



М И И Р Х И М И И

А.Х. КУПЦОВ

Г.Н. ЖИЖИН

**Фурье-КР и Фурье-ИК
спектры полимеров**

85 лет с открытия эффекта комбинационного рассеяния света

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2013

УДК 535.33
ББК 22.344
К88

К88 Купцов А.Х., Жижин Г.Н.

Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров

Москва: Техносфера, 2013. – 696 с. ISBN 978-5-94836-360-8

Книга содержит расширенную уникальную коллекцию комплементарных колебательных спектров 611 полимеров (органические, биоорганические, элемент-органические и неорганические), ряда мономеров и сопутствующих веществ. Впервые в мировой литературе данная коллекция из 500 спектров КРС (комбинационного рассеяния света), усиленных комплементарными (инфракрасными) ИК-спектрами, увидела свет в 1998 году в «Эльзевир Сайенс». Спектры КРС- и ИК-поглощения взаимно дополняют друг друга: в первых дают вклад преимущественно симметричные неполярные связи макромолекул, во вторых – полярные. Каждый из спектров в отдельности дает информацию, позволяющую идентифицировать индивидуальные полимеры, получать информацию о нативной структуре и составе материала. Но только совместное применение методов дает синергический эффект в понимании особенностей их пространственной структуры и локальных точечных групп симметрии.

В заглавии книги они названы Фурье-спектрами потому, что и те и другие получены на Фурье-спектрометрах. Для обоих спектров созданы условия равноточной регистрации на одних и тех же образцах, на аппаратуре одной лаборатории в цифровой форме. Справочник по существу является базой данных, поиск нужной информации в которой облегчают имеющиеся четыре указателя, предложенная классификация полимеров, а также связь с другими базами через CAS-нумерацию. Графическим и табличным данным предшествует вводный раздел, объясняющий физическую природу комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, корреляцию «спектр-структура», лежащую в основе многочисленных успешных применений оптической колебательной спектроскопии. Там же приведены условия приготовления образцов, данные экспериментов и многочисленные (77) ссылки на оригинальные работы по Фурье-спектроскопии комбинационного рассеяния света полимерами и на справочные издания, недостатки которых (преобладающее присутствие спектров ИК-поглощения, без спектров КРС) исправляются этим справочником.

Для ученых химического, нефтехимического, физического, биохимического и биофизического профиля, для сотрудников промышленных лабораторий и производств полимерных изделий, пленок, волокон и композитов.

УДК 535. 33
ББК 22.344

© 2013, Купцов А.Х., Жижин Г.Н.

© 2013, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-360-8

СОДЕРЖАНИЕ

Отзывы о книге-справочнике А.Х. Купцова и Г.Н. Жижина «Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers»	6
Предисловие авторов ко второму русскому изданию книги	9
Фурье-спектры комбинационного рассеяния света	
и инфракрасного поглощения полимеров	13
Введение	13
Физические основы явлений инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света	14
Основные этапы развития инфракрасной Фурье-спектроскопии	21
Фурье-спектрометр — оптический коррелометр	21
Инфракрасная Фурье-КРС-спектроскопия	25
Спектральные базы данных	28
Основания классификации полимеров	29
Полосы основных характеристических колебаний в различных классах полимеров	30
Условия эксперимента	35
Комментарии по представлению спектрально-структурной информации	36
Благодарности	38
Список литературы	39
Спектры, структуры и таблицы	41
Указатели	
Указатель по CAS-регистрационным номерам	653
Алфавитный указатель названий соединений	660
Указатель по брутто-формулам	673
Алфавитный указатель по торговым названиям и синонимам	686

ОТЗЫВЫ

о книге-справочнике А.Х. Купцова и Г.Н. Жижина
«Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers»
(Amsterdam, Elsevier, 1998, V. 45, pp. 536, in series «Physical science data»)

Книга содержит уникальную коллекцию колебательных Фурье-инфракрасных (ИК) и Фурье-комбинационного рассеяния (КРС) спектров 500 полимерных соединений и композитов, в том числе промышленных материалов. Каждый Фурье-спектр — ИК и КР — зарегистрирован для одного и того же образца, в одинаковых условиях на идентичных приборах — Фурье-спектрометрах. Качество полученных спектров очень высокое. Во вводной главе доступно, кратко и на высоком научном уровне излагаются основы методов экспериментальной ИК и КР Фурье-спектроскопии, характеристики аппаратуры и классификация включенных в книгу полимеров.

В книге представлены спектры самых разнообразных органических, элемент-органических, неорганических и биополимеров, которые могут оказывать неоценимую услугу специалистам в области синтеза полимеров для идентификации и оценки чистоты получаемых таких же или подобных полимеров. В коллекцию вошли такие перспективные материалы, как ароматические полиэферы, полифосфазены, полиуретаны и пр., структура которых еще недостаточно изучена, а интерес к ним в самых разнообразных областях химии и технологии не ослабевает и в наше время.

Для научных сотрудников (экспериментаторов и теоретиков), работающих в области структурной химии полимеров, сочетание ИК и КР спектров для каждого соединения открывает прекрасные перспективы для изучения тонких структурных особенностей, таких как точечные группы симметрии, элементы надмолекулярной структуры, кристалличность и пр.

С другой стороны, в нашей стране членом-корреспондентом РАН Л.А. Грибовым создана и постоянно развивается школа по изучению теории колебательных спектров полимеров. Данная книга, особенно если есть перспектива дальнейшего развития объектов исследования, может существенно расширить круг исследования отечественных теоретиков.

Очень важно, что при каждом спектре в книге имеется классификация соединения, в том числе CAS-number, что позволяет легко найти в международной литературе все характеристики данного соединения. В России издано очень немного книг по колебательным спектрам полимеров, книг же подобного уровня просто не существует.

Таким образом, не вызывает никаких сомнений целесообразность переиздания книги-справочника А.Н. Kuptsov, G.N. Zhizhin «Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers» на русском языке¹.

*Главный ученый секретарь РАН,
академик Н.А. Платэ*

¹Отзыв академика Н.А. Платэ сыграл существенную роль в дальнейшей судьбе книги. Но она не стала простым переводом с английского, а была пополнена почти сотней новых веществ и существенно переработана с учетом возможностей издательства «Физматлит». Здесь нет, в частности, дискеты с частотами пиков, которые были в английском прототипе, а таблицы пиков приведены рядом со спектрограммами.

**«HANDBOOK OF FOURIER TRANSFORM RAMAN
AND INFRARED SPECTRA OF POLYMERS»**

A.H. Kuptsov and G.N. Zhizhin,
Elsevier 1998, Physical Sciences Data, V. 45

After Raman spectroscopy was discovered — in February 1928 — it was regarded complementary, or even superior to infrared spectroscopy. However, soon it came out, that fluorescence, having a quantum yield of several orders of magnitude larger than the Raman effect was the greatest and apparently unbeatable competitor. Several methods and tricks have been developed to suppress fluorescence. This made Raman spectroscopy an important tool in science, however — because of the necessary treatments of the sample — not in routine spectroscopy. Especially in the field of polymer spectroscopy it was not possible to suppress fluorescence by distillation, sublimation or crystallization — these techniques would destroy the polymer sample. Therefore polymer Raman spectroscopy could not be used properly, since most polymers and fluorescing themselves or contained fluorescing impurities. In 1986 it was demonstrated by Hirschfeld and Chase, that illumination at 1064 nm with the line of the Nd:YAG laser would excite Raman but NOT fluorescence spectra. Interferometers were used since their «Jacquinot Advantage» compensated the low quantum yield and the ν^4 factor, describing the decrease of the intensity of scattering processes, when going to longer wavelengths of excitation. First Raman spectra of polymers appeared in the literature and even a limited collection of spectra was published. Also Raman spectra of natural (bio-) polymeric substances: proteins, carbohydrates, and nucleic acids were investigated successfully. This proved FT-Raman spectroscopy to be a unique tool for exploring a new and unexpectedly large field of application. For this aim a reliable collection of the FT-Raman spectra of polymers was necessary.

Kuptsov and Zhizhin organized a comprehensive collection of polymers samples from many laboratories, the recording with modern FT-infrared and FT-Raman spectrometers and their combination in the present atlas. It is introduced by a remarkable description of the history and the principles of Raman and infrared spectroscopy, followed by experimental details and the explanation of the arrangement of the spectra. The atlas contains on 500 pages infrared and Raman spectra plotted on the same wavenumber scale, 100-4000 cm^{-1} . The ordinate scale of the infrared spectra is in % transmission, of the Raman spectra in relative intensities, both scaled to the most intense bands. According to a classification guide the spectral diagrams contain a class index number, for copolymers two or three numbers, separated by a dash. The main groups in the classification guide are: 1. Organic Polymers, subdivided according to the main chain and its substituents, 2. Organo-element polymers, divided into Si- and B-containing polymers, 3. Inorganic polymers, 4. Related compounds, as plasticizers, pigments, extenders and monomers. Most pages show the structural diagram — of polymers without end groups.

The book is accompanied by an alphabetical compound name index, an alphabetical synonym or trade mark index, a general formula index and a CAS number index. Additionally a diskette is given with the peak tables of all spectra. Unfortunately the file name does not allow the location of the spectral page. It would be convenient, if a concordance list, relating the page number of the atlas to the file name of the diskette could be supplied additionally. This and an improvement of the formula index would make a second edition even more powerful.

All spectra are very well done, they provide a useful reference standard for any laboratory dealing with the analyses of polymers and products made from them. Of main importance is the fact that samples can directly be analyzed with FT-Raman spectrometer without the need of any special preparation. The analyses can be supported by the infrared spectra, which are drawn on the same scale and are also provided digitally on the accompanying disc.

The Atlas allows the most easy and reliable identification of any polymer product. I can recommend this atlas as a most important tool without hesitation.

*Bernhard Schrader,
Essen, 19 August 1999*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ КО ВТОРОМУ РУССКОМУ ИЗДАНИЮ КНИГИ

В этом году исполняется 85 лет со времени открытия явления комбинационного рассеяния света (КРС) академиками Л.И. Мандельштамом и Г.С. Ландсбергом и одновременно с ними Раманом (впоследствии Нобелевским лауреатом) и его коллегой Кришнаном (Raman scattering). Этот эффект был положен в основу всемирно признанного метода изучения структуры и свойств молекулярных систем, его объема и поверхности твердого тела и молекулярных поверхностных образований физической, химической и биологической природы. Прогресс лазерной техники, оптики, электроники и вычислительной техники до неузнаваемости изменил его современную аппаратную базу. В трудах Всероссийской конференции (Москва, ФИАН, 1998 г.) нашли подробное освещение последние достижения в этой области. В докладе [1] одного из авторов настоящего издания (А.Х. Купцов) сообщалось об исследованиях методом КРС спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн, получившим за последние годы широкое распространение главным образом за рубежом. Основная идея таких исследований — уменьшив вдвое квант возбуждающего КРС излучения, уйти от резонансного (в видимой области спектра) возбуждения мешающей люминесценции, оставлявшей «за бортом» такие крупные классы веществ, как полимеры, биологические структуры, кристаллы, стекла и материалы с редкоземельными примесями, и другие объекты.

Уход в инфракрасную область спектра для возбуждения КРС приводит к потере интенсивности рассеянного света $(\nu_{\text{в}}/\nu_{\text{ИК}})^4$, что составляет при переходе от зеленой области к инфракрасной $\sim 2^4 = 16$ раз, а при переходе от ультрафиолетовой к инфракрасной ~ 90 раз. Эта потеря велика для и без того слабого сигнала КРС. Ее компенсацию удалось найти, применив для регистрации спектров рассеяния Фурье-спектрометры, работающие в ближней инфракрасной области. Их принципиальные отличия от классических КР-спектрометров — даже подновленных современными многоканальными системами регистрации на охлаждаемых ПЗС матрицах — сыграли в данном случае решающую роль: фактор светосилы («выигрыш Жакино») ~ 200 раз и фактор многоканальности («выигрыш Фельжета» или фактор мультиплексности) ~ 4000 раз, что вместе составляет $\sim 10^6$ раз. При одинаковом разрешении (1 см^{-1}) и одинаковой протяженности спектра (4000 см^{-1}) они обеспечивают приемлемое отношение сигнал/шум в ИК—КРС спектре за разумное время регистрации. Для практической реализации данных преимуществ спектрометр был укомплектован низкочастотным Nd:YAG лазером с диодной накачкой вместо входящего в стандартную комплектацию более мощного лазера с ламповой накачкой. Сразу отметим, что колебательный спектр представляется в линейной по волновым числам шкале без разрывов на куски, обеспечивая точность отсчета лучше $0,1 \text{ см}^{-1}$ благодаря внутреннему стандарту, которым является HeNe лазер —

неотъемлемая часть всех современных Фурье-спектрометров. Прежде приборостроение для КРС и ИК спектроскопии развивалось практически независимо друг от друга, иногда допуская некоторое взаимное проникновение. А теперь произошло уникальное слияние: ИК Фурье-спектрометры выпускаются многими фирмами с приставками и для спектроскопии КРС в ИК [2], позволяющие получать Фурье-спектры комбинационного рассеяния лазерного (1,064 мкм) излучения веществ, для которых КРС спектры прежде были недоступны. Учитывая теоретическую и практическую комплиментарность спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, эта возможность оказалась очень важной для задач идентификации веществ и материалов. Именно их одновременное применение дает информацию о пространственной симметрии молекул и обеспечивает синергический эффект в получении представлений не только о составе, но и о структуре материалов.

Разработанные в середине 1960-х годов лазеры оказались идеальными источниками для спектроскопии КРС благодаря интенсивности их излучения, высокой степени поляризации, монохроматичности. Сведено до минимума количество (несколько микрограмм) необходимого для измерений жидкого или твердого образца. Современные лазеры добавили к этим выдающимся свойствам еще и более широкий диапазон доступных длин волн от ультрафиолетовой до ближней инфракрасной. Это обстоятельство позволило устранить ограничение, связанное с окраской образцов и с мешающей люминесценцией. Теперь число исследований методами ИК спектроскопии и КРС стало практически одинаковым, что отвечает заложенному в них свойству комплиментарности в исследовании как жидких, так и кристаллических веществ: в областях спектра одинаковой протяженности от 4000 до 400 см⁻¹ (а иногда и до более низких частот).

