указанной дискуссии и под непосредственным сильным ее воздействием, однако авторы ее, очевидно, забыв некоторые установившиеся литературные традиции, не отметили в своей статье связи нового варианта с этой дискуссией и вообще никак не сослались на материалы дискуссии, неверно выдав новый вариант теории якобы за принципиально тождественный с предыдущим нами выше рассмотренным.

** Как мы показали выше, это не случайная обмолвка, а категорическое утверждение предыдущего варианта теории [см. выше пункты б и г).

свидетельствует лишь о том, что под давлением фактов противники преддиссоциационной теории оказываются вынужденными принять ее основные положения». Из сказанного выше совершенно очевидно, что именно под давлением фактов, указанных нами в первой статье о частотно-модуляционной теории [7] и последующих возражений в статьях и докладе на VII Совещании по спектроскопии [4, 8], а также под давлением дискуссии, развернувшейся на этом Совещании по нашему докладу [8, 25], авторы преддиссоциационной теории вынуждены были отказаться от всех ее основных положений. Это было бы безусловно совершенно ясно читателям и их собственной статье [27], если бы они в этой статье (сданной в печать после VII Совещания по спектроскопии) сделали бы какую-либо ссылку на это Совещание, участниками которого они были и материалы которого теперь опубликованы [8, 25].

Подобными приемами полемики, вуалируя свой фактический отказ от преддиссоциационной теории, они безусловно лишь вводят в заблуждение научную общественность.

Поскольку преддиссоциационный «механизм» явления водородной связи низведен самими авторами лишь до возможного частного случая, то совершенно очевидно, что в новом варианте теория уже, конечно, не может даже называться преддиссоциационной. Невозможность сохранения названия преддиссоциационной теории в связи с учетом новых фактов признал еще на Совещании Г. С. Ландсберг [25], говоря: «Диссоциация (связи Н...О,—М. Б.) не обязательно должна произойти, и поэтому название «преддиссоциационная» для квантовой точки зрения вряд ли удачно». Но теория должна была бы, конечно, обязательно называться преддиссоциационной, если бы оказался состоятельным ее вариант, опубликованный в их монографии [15] и рассмотренный выше.

В новом издании теория выродилась в новый вариант квантово-механической, в общем случае уже беспреддиссоциационной, обычной схемы явления, которую вряд ли можно считать вообще какой-либо теорией.

Действительно, новый вариант еще в большей мере, чем предыдущий, нельзя назвать теорией рассматриваемого явления, так как «преддиссоциационный механизм», который создавал видимость теории, как неотъемлемая основа явления, уже утрачен, а взамен осталась лишь, по признанию самих авторов [27], обычная спектроскопическая схема уровней энергии, которой они и пользуются к тому же при посредстве совершенно необоснованных и произвольно вычерчиваемых графиков. При помощи этой, в общем случае уже беспреддиссоциационной схемы, на ее языке авторы лишь предположительно описывают относящиеся к водородной связи оптические факты, следуя за ними, как и любое другое описание, но не предсказывая их. Что же общего у этого гадательно-качественного описания при посредстве произвольно составленных вымышленных графиков с подлинной научной теорией? Абсолютно ничего.

Вырождение преддиссоциационной теории в указанную обычную spectroграфическую схему, в общем случае уже беспреддиссоциационную, означает собой самоликвидацию преддиссоциационной теории. Последняя окончательно погибла под операционным ножом самих ее авторов при попытке спасти ее от последствий ударов, нанесенных ей как новыми фактами, так и сделанными и е принципиальными возражениями.

Таким образом, новый вариант преддиссоциационной теории является отказом от преддиссоциационного механизма в объяснении особенностей оптического проявления водородной связи. Из необходимейшего и безусловного факта он низведен до роли возможного частного случая. В новом варианте признаны предсказанные частотно-модуляционной теорией черты явления, подтвержденные экспериментально (спектр дискретных частот гидроксила, включенного в водородную связь; появление не только сниженных, но и повышенных частот сравнительно с частотой гидроксила мономерной молекулы). В новом варианте преддиссоциационная теория самоликвидировалась, она выродилась в общем случае уже в беспреддиссоциационную квантово-механическую схему явления, при помощи которой лишь предположительно, гадательно описываются факты на условном языке этой схемы, и описание это, в общем произвольное, только следует за фактами. Никакой специфики водородной связи эта схема не отражает и, конечно, никак не может считаться даже качественной теорией водородной связи. Преддиссоциационной «теорией» водородной связи уже не существует, что и понятно — она возникла на основе полного игнорирования фундаментальных и основных положений марксизма-ленинизма в тех направлениях, о которых речь шла вначале.

Москва

Поступила
20. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ленин, III изд., т. XIII, стр. 251—252.
2. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, 21, 137, 1947.
3. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, сери физ. 11, 336, 1947.
4. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, 24, 381, 1950.
5. Е. Ф. Гросс, Ш. Ш. Раскин, ДАН 24, 126, 1939; М. Ф. Вукс, Acta Physicoch. URSS, 13, 31, 1940; Ш. Ш. Раскин, Изв. АН СССР сер. физ. 5, 367, 1941.
6. Ш. Ш. Раскин, Ф. И. Скрипов, ДАН, 64, 317, 1949.
7. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, 23, 1399, 1949.

8. М. И. Батуев, Изв. АН СССР серия физ.; 14, 429, 1950.
9. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, ГИТТЛ, 1949.
10. Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, 67, 619, 1949.
11. Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, 68, 473, 1949.
12. Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, 68, 1013, 1949.
13. В. М. Чулановский, П. Л. Симова, ДАН, 68, 1033, 1949.
14. П. Д. Симова, ДАН, 69, 27, 1949.
15. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, стр. 266.
16. Там же, стр. 268.
17. Там же, стр. 273.
18. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 24, 1158, 1950.
19. См. [8], стр. 451.
20. См. [8], стр. 449—451.
21. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, стр. 258.
22. Там же, стр. 260.
23. Там же, стр. 257.
24. Там же, стр. 254.
25. См. [8], стр. 447—451.
26. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, стр. 259.
27. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 24, 1158, 1950.
28. И. Д. Полякова, Ш. Ш. Раскин, А. Н. Сечкарев, Ф. И. Скрипов, Изв. АН СССР сер. физ. 14, 419, 1950.