Как уже говорилось выше, применения КРС спектроскопии (особенно в случае полимерных материалов) наталкивались на одно из самых распространенных препятствий — на флуоресценцию. Флуоресценция — как явление — более чем в 10⁴—10⁷ раз интенсивнее по сравнению с эффектом КРС. Поэтому при попытках возбудить КРС (в видимой области) часто в спектре не наблюдается ничего, кроме флуоресценции. Ответственные за нее следовые количества примесей, слои на поверхности полимеров, добавки и пр., очистка от которых в случае молекулярных соединений в отличие от низкомолекулярных чрезвычайно затруднительна, а часто и невозможна. Именно это обстоятельство является главной из причин отсутствия опубликованных коллекций «эталонных» КР-спектров высокомолекулярных соединений (при наличии множества их по ИК-спектрам, а также КР- и ИК-спектрам низкомолекулярных веществ). Уйти от мешающей люминесценции можно, перейдя к возбуждению КРС в ультрафиолетовой или в ближней ИК области. Здесь-то и применяется Фурье-КРС спектроскопия, называемая в зарубежной литературе Fourier Transform — Raman spectroscopy. Принимая во внимание большой объем публикаций в этой области за рубежом и практическое их отсутствие в России, мы используем здесь иногда термин «Фурье-Раман спектроскопия», хотя

гораздо чаще «Фурье-КРС спектроскопия», отдавая дань уважения нашим выдающимся ученым Л.И. Мандельштаму и Г.С. Ландсбергу, которые открыли этот эффект неупругого рассеяния света на фононах кварца и сами назвали его «комбинационное рассеяния света» (КРС). Заметим, что Мандельштам и Ландсберг ставили свой эксперимент, используя природные образцы кварца. Неуверенность в чистоте образцов заставляла их измерять КРС новых и новых претендентов на открытие, так как авторов все время не оставляло сомнение — не является ли наблюдаемая фотографически линия фонона особенностью в спектре люминесценции примеси: «в кварцах различного происхождения примеси не могут быть одинаковыми, а следовательно, линия люминесценции должна появляться в разных образцах на разных частотах». Было перемерено около сотни образцов, а она появлялась на одном и том же месте! Только тогда заявили они об открытии, но время было упущено. Разница в датах публикаций была около одного месяца. Раман своей догадкой опередил их, а благодаря широкой поддержке мировой научной общественности он стал Нобелевским лауреатом. С высоты прошедших 85 лет видно, что достаточно было прибегнуть к методу Фурье-КРС спектроскопии, сразу убрав мешающую люминесценцию, чтобы сделать тот же вывод, что сделали наши соотечественники. К чести метода Фурье-КРС в ИК области следует сказать, что он хорош и тогда, когда нет мешающей люминесценции, но нужно быстро, с хорошим разрешением, в широкой области получить Фурье-КРС спектр образца, достойный быть включенным в электронную базу данных в серии веществ или материалов практически важного назначения. Обеспеченная методологией Фурье высокая точность и воспроизводимость волнового числа позволяет производить разностные операции со спектрами, полученными на различных спектрометрах! Добавление КР к полученному на этом же Фурье-спектрометре спектру инфракрасного поглощения той же пробы и размещение их друг под другом в одном и том же масштабе по шкале частот дает не только визуальную картину симметрии колебаний и правил отбора. Соотнесение ИК-спектров полимеров с другими коллекциями позволяет увидеть особенности данного образца, что способствует интерпретации полученного впервые КР-спектра и повышает надежность данных.

Настоящая работа была невозможна без сотрудничества с большим количеством различных институтов, учреждений и фирм, сотрудникам которых авторы выражают свою искреннюю признательность и благодарность. Авторы были бы также признательны за замеченные неточности в представлении данных и за возможности дальнейшего пополнения коллекции.

Настоящая книга не является точным переводом с английского ее прототипа «Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers» (А.Н. Kuptsov and G.N. Zhizhin, Elsevier 1998, Physical Sciences Data, V. 45). Во второе издание включено на 111 веществ больше, чем в прототипе. Кроме того, она подверглась существенной переработке на основании критических замечаний, предложений, а также с учетом издательских возможностей. В промежутке между выходами в свет английского и русского вариантов книги появ-

вилась база данных канадской фирмы «AcdLabs» (http://www.acdlabs.com/products/dbs/ir_raman_db/), где приводится информация о базе Elsevier FT-Raman and FT-IR Polymer Database for ACD/Labs. Данная база основана на материале английской версии книги.

За истекшее десятилетие со времени издания русской версии техника спектроскопии КР пополнилась высокостабильными спектрометрами для промышленных площадок, оснащенными волоконно-оптическими кабелями и зондами различных конструкций. Это позволило еще больше реализовать гигантский потенциал метода в области контроля промышленных технологических процессов, где среди спектральных методов в основном доминировала ближневолновая и в меньшей степени средневолновая ИК спектроскопия. В пуле новых возникших технологий под английской аббревиатурой *PAT* (process analytical technologies) – аналитических технологий контроля процессов – среди оптоволоконных спектральных методов контроля процессов КР спектроскопия зарекомендовала себя как самый быстрорастущий сегмент. И одним из таких промышленных применений КР спектроскопии является контроль производства полимерных материалов, где электронные спектральные базы данных являются неотъемлемой частью общей системы аналитической технологии. Во второе издание добавлены полиацетилены, некоторые полиолефины и углеродные материалы.

В новое издание включены также некоторые комплементарные спектры различных фракций нефти. Более подробно исследования методом Фурье-КР спектроскопии тяжелых фракций нефти были опубликованы в журнале «Нефтехимия» (2011. Т. 51. № 3. С. 214–222). Интересно отметить, что при интерпретации полос полициклической ароматики в этой работе была сделана ссылка на работу выпускников московского физтеха А. Гейма, К. Новоселова с сотр., в которой были приведены спектры КР графенов. Ссылка на эту работу была приведена как по той причине, что графены можно рассматривать как предельный случай роста конденсированной ароматики, так и не в последнюю очередь из желания поднять индекс цитирования алумни по МФТИ, коими являются и авторы данной книги. Насколько же это оказалось приятным обнаружить, что данная ссылка была сделана на будущих лауреатов Нобелевской премии по физике 2010 года накануне их номинации, когда они еще не стали знаменитыми! Правда при чтке гранок статьи обнаружили только трое первых авторов данной статьи в соответствии с правилами журнала, в число коих наши Нобелевские лауреаты не попали. Пришлось обратиться с письмом в редакцию, которая по такому случаю сделала исключение из правил и привела полный список авторов.

Во втором русском издании учтены пожелания корифеев мировой науки – академика Н.А. Платэ, к сожалению не дожившего до переиздания книги, и профессора Бернхарда Шрадера (Германия), а также реализовано более высокоточное печатное воспроизведение спектральной информации.

А.Х. Купцов,
Г.Н. Жижин

ФУРЬЕ-СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Введение

К концу XIX — в начале XX века оптические спектральные исследования надежно продемонстрировали, что молекулы обладают сложным и высоко-репрезентативным спектром в области $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Было выяснено, что только те колебания, которые приводят к появлению осциллирующего дипольного момента, вызывают инфракрасное (ИК) поглощение на соответствующих осцилляциям частотах. Основные представления о рассеянии света появились тоже относительно рано. В 1922 году Бриллюэн предсказал рассеяние света длинноволновыми акустическими волнами [3]. В 1923 году Смеркал был одним из первых в большом ряду ученых, предсказавших возможность неупругого рассеяния света [4—6]. Он предположил, что в процессе каждого из колебаний может происходить осциллирующее изменение поляризуемости. Это привело его к мысли, что частотные сдвиги между падающим и рассеянным излучением могли бы быть характеристиками молекулярных колебаний. Раман и Кришнан [7] и практически одновременно с ними Ландсберг и Манделъштам в России [8] продемонстрировали предсказанный эффект в жидкостях [7] и в кристаллах кварца [8] — так возникло Рамановское рассеяние или (в СССР) комбинационное рассеяние света (КРС). Относительно простую спектральную аппаратуру, пригодную для регистрации КРС, в то время можно было найти во многих лабораториях. Спектры КРС возбуждались газоразрядными ртутными лампами, а регистрировались на фотопластинках. К 1939 году наиболее удобным методом изучения колебательных спектров — характеристик вещества, аналогичных отпечаткам пальцев — была спектроскопия КРС, а не ИК спектроскопия, и тогда было исследовано очень большое число разнообразных жидких химических соединений. Однако после Второй мировой войны появились высокочувствительные ИК приемники излучения, что позволило создать автоматические ИК спектрометры на имевшейся к тому времени электронике. В итоге получение спектров ИК поглощения стало простой процедурой в отличие от процесса получения спектров КРС. Благодаря прогрессу ИК спектроскопии сместилась в область меньших частот (400 см^{-1}) и низкочастотная граница доступного в ИК измерениях колебательного спектра веществ. В СССР прогресс в ИК области имел сходный характер, но с отставанием на примерно 10 лет. Вскоре после войны стала доступной коллекция ИК спектров индивидуальных углеводородов, так называемый Проект 44 Американского нефтяного института, насчитывавший несколько тысяч спектров. Так было положено начало созданию баз спектральных данных, полученных с помощью аналоговых систем регистрации, время цифровых систем регистрации тогда еще не наступило. В СССР по инициативе академиков Н.Д. Зелинского, Б.А. Казанского

и Г.С. Ландсберга сразу после войны была начата работа по «комбинированному методу анализа индивидуального состава нефтей», включавшему в себя синтез, выделение индивидуальных соединений (углеводородов), очистку их на высокоэффективных хроматографических колонках с последующим определением плотности, точки кипения, показателя преломления в видимой области спектра и спектра КРС. Аналогичные измерения в инфракрасной области спектра начнутся гораздо позднее. Полученные за два десятилетия результаты опубликованы в известных монографиях [9, 10].

Обсуждавшееся в начале 1960-х годов расширение баз данных за счет сведения воедино данных, полученных в разных странах, на разных типах спектральных приборов, оказалось крайне затрудненным из-за отсутствия необходимой воспроизводимости как по шкале частот, так и по шкале интенсивностей. Ситуация существенно улучшилась только с появлением Фурье-спектрометров, в которых с необходимостью применялись в качестве внутреннего эталона частоты He-Ne лазеры и цифровая регистрация.

Физические основы явлений инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света

Наиболее просто пояснить суть явления комбинационного рассеяния света можно, пользуясь диаграммой энергетических уровней. Падающий фотон с энергией $h\nu_0$ взаимодействует с молекулой, имеющей колебательные энергетические уровни $h\nu_1$, $h\nu_2$ и т.д. Большая часть падающей радиации остается с неизменной энергией. Она проходит сквозь вещество, преломляется, отражается или даже рассеивается, но всегда с той же энергией (частотой). Однако небольшая часть энергии падающего излучения передается на возбуждение колебательных уровней и сохраняется лишь часть ее в виде рассеянного излучения с измененными частотами $(\nu_0 - \nu_1)$, $(\nu_0 - \nu_2)$ и т.п. Это и есть комбинационное рассеяние света (КРС). Если частоты ν_1 , ν_2 и т.п. соответствуют уровням энергии, относительно близко расположенным от основного состояния, то эти уровни при обычных условиях будут иметь значительную заселенность, определяемую распределением Больцмана. В этом случае молекулы в колебательно возбужденных состояниях могут после взаимодействия с падающим излучением вернуться в основное состояние. В итоге будут наблюдаться суммарные частоты $(\nu_0 + \nu_1)$, $(\nu_0 + \nu_2)$ и т.д. Сдвиги в сторону низких или высоких энергий известны как стоксово и антистоксово КРС соответственно. Стоксово КРС используется наиболее часто. В ИК и в КРС взаимодействие падающего излучения с молекулярными энергетическими уровнями происходит по микромеханизмам, существенно отличающимся друг от друга: в ИК поглощении это взаимодействие определяется изменениями дипольного момента в процессе колебания атомов в молекуле; в КРС дело обстоит так, как это должно быть в условиях общей картины рассеяния света, при котором электромагнитное излучение взаимодействует с пульсирующим, деформируемым (поляризующимся) электронным облаком молекулы.

В специальном случае колебательного КРС это взаимодействие модулируется молекулярными колебаниями.

Предположим, что электрическое поле падающей световой волны может быть представлено в виде $E = E_0 \cos 2\pi\nu t$, где E — зависящая от времени интенсивность, E_0 — максимальная амплитуда, а ν — частота. Это поле индуцирует дипольный момент такой, что

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t,$$

где коэффициент пропорциональности α известен как поляризуемость. Из классической теории поля известно, что интенсивность излучения диполя равна

$$I = \frac{16\pi^4}{3c^2} \nu^4 \mu_0^2,$$

где μ_0 — амплитуда μ . В этой формуле предполагается, что рассеянное излучение имеет такую же частоту, что и падающее. Выражение для μ можно записать, используя декартовы компоненты; в наиболее общем случае оно имеет вид:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z\end{aligned}$$

Его же можно переписать в матричном виде $\mu = \alpha E$, т.е.

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}.$$

Если частота ν находится вдали от электронных резонансов, α представляет собою симметричную матрицу ($\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ и т.д.). Теперь допустим, что рассеивающее тело не является поляризующейся сферой, но имеет свои собственные колебательные моды Q , описываемые так:

$$Q_k = Q_k^0 \cos 2\pi\nu_k t.$$

Эти колебания могут влиять на поляризуемость, и этот эффект может быть записан следующим образом:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k^0} Q_k E + \text{члены более высокого порядка.}$$

Умножение на E дает:

$$\alpha E = \mu = \alpha_0 E + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k^0} Q_k E.$$

Теперь выражение для μ принимает вид:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + E_0 Q_k^0 \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \cos 2\pi \nu t \cos 2\pi \nu_k t.$$

Используя формулу для произведения двух косинусов, его можно переписать в виде

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + 0,5 E_0 Q_k^0 \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} [\cos 2\pi(\nu + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_k)t].$$

Три первых члена в этой формуле соответствуют трем основным явлениям, наблюдаемым в простом КРС эксперименте: первый член — это упругое рассеяние света (без изменения частоты), известное как Рэлеевское рассеяние, второй член, с частотой $(\nu + \nu_k)$ — это антистоксово КРС, а третий член — это стоксово КРС. Из классического рассмотрения можно получить лишь очень приблизительное представление об относительных интенсивностях каждого из этих эффектов. Легко предположить, что производная $\partial \alpha / \partial Q_k$ будет значительно меньше, чем сама поляризуемость α , так что спектр КРС будет значительно менее интенсивным, чем Рэлеевское; и это действительно так. Более того, из классического анализа следует простая линейная зависимость КРС от интенсивности падающего излучения и от концентрации исследуемого вещества, опять же в согласии с экспериментом, за исключением некоторых специальных случаев. Относительная же интенсивность стоксова и антистоксова рассеяния, предсказываемая как отношение $[(\nu - \nu_k)/(\nu + \nu_k)]^4$, не согласуется с экспериментально наблюдаемым.

Лишь в квантово-механическом рассмотрении удастся найти правильное отношение интенсивностей того и другого рассеяния, и определяющим здесь оказывается учет распределения Больцмана. Населенность любого возбужденного уровня всегда меньше, чем населенность основного состояния, вследствие чего стоксово КРС всегда более интенсивно, чем антистоксово. Обычно полное квантово-механическое описание КРС выполняется в рамках теории возмущений с учетом зависимости от времени [11]. Здесь будут приведены только некоторые наиболее важные результаты. Из классического же рассмотрения выясняется еще одна важная деталь эксперимента по комбинационному рассеянию света: геометрия самого образца и геометрия эксперимента (направление падающего излучения и направление наблюдения) влияют на результаты наблюдений. Для аналитических приложений по этой причине наиболее удобными являются жидкости и случайно ориентированные твердые вещества. Обычно используется «геометрия» эксперимента, в которой направление наблюдения составляет прямой угол с направлением падающего излучения, хотя иногда возможны и ситуации, при которых наблюдать рассеяние имеет смысл и под другими углами, в частности под углом 180° по отношению к падающему излучению. Особый интерес представляют в этой связи эксперименты с ориентированными полимерами, которые подробно обсуждаются в [12].

Плачек [13] вывел формулы для КРС в различных «геометриях», включая и обычное рассеяние под углом 90° , а также придал формулам удобный для использования на практике вид. Для этого он представил поляризуемость в виде суммы двух составляющих:

$$\alpha = \alpha^s + \alpha^a,$$

где α^s — симметричная или изотропная часть, а α^a — анизотропная или асимметричная часть. Они определены следующим образом:

$$3\alpha^s = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz},$$

$$2(\alpha^a)^2 = [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yx}^2 + \alpha_{zx}^2)].$$

Можно произвести переход от декартовых координат к главным осям, так что эти выражения примут еще более простой вид:

$$\alpha^s = 1/3(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3),$$

$$2(\alpha^a)^2 = (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2.$$

Для молекулярных колебаний актуальны не сами поляризуемости, а элементы матрицы производных поляризуемости, $(\partial\alpha/\partial Q)$, обычно обозначаемые α' . В результате, по Плачеку, КРС под прямыми углами, выраженное через компоненты производных поляризуемости, для молекулы, находившейся первоначально в состоянии m и перешедшей в состояние n ,

$$I = \text{const} \cdot \frac{(v + v_{mn})^4}{v_{mn}} \times \left[\frac{NI_0}{1 - \exp(-hv_{mn}/kt)} \right] \times [45(\alpha'^2)^2 + 13(\alpha'^2)^2],$$

где N — число молекул в состоянии m , а I_0 — интенсивность падающего излучения. Коэффициенты 45 и 13 получаются в результате усреднения по ориентациям [11] и определяются «геометрией» эксперимента. Отсюда может быть получено отношение интенсивностей стоксова к антистоксову рассеянию:

$$\frac{I_S}{I_{aS}} = \frac{(v_0 - v_{mn})^4}{(v_0 + v_{mn})^4} \times \exp\left(\frac{hv_{mn}}{kT}\right),$$

которое и было подтверждено экспериментами в условиях теплового равновесия. Это выражение предполагает, что энергия кванта значительно выше, чем энергия электронных энергетических уровней молекулы.

К этому моменту мы нашли лишь выражения для интенсивности КРС относительно к конкретным колебаниям молекулы. Из них не следует, являются ли существенные для нас величины α' ненулевыми для конкретных колебательных мод. Это действительно трудно предсказать. Здесь, однако, на помощь приходят рецепты теоретико-группового анализа, позволяющие, используя симметрию молекулы или кристалла, предсказать, являются ли эти величины ненулевыми. В каждом таком конкретном случае с помощью теоретико-группового анализа выясняют, является ли интеграл, описывающий момент перехода, отличным от нуля. Эти интегралы содержат произведение трех

членов: волновых функций основного и возбужденного состояний, а также оператор перехода между этими состояниями (в данном случае это компоненты производных поляризуемости). Для КРС активного перехода произведение всех этих трех членов должно быть полностью симметричным, что возможно, если данное колебание не изменяет симметрию молекулы, а сохраняет ее неизменной и совпадающей с исходной (равновесной).

Итак, для наблюдения полного колебательного спектра молекул высокой симметрии понадобятся оба: ИК и КРС спектры. Но и их обоих может оказаться недостаточно, так как при высокой симметрии могут оказаться моды, запрещенные по симметрии, в обоих спектрах. Для выявления таких мод полезно обращаться к данным по рассеянию низкоэнергетических нейтронов или по гипер-КРС [14]. Возвращаясь к оптическим спектрам, напомним в первую очередь хорошо известное правило «альтернативного» запрета, согласно которому у молекулы, имеющей центр симметрии, не может быть колебаний, активных и в ИК, и в КРС спектрах одновременно. Этим правилом часто пользуются при структурных исследованиях, чтобы проверить, есть ли у данной молекулы или кристалла центр симметрии (инверсии). Вообще же, те колебания, которые не изменяют равновесной симметрии молекулы (при колебательном движении), так называемые полносимметричные колебания, имеют большую интенсивность в спектрах КРС, а те, которые максимально искажают ее, наиболее интенсивны в ИК спектрах. Если в колебании участвуют сильно поляризующиеся атомы (например, сера или йод), то эти колебания имеют в спектрах КРС линии большой интенсивности вне зависимости от симметрии молекулы. Некоторые примеры колебательных мод, характерных для КРС спектров полимеров, и области частот, в которых они проявляются, приведены в табл. 1. Можно сформулировать четыре эмпирических правила по поводу интенсивности линий КРС полимеров.

1. Валентным колебаниям (периодическое сжатие-растяжение химической связи) должны соответствовать в КРС спектре более интенсивные линии, чем деформационным колебаниям.
2. Чем выше кратность химической связи, тем больше интенсивность соответствующей ей линии в спектре КРС. Например, линии КРС, соответствующие $C=C$ (или $C\equiv C$) колебанию, должны быть более интенсивными, чем линии, соответствующие колебанию $C-C$.
3. Связям, образованным атомами с большими массами, соответствуют линии валентных колебаний с большой интенсивностью в спектрах КРС. Хорошей иллюстрацией этому служит линия валентного колебания $S-S$ в белках [15] и в бумагах при сульфатной варке [16].
4. Те спектральные линии КРС, которые соответствуют синфазному колебанию двух валентных колебаний, обладают большей интенсивностью, чем те, что колеблются в противофазе. То же наблюдается и в спектрах КРС циклических соединений: синфазные («дыхательные») моды всегда более интенсивны.

В первом атласе практически впервые были приведены оба (КРС и ИК) спектра для всех (теперь уже 611) веществ, включенных в книгу. Даже после беглого просмотра ее становится ясно, что во многих случаях оба этих спектра являются взаимно дополняющими по содержащейся в них спектральной информации и далеко не только в случае наличия центра инверсии. Это дополнительное качество двух спектров дает и дополнительные возможности для задач идентификации веществ и материалов.

Детальное сопоставление особенностей ИК и КРС методов было бы слишком громоздким. Поэтому отметим лишь некоторые достоинства и недостатки инфракрасной Фурье-спектроскопии КРС.

Достоинства:

1. Отсутствие мешающей люминесценции (флюоресценции).
2. Принцип многоканальной регистрации. Число каналов не лимитируется устройством и характеристиками приемно-регистрирующего тракта.
3. Высокое разрешение, не зависящее от физических размеров диспергирующего элемента.
4. Высокая точность определения частот линий в спектре, обусловленная наличием внутреннего стандарта частоты (обычно He-Ne лазера) в Фурье-спектрометре.
5. Необходимость применения двойного предмонохроматора отпадает и заменяется фильтром типа Notch Filter, Super Notch Filter или Super NotchPlus [17] для подавления паразитно рассеянного возбуждающего КРС лазерного излучения, что позволяет получать низкочастотный спектр КРС в области частот вплоть до 50 см^{-1} .

Недостатки:

1. Уменьшение сечения КРС в ИК области спектра.
2. Высокие требования к стабильности лазерного источника возбуждения КРС (по частоте и интенсивности).

Ясно, что в ближней ИК области спектра, где и работает ИК-Фурье-КРС ($1\div 1,7\text{ мкм}$), сохраняются и обычные достоинства, и особенности спектроскопии КРС, выгодно отличающие ее от ИК спектроскопии.

- Вода — не препятствие для спектроскопии КРС. «Прозрачность» воды и стекла: очень малая интенсивность КРС воды (главного растворителя в живых системах) и стекла делает легкими исследования не только гигроскопичных материалов, но также и водных растворов в стандартных стеклянных капиллярах и кюветах.
- Неразрушающий характер анализа методом КРС: нет необходимости серьезной предварительной подготовки проб; метод одинаково удобен для анализа газов, жидкостей, волокон, поверхностей, драгоценных кристаллов и т.д. Неразрушающий характер КРС дает возможность исследовать нативную молекулярную структуру биополимеров, живых и других систем (исследования хрусталика глаза, процессы сокращения мышц, компонент живых клеток; экспертиза древних манускриптов и произведений искусства и т.д.). Знание степени кристалличности полимерных

материалов и выявление ориентационных эффектов в волокнах, устанавливаемые методом ИК-Фурье-спектрами КРС, могут быть полезны в технологическом контроле, в судебных экспертизах, где неразрушающее исследование вещественных доказательств оценивается как главное достоинство.

- Свойственные лазерным источникам преимущества: когерентность (когерентное антистоксово КРС), поляризация излучения (измерения ориентации, анализ перекрывающихся полос, идентификация полносимметричных колебаний на основе измерений поляризационных отношений), малая расходимость пучка (легкая приспособляемость к анализу участков трудного доступа, как, например, включений в кристаллах с использованием микроскопа).

Поляризация ИК и КРС линий ориентированных молекул в органических и неорганических кристаллах была успешно использована для отнесения компонент сложных полос к различным классам симметрии в хорошо упорядоченных системах, для идентификации симметрии элементарных ячеек, для установления симметрии низкотемпературных кристаллических фаз наряду с идентификацией давыдовского расщепления [11, 18, 19]. Подобный анализ поляризованных спектров полимеров выполнялся крайне редко, главным образом потому, что отсутствовали высокоориентированные хорошо прозрачные образцы. Хотя известно [20], что монокристаллическая морфология возможна для полимеров, выращенных из растворов, но размеры таких структур составляют микроны и естественно непригодны для рутинного анализа поляризованным КРС. С другой стороны, полимеры, закристаллизованные изотермически из расплава, оказываются поликристаллическими и не годятся для рутинного анализа поляризованным КРС. Более того, многие полимеры, закристаллизованные из расплава, образуют организованную доменную структуру, например сферолиты, размер которых сравним с длиной волны видимого излучения, из-за сильного рассеяния придают образцу «молокуподобный вид». Многократное рассеяние света в подобных образцах приводит к потере информации об истинной поляризации переходов и делает подобные измерения практически бесполезными. Однако недавний прогресс в технологии приготовления полимеров, в частности одноосно ориентированных моноволокон и пряжи, существенно улучшил доступные для эксперимента образцы по сравнению с прежними растянутыми пленками полимеров. В результате за последнее десятилетие появилось большое число работ по изучению прозрачных одноосно ориентированных волокон методом КРС спектроскопии. В этой связи интересна работа [21], в которой особенности КРС связаны с одноосной симметрией полимера, обусловленной одноосной вытяжкой материала. На основе принятой в [21] модели были проанализированы спектры КРС изотактического полипропилена [22], полиэтилена [23], политетрафторэтилена [24], чередующиеся сополимеры этилена и тетрафторэтилена [25]. Если ось симметрии перпендикулярна остоу полимеру, то следует использовать иные соотношения [26], проверенные на примере поли(винилиденфторида).

Основные этапы развития инфракрасной Фурье-спектроскопии

Фурье-спектрометр — оптический коррелометр

Основной частью Фурье-спектрометра является интерферометр Майкельсона [27, 28], в котором одно из зеркал движется вдоль оптической оси прибора, изменяя оптическую разность хода между плечами интерферометра. В результате этого перемещения приемником регистрируется автокорреляционная функция излучения, проходящего в интерферометр. Его амплитуда электрического поля на входе равна $E(t)$. Полупрозрачный слой покрытия светоделиителя разделяет входящий пучок на две части. На приемнике они встречаются и смешиваются, имея при этом относительную временную задержку τ . Фотоприемник прибора регистрирует интенсивность, усредненную за время Q (Q — постоянная времени детектирующей системы):

$$I(t) = \frac{\rho u}{2} \langle [E(t) + E(t - \tau)]^2 \rangle = \frac{\rho u}{2} [\langle E(t)^2 \rangle + \langle E(t - \tau)^2 \rangle + \langle 2E(t)E(t - \tau) \rangle],$$

где ρ — пропускание прибора, u — светосила Фурье-спектрометра. Величина $E(t)$ является случайной функцией, поскольку излучение атомов тоже случайный процесс. Если $E(t)$ стационарная и случайная функция и Q значительно меньше времени когерентности (что на самом деле всегда так), то справедливо следующее соотношение:

$$\langle E^2(t) \rangle = \langle E^2(t - \tau) \rangle = I_0,$$

где I — средняя величина, не зависящая от времени, а

$$I(\tau) = \langle E(t)E(t - \tau) \rangle$$

является автокорреляционной функцией, которая зависит от задержки (τ). В таком случае первое равенство заменяется новым:

$$I(t) = \rho u [I_0 + I(\tau)].$$

Согласно теореме Винера—Хинчина, автокорреляционная функция стационарного, случайного процесса представима в виде интеграла Фурье:

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} B'(\omega) \exp(i\omega\tau) d\omega$$

Обратное преобразование Фурье дает:

$$B'(\omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} I(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau.$$

Для действительного $E(t)$ функции $I(\tau)$ и $B'(\tau)$ четные и предыдущее уравнение преобразуется в

$$B(\omega) = 2B'(\omega) = (1/\pi) \int_0^{+\infty} I(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau,$$

где $B(\omega)$ — спектральная плотность процесса $E(t)$, а в оптике это просто спектр.

Фурье-спектрометр измеряет интерферограмму, переменная часть которой пропорциональна автокорреляционной функции исследуемого излучения. Спектр получается Фурье-преобразованием этой части. Если L — максимальная разность хода между интерферирующими пучками, то это означает, что автокорреляционная функция известна в интервале задержек от 0 до $\tau_{\max} = L/c$, которым определяется разрешение (минимальный разрешаемый интервал δf), т.е.

$$\delta f' \sim \frac{1}{\tau} = \frac{c}{L},$$

где c — скорость света, или же в волновых числах $\delta \nu \sim 1/L$. Отсюда видно, что, в отличие от классических спектрометров, $\delta \nu$ и разрешающая сила Фурье-спектрометра ($R = \nu / \delta \nu$) не зависят от размеров оптических элементов, а зависят только от величины максимального смещения подвижного зеркала интерферометра.

Потребовалось около 50 лет, чтобы понять, что интерферограмма является автокорреляционной функцией входящего в спектрометр излучения. Эволюция этого понимания шла рядом с прогрессом в разработках приемников инфракрасного излучения, а также с развитием вычислительной техники для обработки больших массивов численных данных.

В начале XX века ближе всех к реализации Фурье-спектрометра был немецкий физик Рубенс, когда он исследовал волны Максвелла—Герца в субмиллиметровом диапазоне длин волн. Он получал автокорреляционные функции с помощью «плохого» (две кварцевые пластины без покрытий) сканирующего интерферометра Фабри—Перо при изучении «остаточных лучей», отражавшихся от ионных кристаллов. Поскольку это излучение было квазимонохроматическим, то Фурье-преобразование не было необходимым: простого суммирования трех-пяти синусоидальных сигналов было достаточно, чтобы произвести гармонический анализ. Для того чтобы повысить точность определения длин волн отраженного от кристаллов излучения, Рубенс и его американский коллега Вуд использовали в своей установке монохроматический референтный канал (излучение натриевого пламени). Открытие Рубенса не было замечено и оценено по достоинству, и только в 1947 году французский ученый Жакино использовал интерферометр Фабри—Перо не как традиционный спектрограф, а как спектрометр с фотоэлектрическим детектором, освещаемым центральным пятном интерференционной картины [29]. Он первым понял, что диаметр входной апертуры должен быть связан с разрешающей силой спектрометра. Из простых соображений следовало, что телесный угол Ω должен определяться из соотношения $R\Omega = 2\pi$. Поскольку телесный угол равен $2\pi/R$, то светосила интерферометра равна

$$u = \frac{2\pi S}{R},$$

где S — поперечное сечение светового пучка в интерферометре. Светосила же классического спектрометра:

$$u = \frac{\beta S}{R},$$

где β — угловая высота щели спектрометра. Следовательно, при фиксированной разрешающей силе R преимущество интерферометра перед классическим дифракционным спектрометром с тем же сечением светового пучка равно $2\pi/\beta$, т.е. около 200. Это так называемый выигрыш Жакино. Подход Жакино к проблеме Фурье-спектроскопии со стороны интерферометра Фабри—Перо имел одно важное последствие, которое говорит о том, что интерферометр Майкельсона не является единственным устройством, пригодным для оптической коррелометрии, и что число их велико. Фельжет пришел к идее «выигрыша мультиплексности» в Фурье-спектроскопии, используя в качестве интерферометра оптический клин [30]. Чантри и др. были первыми, кто применил компьютер для Фурье-преобразования интерферограммы, полученной на ламеллярном интерферометре [31].

«Выигрыш Фельжета» или «фактор мультиплексности» связаны с тем, что в Фурье-спектрометре одновременно регистрируются все частоты. Предположим, что Фурье-спектрометр и дифракционный спектрометр имеют одинаковое разрешение, что оба они работают в спектральном интервале между ν_1 и ν_2 , который содержит M спектральных элементов:

$$M = \frac{\nu_2 - \nu_1}{\delta\nu}$$

В классическом одноканальном спектрометре все спектральные элементы регистрируются последовательно друг за другом и на каждый из них требуется время T_p , так что полное время регистрации всего спектрального интервала будет MT_p . В отличие от классического спектрометра, Фурье-спектрометр регистрирует всю спектральную информацию обо всех спектральных элементах за время T_p , в течение которого регистрируется вся интерферограмма. Если обозначить это время для Фурье-спектрометра через T_{fs} , то $T_{fs} = T_p$, и оно оказывается в M раз меньше, чем у классического спектрометра. С другой стороны, если оба спектрометра используют одно и то же время (например, nT_p), то Фурье-спектр будет иметь лучшее отношение сигнала к шуму:

$$\frac{(S/N)_{fs}}{(S/N)_p} = \left(\frac{MT_p}{T_{fs}} \right)^{1/2} = M^{1/2}$$

Выигрыш в отношении сигнал/шум в $M^{1/2}$ и известен как «выигрыш Фельжета» или как «фактор мультиплексности». Этот фактор в действительности реализуется, если вычислительная система в состоянии обчислить весь спектр протяженностью $(\nu_2 - \nu_1)$ без сокращения его. Например, если спектральный интервал равен 4000 см^{-1} , а разрешение 1 см^{-1} , то $M = 4000$. Тогда теоретически отсюда следует, что Фурье-спектрометр может зарегистрировать спектральный интервал от 0 до 4000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} в 4000 раз быстрее, чем дифракционный одноканальный спектрометр с тем же отношением сигнал-шум, или же выдать спектр с отношением сигнал/шум в 63 раза лучшим, если время регистрации у обоих спектрометров одинаково.

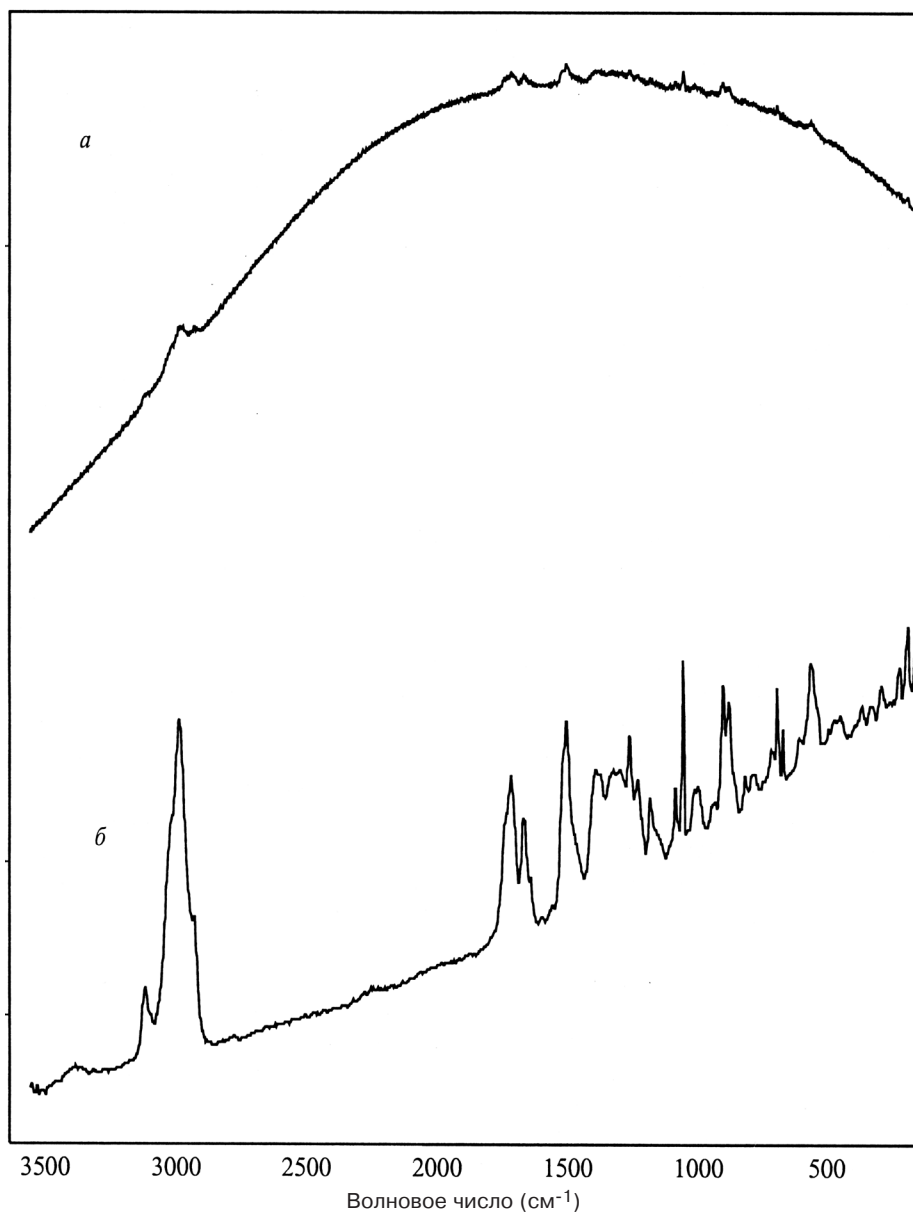


Рис. 1. Спектры КРС порошка промышленного образца свиного Zn-инсулина, полученные: *a* — при возбуждении на линии 514,5 нм (спектрометр MICRODIL фирмы DILOR, Франция), *б* — при возбуждении на линии 1064 нм (Фурье-спектрометр IFS-66 с приставкой FRA-106 фирмы Bruker, ФРГ)

Дисперсионные спектрометры отличаются большими ошибками в определении волновых чисел, обусловленными общей механической и термической нестабильностью а также неоднородной освещенностью входной щели спектрометра [32]. В отличие от них, в Фурье-спектрометрах, как правило, используется гелий-неоновый лазер в качестве внутреннего стандарта длин волн и для управления отсчетами интерферограммы в процессе перемещения подвижного зеркала [33]. Эта особенность Фурье-спектрометра известна как «выигрыш Конна». Он особенно существен для широкодиапазонной Фурье-спектроскопии высокого разрешения, когда точность дискретизации отсчетов интерферограммы по разности хода составляет $7 \text{ \AA}$ при полном числе отсчетов, достигающем 10^6 [28]. Из общих соображений следует, что улучшить отношение сигнал/шум при работе на любом спектрометре можно путем накопления спектров. Применять эту процедуру можно лишь при условии очень точного совпадения спектров при накоплении. Любой сдвиг между спектрами будет порождать искажение контуров спектральных линий, а отношение сигнал/шум улучшаться не будет. Фурье-спектрометры имеют преимущество перед классическими именно из-за существенного использования в них гелий-неонового лазера, чья длина волны известна с высокой точностью и хорошо стабилизирована. Это позволяет суммировать спектры, которые очень хорошо совпадают друг с другом. Несомненно, главным фактором процветания Фурье-спектроскопии является прогресс в вычислительной технике, так что большинство ее современных проблем решаются на персональных компьютерах.

Инфракрасная Фурье-КРС-спектроскопия

С первых дней появления инфракрасной Фурье-спектроскопии в начале 1950-х годов мысли о Фурье-КРС-спектроскопии стали естественно овладевать учеными-спектроскопистами, которые разглядели истинные преимущества Фурье-интерферометрии для получения спектров. Теоретические оценки и первые попытки реализации Фурье-КРС-спектроскопии появились сразу после успешных работ на первых инфракрасных Фурье-спектрометрах [34–38]. Прогресс в интерференционной технике, в лазерной технике, в разработках новых приемников инфракрасного излучения, изобретение и реализация новых отрезающих фильтров в последующие 20 лет превратили Фурье-КРС-спектроскопию из многообещающего метода в очень эффективный современный метод спектрометрии с точностями, сопоставимыми с инфракрасной Фурье-спектроскопией как по шкале частот, так и по шкале интенсивностей. Прежние проблемы большого разброса точностей измерения спектров остались позади и открылась возможность на основе равнозначных измерений ИК и КРС спектров создавать базы данных, включающие оба спектра вещества в паспортную характеристику каждого индивидуального химического соединения.

Еще до появления Фурье-КРС-спектроскопии были проведены успешные эксперименты по изучению спектров КРС узкозонных полупроводников

с возбуждением спектра инфракрасным излучением $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазера (1,064 мкм). Особенно полезным этот метод оказался при изучении зависимости фононных спектров названных кристаллов от гидростатического давления, при изменении которого изменялась ширина запрещенной зоны, что сопровождалось и уменьшением прозрачности образцов. В этом случае приходилось переходить от возбуждения в видимой области спектра к возбуждению его в инфракрасной [39—42]. Практическим началом инфракрасной Фурье-КРС-спектроскопии стала пионерская работа Чейза и Хиршфельда 1986 года [36].

Существует несколько основных составляющих Фурье-КРС эксперимента, каждый из которых вносит существенный вклад в его высокую чувствительность. Выбор лазера зависит от природы исследуемого образца. Поскольку сечение КРС изменяется с частотой как ν^4 , то длина волны должна быть как можно более короткой, чтобы увеличить вероятность появления Рамановски рассеянных фотонов (сечение КРС). Если, однако, наблюдению КРС мешает флуоресценция, то практически единственным способом избавления от нее является переход на возбуждение КРС более низкочастотным фотоном, лежащим ниже порога возбуждения флуоресценции. Для простоты измерений лазер должен работать в непрерывном режиме. Можно было бы пользоваться и импульсным лазером, если частота повторения импульсов достаточно велика, но работа с непрерывным лазером обеспечивала бы большую интегральную мощность и обойтись можно было бы более простой детектирующей системой. Для флуоресцирующего образца выбор естественно остановить на $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазере. Так, на рис. 1 для сравнения приведены спектры КРС порошка промышленного образца инсулина, полученные традиционным методом при возбуждении линией 514,5 нм аргонового лазера и при возбуждении линией 1064 нм $\text{Nd}:\text{YAG}$ лазера. Верхняя кривая соответствует практически только спектру флуоресценции, на фоне которого КРС спектр виден почти как шум, тогда как на нижней спектрограмме он проявляет все особенности колебательного спектра.

В ряде случаев можно было бы обойтись и более высокочастотными диодными лазерами, работающими вблизи 900 нм, и даже выиграть в сигнале фактором ν^4 , избегая по-прежнему флуоресценции образца. Быстрый прогресс обеспечил появление диодных лазеров разумной мощности (30—300 мВт) с частотами 785 и 830 нм. Возбуждение КРС с плавной перестройкой частоты в области спектра 670—1100 нм можно реализовать с помощью сапфир-Ті лазера. Его накачка происходит непрерывным Аг-ионным лазером и получена эффективность конверсии 10—15%. Чтобы улучшить стабильность источника возбуждения КРС вместо ламповой накачки $\text{Nd}:\text{YAG}$ лазера, сейчас в коммерческих приборах используют диодную накачку (в 1990 году в стандартную комплектацию входили именно ламповые и на нашем спектрометре был установлен только появившийся на рынке $\text{Nd}:\text{YAG}$ лазер с диодной накачкой). В настоящее время уже существуют спектрометры КРС просто с ИК диодными лазерами для возбуждения КРС, но это не Фурье-спектрометры,

а классические дифракционные монохроматоры, проигрыш в факторе мультиплексности в которых частично удастся скомпенсировать многоканальной системой регистрации на ПЗС-матрицах [43]. Ослабление Рэлеевского рассеянного излучения в них достигается специальными отрезающими (Holographic Notch Filters) фильтрами, теми же, что и в Фурье-КРС-спектрометрах, с поправкой на более короткую длину волны возбуждения [44]. Выбор частоты линии, возбуждающей КРС, зависит от частоты резонансного возбуждения флуоресценции и от ширины спектра флуоресценции. Спектр КРС тем чище, чем меньше энергия возбуждающего КРС кванта излучения и чем больше он отличается от резонансной частоты возбуждения флуоресценции изучаемого объекта. Пока длина волны Nd:YAG остается рекордно длинной в ИК-КРС экспериментах, где необходимо избавиться от мешающей флуоресценции, например при спектроскопии полимеров [44], поэтому с этим лазером Фурье-спектроскопия оказывается наиболее универсальным методом изучения колебательных спектров подобных объектов. Именно этот вариант возбуждения Фурье-КРС спектров и выбран нами для нашей коллекции полимеров, мономеров и сопутствующих полимерам веществ. В частности, преобладание спонтанного КРС в нашем случае устраняет возникающие в резонансном КРС (РКРС) специфические спектры отдельных хромофорных субъединиц молекул, обладающих более интенсивными полосами, тогда как остальная часть молекулы может быть практически «невидимой», что ограничивает возможности «паспортизации» таких веществ, чьи спектры сильно меняют свой вид в зависимости от частоты возбуждающего излучения.

Немного подробнее об отрезающих фильтрах. Известны три типа фильтров, применяемых для этой цели: классические многослойные фильтры, кристаллические коллоидные фильтры (CCF), голографические. Наиболее эффективными из них оказались голографические. Они обладают резко спадающей характеристикой пропускания, подавляя возбуждающую линию лазера на пять-шесть порядков и пропуская полезный сигнал КРС с эффективностью 85%. При этом полезная область спектра открыта от 200 до 3400 см^{-1} . Область спектра от 40 до 200 см^{-1} становится доступной для КРС-спектра при добавлении диэлектрического фильтра. Такова, по крайней мере, схема использования фильтров в Фурье-КРС-спектрометре фирмы BOMEM (Канада) модели MB 157. С фильтром типа «Шеврон» (Chevron, фр.), состоящим из двух диэлектрических фильтров, можно регистрировать КРС-спектр начиная с 60 см^{-1} (и выше). Фильтр «Шеврон» обладает перестройкой по углу, а следовательно, чувствителен к правильности установки угла. Диэлектрический и голографический фильтры тоже чувствительны к правильной установке углов, но с меньшей чувствительностью, чем «Шеврон», в котором применяется скользящее падение света, в отличие от нормального падения в первых двух. Голографические фильтры позволяют регистрировать как стоксово, так и антистоксово КРС.

Последняя по порядку, но не по важности для Фурье-КРС-спектроскопии составляющая — это приемник излучения для ближней инфракрасной области. В настоящей работе использован германиевый PIN-диод, работающий при

77 К, который имеет несколько лучшие характеристики, чем применяемый в ряде коммерческих спектрометров InGaAs-детектор, и расширяет область спектра для КРС сигнала до 3500 см^{-1} .

Спектральные базы данных

Спектральные базы данных являются наиболее удобным и надежным средством идентификации соединений, в особенности электронно-цифровые спектральные базы, позволяющие не только автоматизировать (и многократно ускорить) процесс поиска, но и визуально оценить степень сходства анализируемого и библиотечного наложением спектров на дисплее в одном масштабе, а также сделать многостадийный анализ вещества сложного состава. Некоторые фирмы, выпускающие Фурье-спектрометры, включают собственные электронные базы данных в состав матобеспечения прибора, хотя подобные базы данных, как правило, имеют небольшое разнообразие объектов и бедны информацией о них. Поэтому они иногда включают взятые из публикаций проверенного качества спектры, но без представления в электронно-цифровой форме.

В настоящее время существует достаточно большое количество спектральных коллекций различной степени информативности и емкости. Наиболее известны 15 (включая 3 отечественные) опубликованных крупных коллекций колебательных спектров [45–59]. Из них только 5 содержат спектры КРС, причем 4 — низкомолекулярных соединений [48, 51, 53, 54], а небольшая коллекция [58] — высокомолекулярных. Из упомянутых 15 коллекций только 7 [45–47, 49, 52, 57, 58] относятся к полимерным материалам (при этом в некоторых других коллекциях встречаются небольшие разделы с ИК-спектрами полимеров, а [47] включает в себя не только полимеры, но и связанные с ними мономеры, добавки и пр.). Коллекции Спруза [45] и Диллона [52] по ИК-спектрам хоть и невелики (около 400 и 200 спектров соответственно), но содержат наиболее подробную информацию о полимерах, включая CAS-номера и номенклатурные наименования, что позволяет организовать дальнейший поиск информации о материале. Однако эти коллекции не существуют в электронной форме и в них просто нет спектров КРС. Данные замечания относятся и к отечественным коллекциям [57, 59]. Наиболее представительными по числу спектров полимеров являются 2 коллекции: Хюммеля [46] и Садтлера [47], имеющие свои электронные варианты. Однако в этих коллекциях мало данных о структурах полимеров и также отсутствуют спектры КРС и данные для дальнейшего автоматизированного поиска информации. Напротив, недавно в издательстве Wiley & Sons была опубликована первая коллекция из 120 спектров КРС (без ИК-спектров) полимеров, полученных в различных диапазонах и условиях возбуждения [58].

Мы надеемся, что настоящая книга более свободна от перечисленных огрехов и в достаточной мере предусматривает возможности дальнейшего поиска информации о материалах через глобальные компьютерные сети. Более подробные сведения об уже существующих коллекциях спектральных данных см. в обзоре [60].

Основания классификации полимеров

В основу классификации полимеров нашей коллекции были заложены принципы, принятые в монографии [61]. Эти принципы являются хорошим компромиссом между основаниями классификации по химическим классам, принятыми, например, в коллекции Спруза [45], и компьютерной классификацией по химическим элементам мономерного звена цепи полимера, принятой в коллекции Хюммеля и Шолля [46]. Последняя лучше подходит для организации компьютерных баз данных, но первая представляется более удобной для наблюдения спектральных особенностей химического класса и спектральной эволюции с развитием химической структуры.

Согласно упомянутой в [61] классификации, все полимеры разделены на такие общие группы, как органические (1) полимеры, полимеры элемент-органические (2) и неорганические полимеры (3). При исследованиях реальных полимерных материалов мы неизбежно имеем дело и с различными добавками, пластификаторами и другими соединениями, чьи спектры включены в группу связанных соединений (4). Поскольку все эти категории не имеют каких-либо четких границ, были приняты некоторые упрощения. Например, поскольку большое количество полимеров и особенно биополимеров содержит фосфор и серу, то все Р- и S-содержащие полимеры, так же как N- и O-полимеры, были обозначены как органические полимеры (несмотря на то, что полифосфазены, например, обычно относятся к группе элемент-органических). Органические полимеры, содержащие все другие гетероатомы, были отнесены к группе 2. Некоторые минорные компоненты осложняют дифференциацию между гомополимерами и сополимерами, или между смесями и индивидуальными соединениями. Ради простоты были приняты следующие правила.

1. Особенности главной цепи полимера рассматриваются как более приоритетные по сравнению с особенностями боковых групп (цепей).

2. Минорные компоненты молекулярного состава или мономерного состава в сополимерах не были приняты во внимание, если их содержание не превышало порог 10%.

3. При наличии нескольких важных особенностей в классификации должна быть отобрана наиболее предпочтительная. Предпочтительными являются более существенные (функциональные) и редкие особенности. Принятая последовательность приоритетов выглядит следующим образом.

Тройные $C \equiv C$ связи $> B > Si \gg P > S > N > O$ (1.2.5¹) $> 1.2.1 > 1.1.6) >$ ненасыщенные связи (1.1.2-двойные, ароматические) $>$ галогензамещенные $>$ насыщенные (1.1.1). Эти предпочтения рассматриваются сначала для главной цепи и затем для боковых цепей, за исключением тех, что стоят перед знаком «>». Три главные особенности слева от знака, встречающиеся в боковых цепях, более предпочтительны по сравнению с особенностями с правой стороны, имеющими место в главной цепи.

¹ Цифровые коды классификации различных классов полимеров приведены на форзаце в виде таблицы «Классификация полимеров» с маркерами-указателями для поиска.

Полимеры подразделены в зависимости от химических элементов главной цепи. Степень дальнейшего подразделения зависит от представительности каждого класса в настоящей коллекции.

Органические полимеры были дифференцированы как карбоцепные гомополимеры (1.1), гомополимеры, содержащие гетероатом в основной цепи (1.2), их сополимеры (1.3) и широко используемые полимерные смеси и смолы (1.4). Карбоцепные гомополимеры были подразделены, согласно [61], как насыщенные углеводороды (1.1.1), имеющие ненасыщенную цепь (1.1.2), и наличие других химических особенностей боковых цепей до 8 подгрупп. Гомополимеры, содержащие гетероатом (O, N, S, P) в основной цепи, были подразделены на четыре группы. Мы также приняли наличие в основной цепи C и O циклов как пятую группу, включающую полиацетали и большой класс полисахаридов. Вследствие самой большой представительности O (1.2.1) и N (1.2.2) подгруппы были далее подразделены в главные химические классы. В пределах заключительных подгрупп сначала сортировались алифатические соединения, а затем ароматические, и они все были ранжированы в порядке увеличения числа атомов C, H, и других элементов в алфавитном порядке. Ветвь сополимеров (1.3) была подразделена на карбоцепную (1.3.1), содержащую один гетероатом в главной цепи (1.3.2) и содержащую два гетероатома в главной цепи (1.3.3). Ранжирование в подгруппах было проведено, как упомянуто выше. Ветвь смол и смесей (1.4) была дифференцирована на имеющие естественное происхождение (1.4.1) и на синтетические (1.4.2) продукты.

Основная группа элемент-органических полимеров (2) в настоящей коллекции подразделялась на содержащие кремний полимеры (2.1) и В-содержащие полимеры (2.2).

Общая группа неорганических полимеров (3) не была достаточно подробно представлена здесь и была заполнена некоторыми продуктами подобного характера.

Вся информация относительно каждого вещества, представленная в форме электронных таблиц (базы данных) для компьютерного поиска по общей формуле и по другим признакам, имеется у авторов и наряду с таблицами пиков может быть предоставлена по запросу (expertcenter@mail.ru).

Полосы основных характеристических колебаний в различных классах полимеров

Способы решения прямых и обратных спектральных задач, проблемы интерпретации колебательных спектров рассматривались в широком круге теоретических и экспериментальных работ. Экспериментальные отнесения характеристических полос органических соединений, включая полимеры, приведены в работах [62—77]. На основе анализа этих работ была составлена сводная табл. 1 с отнесением основных характеристических полос колебательных спектров для различных классов полимеров.

Таблица 1. Полосы основных характеристических колебаний в различных классах полимеров

Класс полимеров	Диапазон частот (см ⁻¹)	Относительная интенсивность		Отнесение
		ИК	КРС	
1.1.1	2950–2970	S	M	Валентные асимметричные колебания алифатических CH ₃ -групп
	2920–2935	S	M	Валентные асимметричные колебания алифатических CH ₂ -групп
	2860–2880	M	S	Валентные симметричные колебания алифатических CH ₃ -групп
	2840–2860	M	S	Валентные симметричные колебания алифатических CH ₂ -групп
	1450–1470	M	M	Деформационные колебания алифатических CH ₂ , CH ₃ -групп
	~1380	s-m (s, if at C=O)	m-w (s, if at C=C)	CH ₃ деформационные колебания
	720–770	M	0	CH ₂ маятниковые колебания
1.1.2	1640–1648	M	S	C=C валентные колебания в RHC=CH ₂
	1665–1678	0	S	C=C валентные колебания в trans RHC=CHR'
	1630–1660	M	S	C=C валентные колебания в cis RHC=CHR'
	985–995, 905–910	s, s	w-0	CH деформационные колебания в RHC=CH ₂
	968–972	S	w-0	CH деформационные колебания в trans RHC=CHR'
	730–745	m-s	w-0	CH деформационные колебания в cis RHC=CHR'
	2080–2140	m-w	m-s	C≡C валентные колебания в RC≡CH
	3300	S	w	C–H валентные колебания в RC≡CH
	2100–2200	Vw	S	C≡C валентные колебания в RC≡CR'
	2200–2270	Vw	S	C≡C валентные колебания в RC≡C–C≡CR'
1.1.3	480–660	S	S	C–I валентные колебания
	500–700	S	S	C–Br валентные колебания
	530–800	S	S	C–Cl валентные колебания
	1150–1290	m-s	m-w	Преимущественно C–F валентные колебания
	550–890	m-w	m-s	Преимущественно C–F валентные колебания
1.1.4	~3400, ~1650	s, m-w	w, vw	O–H валентные колебания, деформационные колебания в виниловом спирте
	~1735, ~1380	s, s	m, m	C=O валентные колебания, CH ₃ деформационные колебания в CH ₃ C(O)OR
	~1240	S	W	C–O валентные колебания в CH ₃ C(O)–OR
	~1020	M	M	C–O валентные колебания в CH ₃ C(O)O–R

Продолжение табл. 1

Класс полимеров	Диапазон частот (см ⁻¹)	Относительная интенсивность		Отнесение
		ИК	КРС	
1.1.5	2600–3100	s (broad)	w	O–H валентные колебания в H-связанных RC(O)O–H
	~1710, ~1250	s, s	m, m-w	C=O, C–O валентные колебания в RC(=O)–OH
	~1560, ~1410	s, m-w	w, m-s	C=O валентные симметричные и асимметричные колебания в RCOO ⁻
	~1730	S	M	C=O валентные колебания в алкил–O–C(O)–R
	~1250, ~1160	m, s	m, m-s	C–O валентные колебания в C–O–C
	800–900	m-w	S	Преимущественно C–C валентные колебания
1.1.6	1700–1720	S	M	C=O валентные колебания кетонов в алкил–C(O)–алкил
	1670–1700	S	M	C=O валентные колебания кетонов в арил–C(O)–алкил
	1650–1670	S	M	C=O валентные колебания кетонов в арил–C(O)–арил
1.1.7	2240–2260	m-s	S	Валентные колебания алифатических C≡N групп в акрилонитрильных и цианакрилатных звеньях
	2230–2240	m-s	S	C≡N валентные колебания в арил C≡N
	2215–2235	m-s	S	C≡N валентные колебания в C=C–C≡N
	~3350, ~3200	S, m-s	M, m	N–H валентные колебания в первичных амидах
	~1660, ~1625	S, s	M, m	Амид I (C=O валентные + C≡N валентные), амид II (C≡N валентные + NH деформационные) в первичных амидах
	~1670	S	M	C=O валентные колебания в звеньях винилпирролидона
	1000–1250	W	S	C=S валентные колебания
1.1.8	1580–1620	m-w	m-s	Преимущественно C=C валентные колебания ароматических циклов
	~1032, 1002	w-0	m, vs	Колебания моно-замещенных ароматических циклов
	~760, ~700	m, vs	w-0	Колебания моно-замещенных ароматических циклов
	~1045, ~745	w, s	s, m	Колебания ortho-дизамещенных ароматических циклов
	~1002, 645–765	w-0, m,	vs, m,	Колебания metha-дизамещенных ароматических циклов
	750–810, 810–900	s, m	w-0, w-0	Колебания metha-дизамещенных ароматических циклов
	620–645, 810–850	w-0, s	m-s, w-0	Колебания para-дизамещенных ароматических циклов
	~1000	w-0	S	1, 3, 5-производные ароматических циклов

Продолжение табл. 1

Класс полимеров	Диапазон частот (см ⁻¹)	Относительная интенсивность		Отнесение
		ИК	КРС	
1.2.1.1	830–940, 1080–1150	w-0, s	m-s, w-0	Симметричные и асимметричные С–О–С валентные колебания в алифатических простых эфирах
	1210–1290	S	M	С–О валентные колебания в арил–OR
	845–900	0-w	S	О–О валентные колебания
1.2.1.1	1735–1770	S	M	С=О валентные колебания в алифатических сложных эфирах
	1715–1740	S	M	С=О валентные колебания в арил–C(O)OR ароматических сложных эфирах
	1770–1785	S	M	С=О валентные колебания в Ar–O–C(O)–O-Ar карбонатов
	~1780, ~1860	s, w	w, m-s	С=О валентные колебания в циклических ангидридных звеньях
1.2.2.1	~3300	S	M	N–H валентные колебания
	~3080	M	W	N–H валентные колебания
	1630–1680	S	S	С=N валентные колебания + C=N валентные колебания (амид I)
	1530–1550	S	W	С=N валентные колебания + N–H деформационные колебания (амид II)
	1220–1290	M	M	N–H деформационные + C–C валентные + C=O деформационные (амид III)
1.2.2.2	3300–3350	s-m	W	N–H валентные колебания
	2240–2270	m-s	m-s	Валентные колебания групп O=C=NR
	1730–1690	S	M	С=О валентные колебания
	1515–1540	M	m-w	С=N валентные колебания + N–H деформационные колебания (амид II)
1.2.2.3	1790–1740	m-w	m-s	С=О симметричные валентные колебания
	1690–1730	S	W	С=О асимметричные валентные колебания
	1360–1390	S	m-s	Преимущественно C–N валентные колебания
1.2.2.4	1610–1680	M	S	С=N валентные колебания
	1550–1580	0	S	N=N валентные колебания (в алифатических группах)
	1410–1440	0	M	N=N валентные колебания (в ароматических группах)
1.2.3 (поли-нуклеотиды)	1200–1230	s-m	m-w	P=O асимметричные валентные колебания в RO–P(=O) ₂ –OR'
	1050–1100	m-w	m-s	P=O симметричные валентные колебания в RO–P(=O) ₂ –OR'
	~810	W	S	P–O валентные колебания в –C–O–P(=O) ₂ –O–C– (А-форма)
	~790	W	S	P–O валентные колебания в –C–O–P(=O) ₂ –O–C– (В-форма)

Окончание табл. 1

Класс полимеров	Диапазон частот (см ⁻¹)	Относительная интенсивность		Отнесение
		ИК	КРС	
1.2.4	2550–2600	m-w	m-s	S–H валентные колебания
	500–545	0	Vs	S–S валентные колебания в алкил–S–S–алкил
	620–730	M	S	C–S валентные колебания в алкил–S–S–алкил или алкил–S–алкил
	470–510	0	Vs	S–S валентные колебания в арил–S–S–арил
	1080–1100	m-s	S	C–S валентные колебания арил–S–арил
	1120–1160	m-s	S	S=O валентные колебания симметричные в арил–SO ₂ –арил
	1300–1340	S	w-0	S=O валентные колебания асимметричные в арил–SO ₂ –арил
1.2.5	~3400	S	w	O–H валентные колебания
	1000–1200	S	S	C–O валентные колебания в –C–O–C–, –C–OH
1.3. (например, белки)	~3300	S	m-w	Амид А
	~3080	M	0	Амид В
	1630–1680	S	S	Амид I
	1590–1620	W	m-s	Туг, Phe
	1525–1550 (broad)	S	0	Амид II
	~1555 (узкая)	0	M	Тгр
	1230–1290	S	S	Амид III
1.3.2	~1210	0	m-s	Туг, Phe
	1050–1200	W	M	Преимущественно C–N валентные колебания
	1032, 1002, 624	0, 0, 0	m-s	Phe
	900–1000	W	M	Преимущественно C–C валентные колебания
	~830, ~850	0, 0	m-s, m-s	Туг (I_{830}/I_{850} — указатели наличия и характера водородной связи и ионизации)
	~644	0	m-s	Туг
	630–670, 700–730	W	m-s	C–S валентные колебания
	510–540	0	S	S–S валентные колебания
2.1	2100–2220	S	m-s	Si–H валентные колебания
	1000–1100	S	0	Si–O–Si асимметричные валентные колебания
	450–550	0	S	Si–O–Si симметричные валентные колебания
	1255–1265	S	W	Si–CH ₃ деформационные колебания
2.2	2500–2600	S	S	B–H валентные колебания в R–B ₁₀ H ₁₀ –R'

Условия эксперимента

Спектры КРС были измерены на Фурье-спектро-метре IFS 66 фирмы Bruker (ФРГ) с приставкой для регистрации спектров КРС FRA 106. Рассеяние возбуждалось излучением с длиной волны 1064 нм низко-шумящего Nd:YAG лазера (ADLAS) с диодной накачкой, мощность на образце не превышала 200 мВт. Использовался охлаждаемый жидким азотом Ge PIN-диод. Геометрия сбора рассеянного света была 180° . Усреднялись двусторонние интерферограммы в обоих направлениях перемещения зеркала. Все спектры были получены с разрешением не выше 4 см^{-1} (функция аподизации по четырем точкам) после более чем 2000 сканов для высокого отношения сигнал/шум в диапазоне $100\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ и исправлены на спектральную функцию прибора. Большинство спектров представлено после вычитания фона флуоресценции с использованием программы линейаризации базовой линии. Более высокий уровень шума в диапазоне $2000\text{—}2500\text{ см}^{-1}$ в некоторых спектрах, имеющих высокий флуоресцентный фон, обусловлен, в частности, поглощением обертонов валентных колебаний паров воды.

Для измерения КРС-спектров либо совсем не требовалось подготовки проб, либо было достаточно самой минимальной, как, например, запрессовку образца в коническое углубление в плоском алюминиевом цилиндре, либо завязывание в узел нескольких волокон вместе, или многослойная укладка нескольких тонких пленок на поверхности зеркала, чтобы увеличить интенсивность рассеяния. Жидкие образцы были измерены с использованием специальной кюветы из кварца с «обратным» зеркалом.

ИК-Фурье-спектры были измерены на спектрометре IFS 45 фирмы Bruker, оснащенный ИК-микроскопом (с 15-х объективом Кассегрена, ножевыми апертурами и МСТ-детектором), или на спектрометре IFS 66 с разрешением 4 см^{-1} (трапецеидальная аподизация) после усреднения накопленной спектрограммы, содержащей 50—100 слагаемых. Спектры были записаны в диапазоне $600\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ при использовании МСТ-детектора или $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ при использовании DTGS-детектора. ИК-спектры также представлены после линейаризации базовой линии.

Все спектры были преобразованы в формат JCAMP с использованием программы Bruker ATS-JCAMP-DX (4.24). Передача данных к персональному компьютеру инициировалась программой Bruker-Kermit.

Все принадлежности, включая термостатируемый пресс для изготовления пленок полимеров, а также материалы для прессования таблеток из КВг были производства фирмы Specac (Англия). Гигроскопические материалы обрабатывались под ИК-лампой. Использовалась алмазная наковальня (алмазы типа ПА) от фирмы Pressure Diamond Optics, Inc. (Tucson, Аризона, США). Микротом с принадлежностями был от Tesla.

Большинство веществ было измерено без какой-либо предварительной очистки. Подготовка проб для измерения ИК-спектров зависела от физической формы начального образца и его химических свойств. Вязкие жидкости обычно раздавливались между солевыми окнами (КВг или KRS-5). Некоторые

термопластичные полимеры были раздавлены в пленки из расплавов. Часть волокон, эластомеров и других твердых тел были подготовлены в виде пленок, полученных упариванием растворителей, однако эта процедура сопровождалась контролем для устранения остаточного растворителя. Использовались предварительно подготовленные микросрезы образцов (микрохирургический скальпель или ручной микротом), которые слегка сжимались в алмазной наковальне в форме небольшого клина. Спектр оставшейся пленки полимера на окне алмазной кюветы после снятия давления измерялся под ИК-микроскопом. Область пленки с оптимальной толщиной выделялась с помощью ножевой апертуры, а для получения спектра сравнения использовалось окно алмазной кюветы. Таким методом были получены ИК-спектры большого количества образцов типа волокон, толстых пленок, порошков и т.д. Некоторые образцы эластомеров были измерены с использованием МНПВО с переменным углом или микро-МНПВО с 4-кратным конденсором (оба от фирмы Spresac) с элементом из KRS-5 (45°). Представленные в окончательном варианте спектры были исправлены по интенсивности с учетом зависимости глубины проникновения от длины волны.

Комментарии по представлению спектрально-структурной информации

Все графические и числовые данные для каждого из веществ представлены в форме информационных таблиц, ИК- и КРС-спектров, приведенных в одной и той же рамке в идентичном масштабе. Химические структуры вставлялись в ту же рамку. Спектры веществ типа природных смол приведены без структурных формул, т.е. они чрезвычайно сложны для представления, а для некоторых полимеров закрыты. По краям страниц в соответствии с положением кода химического класса «на лестнице» в таблице «Классификация полимеров» приведены метки черного цвета с номером химического класса для ускоренного поиска по книге. Таблицы содержат следующие сведения о соединении.

1. Название соединения — как оно обычно используется в литературе (не обязательно по IUPAC, но с использованием номенклатурного корня).

2. Синоним или ТМ (Trade Mark) — включает торговое название образца или другое название.

3. Источник. В названиях источника были использованы те данные, которые были зарегистрированы в момент получения образца. Названия некоторых предприятий были обновлены насколько это было возможно. Обычно используемые сокращения различных типов корпораций и их названий (имен) представлены как прямая транскрипция.

4. Стехиометрическая формула представляет количество атомов каждого из элементов в звеньях гомополимера, а в сополимерах — с разделением звеньев дефисом. Последовательность элементов обычна: в алфавитном порядке, за исключением «С» и «Н», поставленных в начале формулы.

5. Форма образца представляет начальную физическую форму образца, (которая является состоянием, в котором зарегистрирован спектр КРС,

так как это состояние не было изменено). Форма образца для регистрации ИК-спектра была представлена после знака «/ ИК:». Более детальная информация относительно подготовки образца для измерений ИК-спектров представлена в экспериментальной части.

6. CAS номера представлены в той мере, в какой они были доступны.

7. Номер ввода. Этот пункт связан с идентификацией по хронологическому номеру спектра в пользовательской базе данных, созданной с помощью программы фирмы Bruker. Программа поиска была изменена для работы как с ИК-, так и со спектрами КРС. Этот номер также служит одновременно хронологическим номером в первоначальной информационной базе данных (в Microsoft Excel).

8. Индексы класса являются служебными номерами, кодирующими химический класс (показаны в таблице «Классификация полимеров»). Так как некоторые из веществ могли бы быть отнесены не только к одному классу, несколько индексов, разделенные знаком «/» представлены в порядке последовательности предпочтений, описанной в разделе по классификации полимеров. Эти индексы могут использоваться для поиска соединений определенного класса или с определенными функциональными группами.

9. Имя файла — индивидуальное название файла каждого вещества в коллекции. Замена двух первых цифр (которые представляют последовательный номер химического класса по принятой классификации) «IR» означает имя файла ИК-спектра, а «RP» — имя файла спектра КРС.

10. Комментарии дают дополнительную информацию о веществе: концевых группах для низкомолекулярных соединений, соотношениях мономеров, состоянии и способе отверждения и пр. Комментарий «лабораторный образец» означает, что образец является экспериментальным и произведен главным образом для использования в лаборатории, а «стандартный материал» — образец является промышленным или коммерческим (когда доступна информация — снабжен номерами стандартной документации). Общепринятые сокращения стандартной документации представлены в виде соответствующих аббревиатур (ГОСТ, ТУ и т.п.).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы глубоко признательны академику РАН Н.А. Платэ и профессору Б. Шрадеру (Германия) за добрые и вдохновляющие отзывы, а также члену-корреспонденту РАН В.И. Пустовойту за интерес и существенную поддержку этой работы. Авторы благодарны супругам Айххофф, Mrs. Barbara Eichhoff и Dr. Uwe Eichhoff, представителям фирмы «Bruker Analytische Messtechnik GmbH» в Москве, за полезные советы и обсуждения результатов спектральных измерений, за многолетнюю и неоценимую поддержку спектральной аппаратуры в рабочем состоянии, приведших к созданию этой книги, а также г-ну И. Гасту и д-ру Х. Сомбергу («Bruker Analytische Messtechnik GmbH», ФРГ) за обсуждение спектральной информации и полезные советы.

Выражаем благодарность Л.М. Тумановой (Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская область) за съемку ИК-спектров ряда низкомолекулярных жидких образцов.

Авторы благодарны Б.Г. Маршалко (Российский федеральный центр судебных экспертиз — РФЦСЭ) и В.В. Войцеховскому (Институт общей физики РАН) за помощь в решении технических проблем, связанных с передачей данных со специализированного компьютера Aspect 1000 на персональный компьютер, а также сотрудникам РФЦСЭ, предоставившим образцы для исследований, информацию о веществах и за просмотр рукописи: Г.С. Бежанишвили, Т.Б. Чертковой, Е.А. Капитановой, Л.О. Леонтьевой, И.Я. Ольховой, Е.А. Троссман.

Авторы выражают глубокую признательность следующим сотрудникам различных институтов, предоставивших образцы полимеров для коллекции:

Б.Г. Беленькая, Г.Н. Герасимов, Г.В. Капустин, Д.В. Пебалк, Е.Л. Попова (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва);

Е.Г. Булычева, Р.А. Дворикова, С.Е. Евсюков, Т.И. Гусева, И.А. Хотина, К.А. Магер, В.И. Неделькин, И.И. Пономарев, Д.Р. Тур (Институт элементо-органических соединений им. Н.Н. Несмеянова РАН, Москва);

Л.М. Болотина, Н.Н. Молоткова, В.К. Нинин, В.П. Пшеницына, Л.А. Слесарева (НПО «Пластмассы»);

И.В. Иконицкий (ВНИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, С.-Петербург);

И.П. Котова, Г.С. Купреева (НИИ резиновой промышленности, Москва);

Л.П. Семенова (НИИ шинной промышленности, Москва);

А.А. Гончаров, А.М. Сури́н (НПО «Биотехнология»);

И.Д. Кулешова (ГНИПИ лакокрасочной промышленности, НПО «Спектр»);

Д.А. Сухов (С.-Петербургский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности);

А.Л. Котюкова, Т. Медведева (Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Москва);

В.И. Донских (ВНИИ железнодорожного транспорта, Москва);

В.В. Демидов (Институт молекулярной генетики РАН, Москва);

О.И. Михалев, Л.В. Владимиров, В.М. Кобрянский (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва);

А.Г. Рябенко (Черноголовка);

Dr. Masatoshi Hasegawa, Toho University, Japan;

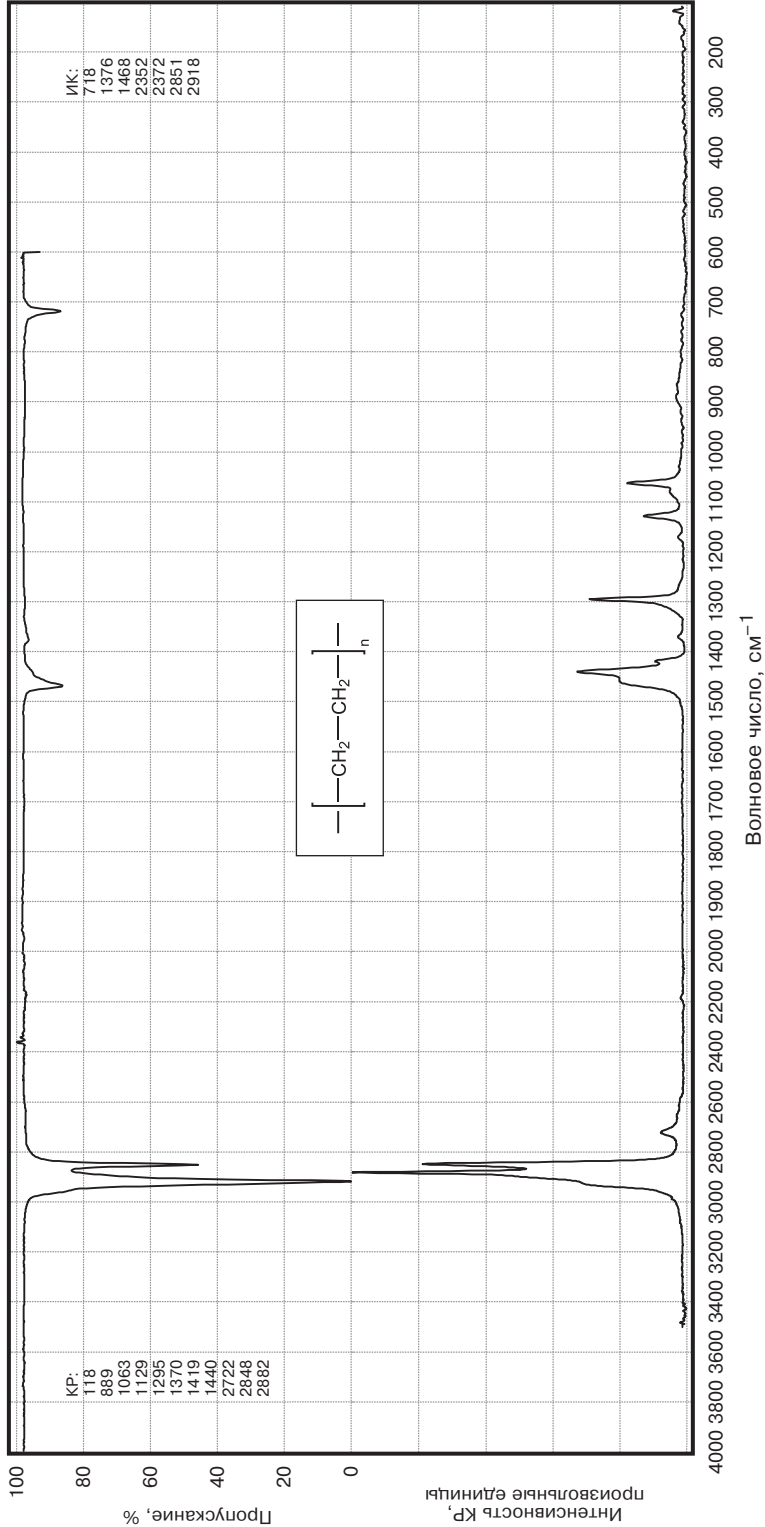
Dr. Rikio Yokota, Research Center for Advanced Science and Technology, Tokyo University, Japan.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorelik V.S., Kudryavtseva A.D., eds., Raman Scattering, 16—19 November, 1998, Moscow, Russia, Proceedings of SPIE v. 4069. 1999.
2. Schrader B., Simon A., «Routine FT-Raman Spectroscopy with Modified Standard FT-IR Instrument», Mikrochim. Acta [Wien], 1988, III, 227—230.
3. Brillouin L. // Ann. Phys. (Paris). 1922. V. 17. P. 88.
4. Smekal A. // Naturwissenschaften. 1923. V. 11. P. 873.
5. Kramers H.A., Heisenberg W. // Z. Phys. 1925. V. 31. P. 681.
6. Тамм И.Е. // Zs. f. Phys. 1930. V. 60. P. 345.
7. Raman C.V., Krishnan K.S. // Nature (London). 1928. V. 121. P. 501.
8. Landsberg G.S., Mandelstam L.I. // Naturwissenschaften. 1928. V. 16. P. 557.
9. Ландсберг Г.С., Казанский Б.А., Бажулин П.А., Буланова Т.Ф., Либерман А.Л., Михайлова Е.А., Платэ А.Ф., Стерин Х.Е., Сушинский М.М., Тарасова Г.А., Ухолин С.А. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. — М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1959.
10. Ландсберг Г.С., Казанский Б.А., Бажулин П.А., Батуев М.И., Либерман А.Л., Платэ А.Ф., Тарасова Г.А. Комплексный метод детализированного исследования индивидуального состава бензинов. — М.: Гостоптехиздат, 1949.
11. Long D. A., «Raman Spectroscopy», London: McGraw-Hill, 1977.
12. Rabolt J. F., in «Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications» (Eds. Grasselli J. G., Bulkin B.J.). N.Y.: Wiley, 1991. V. 114. P. 123.
13. Placzek G., «Handbuch der Radiologie», Leipzig: Akademie-Verlag, 1934. V. 6. P. 205.
14. Denisov V.N., Mavrin B.N., Podobedov K.B. «Hyper-Raman scattering by vibrational excitations in crystals, glasses and liquids» // Physics reports. 1987. V. 151. No 1. P. 1—92.
15. Kuptsov A.H., Trofimov V.I. // J. Biomol. Struct. Dynamics. 1985. V. 3. P. 185—196.
16. Kuptsov A.H. // Vibrational Spectroscopy. 1994. V. 7. P. 185—191.
17. Owen H., Pelletier M. // Laser Focus World. 1995. Oct. P. 95—104.
18. Zhizhin G.N., Goncharov A.F. «Applications of Davydov Splitting for Studies of Crystal Properties», in Vibrational Spectra and Structure (a series of advances, Series editor Durig J.R.), Elsevier, 13, 223—283 (1984).
19. Zhizhin G.N., Mukhtarov E.I., «Optical Spectra and Lattice Dynamics of Molecular Crystals», in Vibrational Spectra and Structure (a series of advances, Series editor Durig J.R.), Elsevier, 21, 1—447 (1995).
20. Wunderlich B. Macromolecular Physics. N.Y.: Academic Press, 1973. V. 1—3
21. Snyder R.G. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 37. P. 353.
22. Bailey R.T., Hyde A.J., Kim J.J. // Spectrochim. Acta. 1974. V. 30A. P. 91.
23. Bailey R.T., Hyde A.J., Kim J.J., McLeish J. // Spectrochim. Acta. 1977. V. 33A. P. 1053.
24. Rabolt J.F., Fanconi B. // Macromolecules. 1978. V. 11. P. 740.
25. Zabel K., Schlotter N.E., Rabolt J.F. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 446.
26. Schlotter N.E., Rabolt J.F. // Polymer. 1984. V. 25. P. 165.
27. Белл Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию / пер. с англ. под ред. Г.Н. Жижины. — М.: Мир, 1975.
28. Инфракрасная спектроскопия высокого разрешения: сб. переводов статей французских ученых / под ред. Г.Н. Жижины. — М.: Мир, 1972. С. 19.
29. Jacquinot P., Dufour J.C. // J. Rech. CNRS, Lab. Bellevue (Paris). 1948. V. 2. P. 91.
30. Fellgett P. // J. Phys. Radium. 1958. V. 19. P. 187.
31. Chantry G.W., Gebbie H.A., Hilsom C. // Nature (London). 1964. V. 203. P. 1052.
32. Crookell A., Hendra P.J., Mould H.M., Turner A.J. // J. Raman Spectrosc. 1990. V. 21. P. 85.
33. Connes J., Connes P. // J. Opt. Soc. Am. 1966. V. 56. P. 896.
34. Stammreich H., Forneris R. // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. P. 775—784.
35. Жижин Г.Н., Попова М.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 1980. Т. 32. С. 1110.
36. Chase D.B., Hirschfeld T. // Applied Spectrosc. 1986. V. 40. P. 133.
37. Hallmark M., Zimba C.G., Swalen J.D., Rabolt J.F. // Spectroscopy. 1987. V. 2. P. 40.
38. Jennings D.E., Weber A., Brault J.W. // Appl. Optics. 1986. V. 25. P. 284.
39. Mooradian A., Wright G.B. // Solid State Commun. 1960. V. 4. P. 431.
40. Zallen R., Slade M.L., Ward A.T. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. P. 4257.
41. Vinogradov E.A., Zhizhin G.N., Melnik N.N., Subbotin S.I. et al. // Phys. Stat. Solidi (B). 1980. V. 99. P. 215.
42. Polian A., Chervin J.C., Besson J.M. // Phys. Rev. (B). 1980. V. 22. P. 3049.
43. Williams K.P.J., Pitt G.D., Batchelder D.N., Kip B.J. // Applied Spectroscopy 1994. V. 48. P. 232.

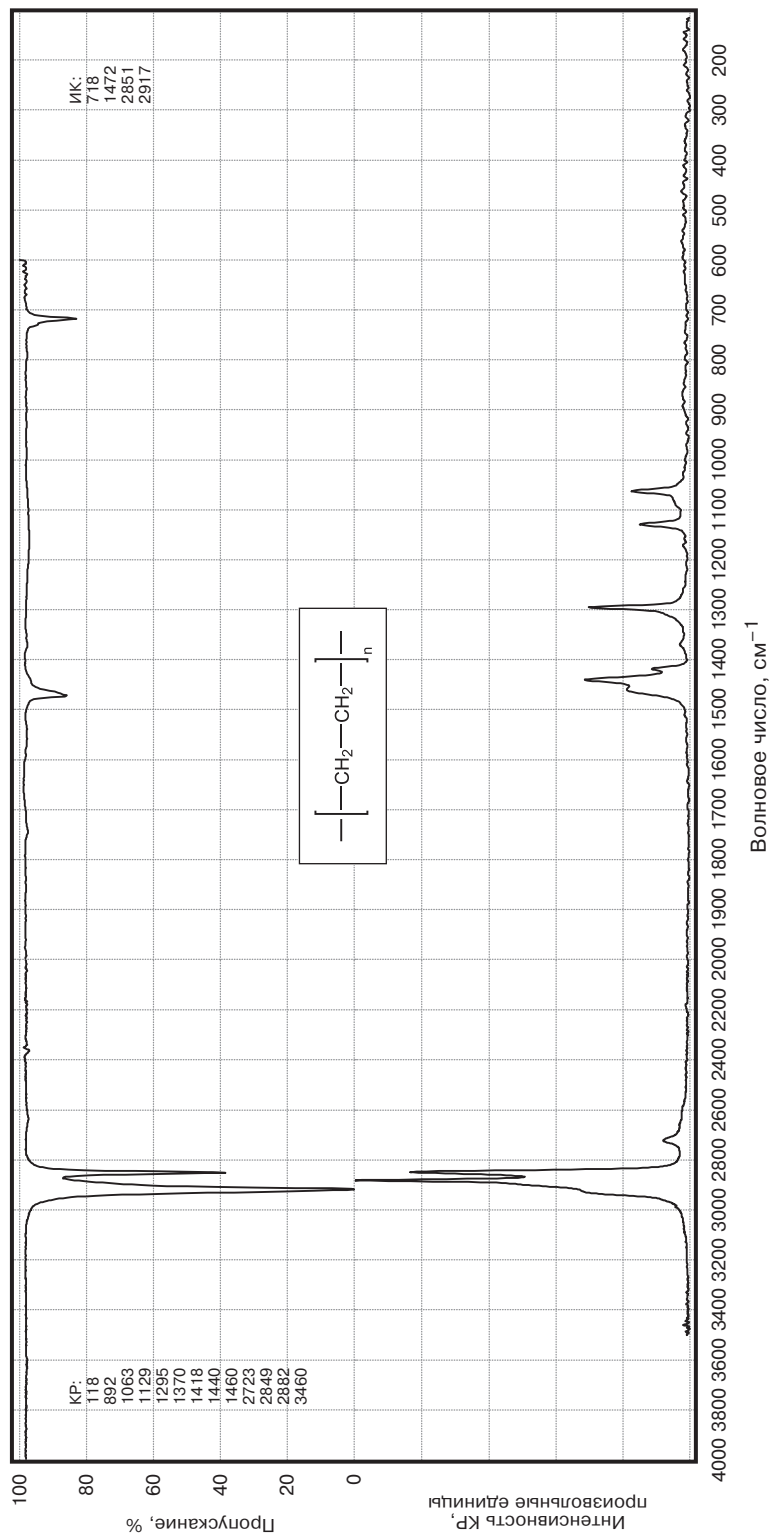
44. Ren Y., Matsushita A., Matsukawa K., Inoue H., Minami Y., Noda I., Ozaki Y. // *Vibrational Spectroscopy*. 2000. V. 23. P. 207–218.
45. «Sprouse collection of Infrared Spectra: (Series of 4 books), Book I, Polymers,» Sprouse Scientific Systems, Charlotte, NC (1987).
46. Hummel D.O., Scholl F.K. «Atlas of Polymer and Plastics Analysis». V. 1–3, Verlag Chemie, 1981.
47. The Sadtler Standard Spectra series: «Attenuated Total Reflectance Spectra of Polymers» (1987), «The Infrared Spectra Atlas of Monomers and polymers», Philadelphia, PA (1980). «Infrared Spectra Atlas of Polymer Additives, v. 1–3», The Sadtler Research Laboratories (Division of Bio-Rad) Philadelphia, PA (1987).
48. Schrader B. «IR and Raman Atlas of organic compounds». 2nd edition, VCH, Weinheim and New York, 1989.
49. Pouchert C.J. «The Aldrich Library of Infrared spectra, edition III, The Aldrich Library of FT-IR spectra, edition 1, V. 1–3. (1991).
50. Keller R.J. «The Sigma Library of FT-IR Spectra, Edition 1, V. 1–2.
51. Sterin K.E., Aleksanian V.T., Zhizhin G.N. «Raman Spectra of Hydrocarbons: A Data Handbook», Franklin (1980). Стерин Х.Е., Александян В.Т., Жижин Г.Н. Каталог спектров комбинационного рассеяния углеводородов. — М.: Наука, 1976.
52. Dillon J.D. «Infrared Spectroscopy Atlas of Polyurethanes». Technomic, 1989.
53. Nyquist R.A., Kagel R.O., Putzig C.L., Leugers M.A. «Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts». 1997. V. 1–4.
54. Burgio L., Clark R.J.H. «Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001. Jun. V. 57. iss. 7. P. 1491–1521.
55. Buback M., Vogele H.P. FT-NIR Atlas. A SpecBook by Chemical Concepts. VCH.
56. Mills III T., Conrad Robertson J. *Instrumental Data for Drug Analysis*. — Elsevier, V. 1–4. 2nd ed. 1987.
57. Атласы ИК-спектров органических веществ, полимеров, каучуков, резин и др. / под ред. акад. В.А. Коптюга. Вып. 1–37. Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, НИЦ по молекулярной спектроскопии (1978–1988).
58. Agbenyega J.K., Ellis G., Hendra P.J. *Raman Spectra of Polymers*. J. Wiley & Sons, 1997.
59. Шагидуллин Р.Р., Чернова А.В., Виноградова В.С., Мухаметов Ф.С. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. — М.: Наука, 1984.
60. Coats J.P. // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1996. V. 31. P. 179.
61. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 2-е изд. — М.: Химия, 1968.
62. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. — М.: Иностранная литература, 1963.
63. Painter P.C., Coleman M.M., Koenig J.L. «Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to Polymeric Materials», John Wiley & Sons, New York (1982).
64. Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C. «Spectrometric Identification of Organic Compounds». — N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
65. Urban M.W., «Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers: Theory and Practice». Amer. Chem. Soc., Washington D.C., 1996.
66. Ishida H. (Editor). «Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers», *Polymer Science and Technology Series*. — N.Y.: Plenum Press, 1987.
67. Bower D.I., Maddams W.F. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. — Cambridge: Cambridge University Press, 1989.
68. Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. «Introduction to Infrared and Raman spectroscopy», 3rd Edition. — San Diego: Academic Press, 1990.
69. Griddle W.J., Ellis G.P. «Spectral and Chemical Characterization of Organic Compounds: A Laboratory Handbook». — N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.
70. Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G. «Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies». — San Diego: Academic Press, 1991.
71. Socrates G. «Infrared Characteristic Group Frequencies», 2nd edition. — N.Y.: John Wiley & Sons, 1994.
72. Roeges N.P.G. «A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures». — N.Y.: John Wiley & Sons, 1994.
73. Fawcett A.H. (Editor). «Polymer Spectroscopy». — N.Y.: John Wiley & Sons, 1996.
74. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров / пер. с англ. — М.: Мир, 1971. 432 с.
75. Дехант Я., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / пер. с нем. — М.: Химия, 1976. 471 с.
76. Hendra P., Jones C., Warnes G. «Fourier Transform Raman Spectroscopy. Instrumentation and Chemical Applications». Ellis Horwood Limited, 1991.
77. Chase D.B., Rabolt J.F. *Fourier Transform Raman Spectroscopy. From Concept to Experiment*. — N.Y.: Acad. Press, 1994.

Поли(этилен) высокого давления	
Синоним или торговое наименование: ПЭВД	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная пленка/пробоподготовка для ИК; придавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01rebcdb
Источник: ОНПО «Пластполимер», г. С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [9002-88-4]
Брутто-формула: C2H4	Номер ввода: 047
Комментарии: стандартный материал, нестабилизированная пленка марки № 158030	

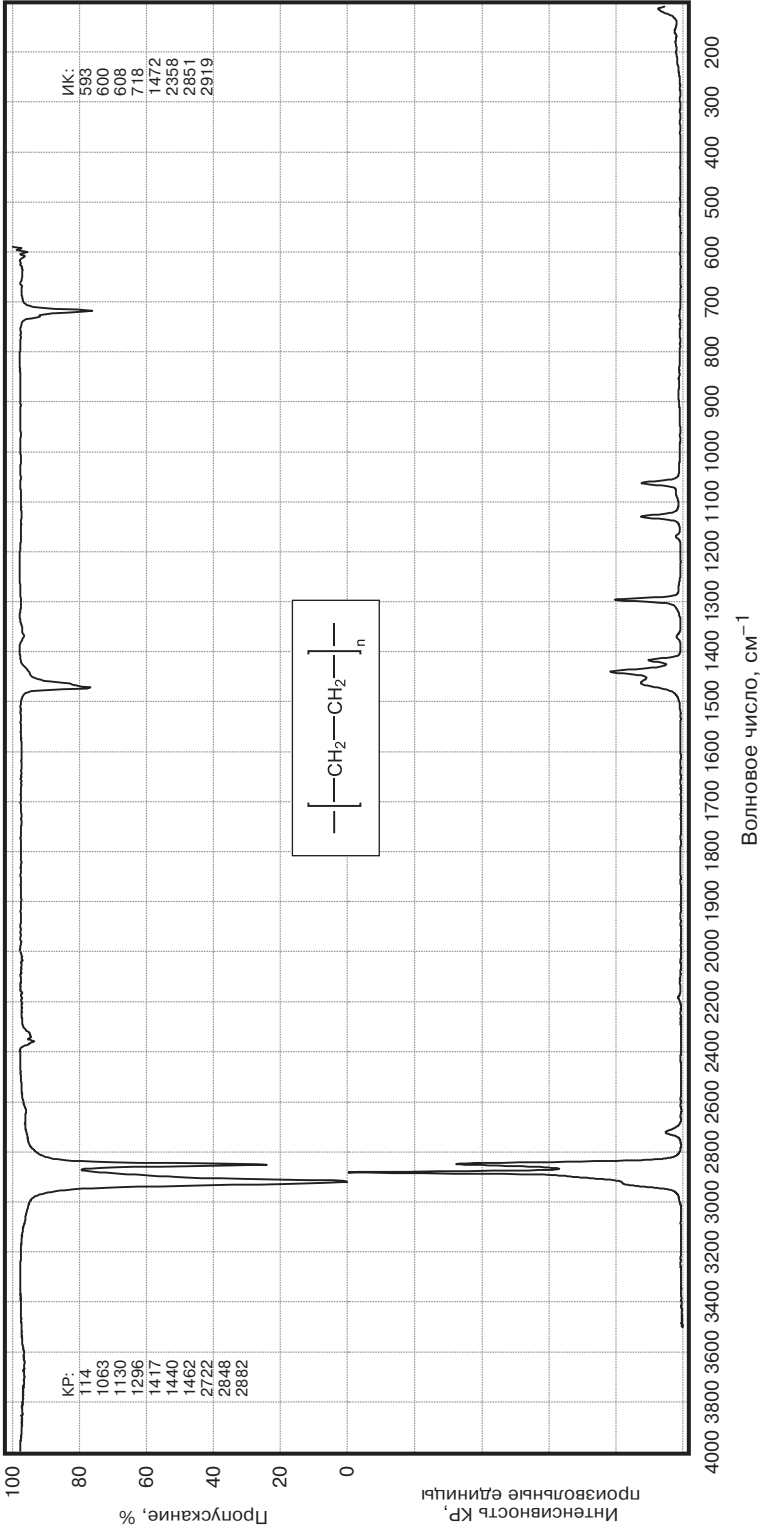


1.1.1

Поли(этилен) низкого давления	
Синоним или торговое наименование: ПЭНД	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная пленка/пробоподготовка для ИК: придавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01renzdb
Источник: ОНПО «Пластполимер», г. С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [9002-88-4]
Брутто-формула: C ₂ H ₄	Номер ввода: 051
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 16338-85	

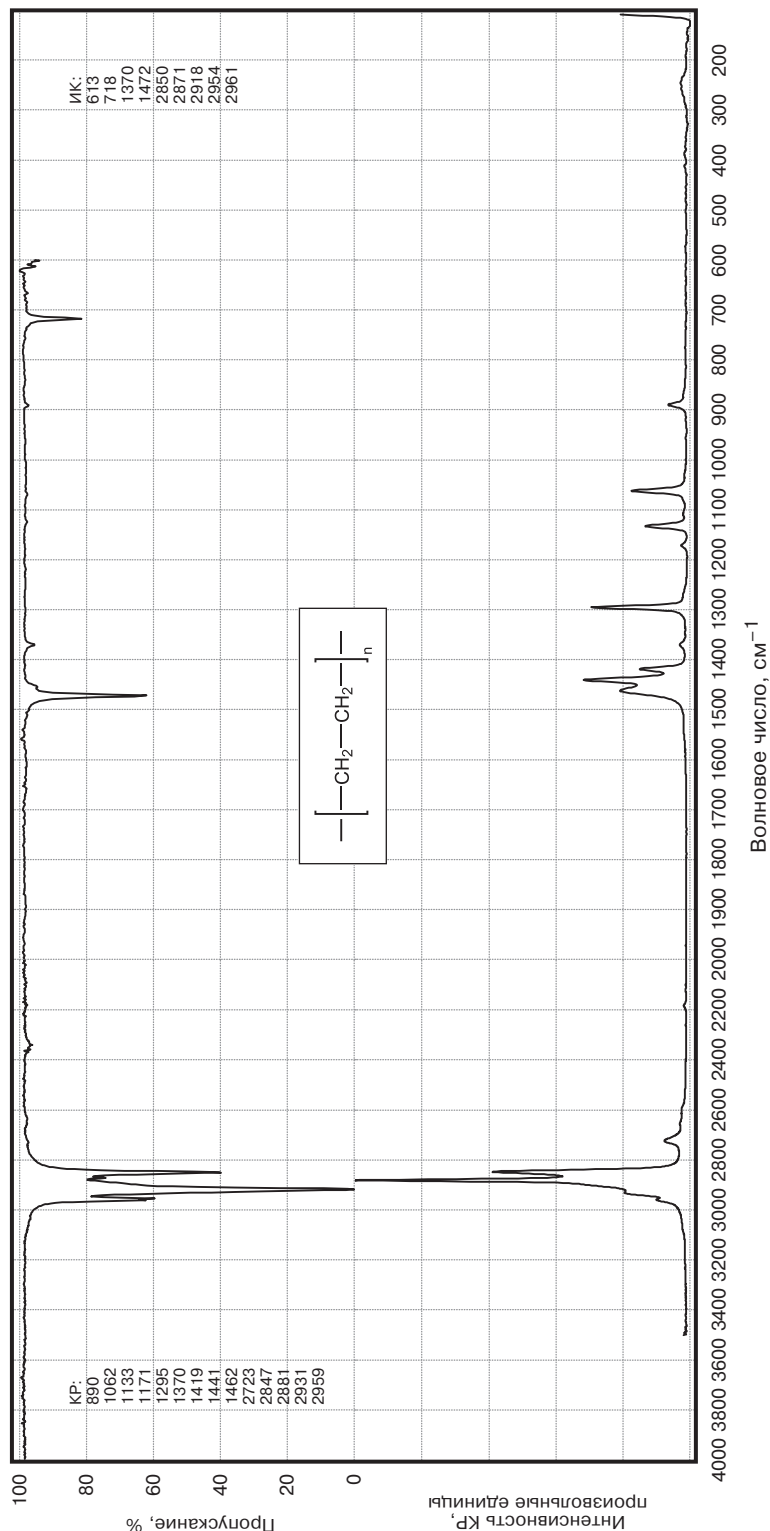


Поли(этилен) низкого давления	
Синоним или торговое наименование: ПЭНД	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная гранула/пробоподготовка для ИК; приравленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01retlprg
Источник: НПО «Пластмассы», г. Москва, РФ	Номер по CAS: [9002-88-4]
Брутто-формула: C2H4	Номер ввода: 146
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 16337-86	

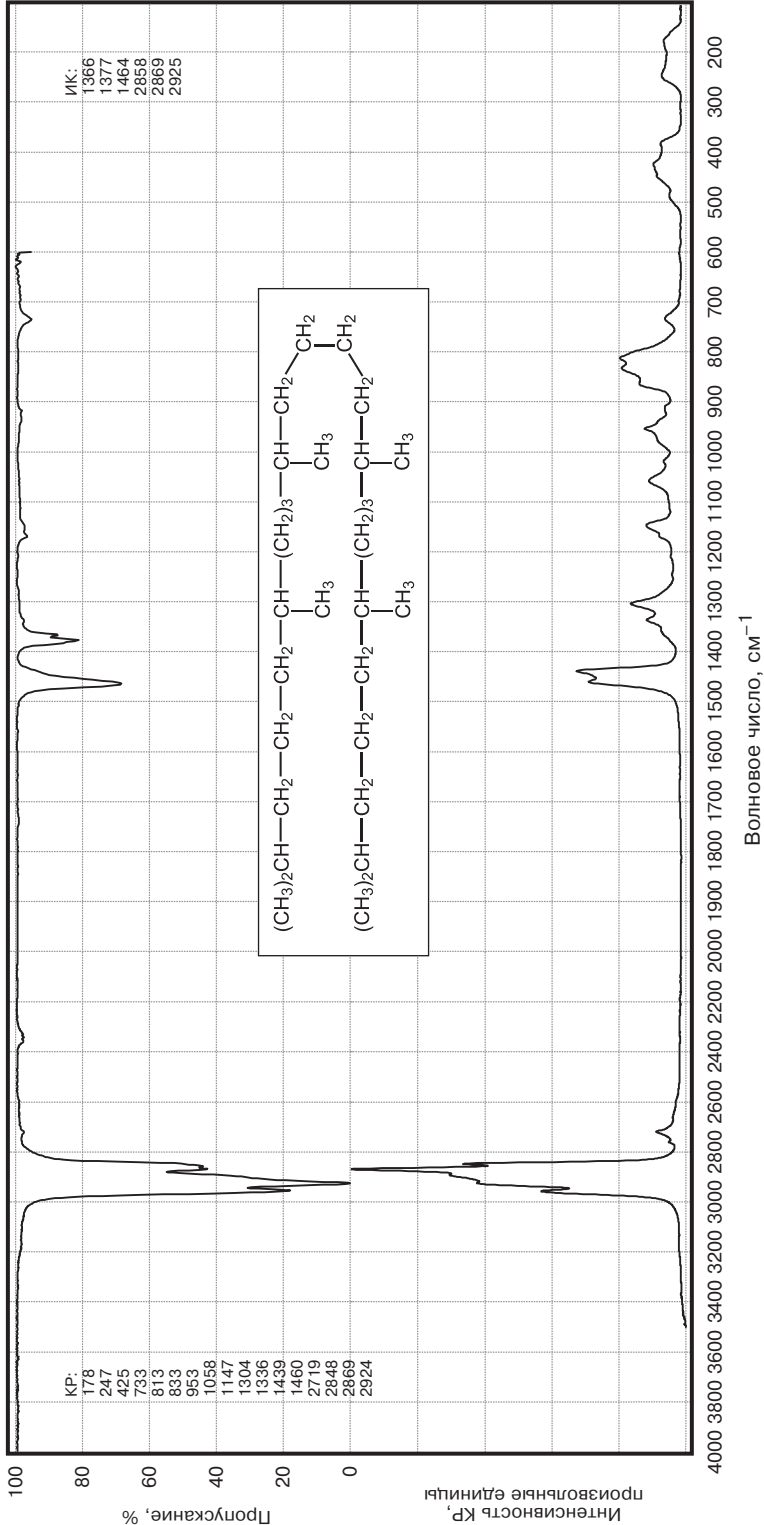


1.1.1

Парафин	
Синоним или торговое наименование: парафин 54/56	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: белая твердая масса/пробоподготовка для ИК: придавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01para1n
Источник: Нефтеперерабатывающий завод, г. Уфа, РФ	Номер по CAS: [8002-74-2]/[64742-51-4]
Брутто-формула: C ₂ H ₄	Номер ввода: 059
Комментарии: стандартный материал, хроматографически чистый образец, температура плавления 55,5 °C	

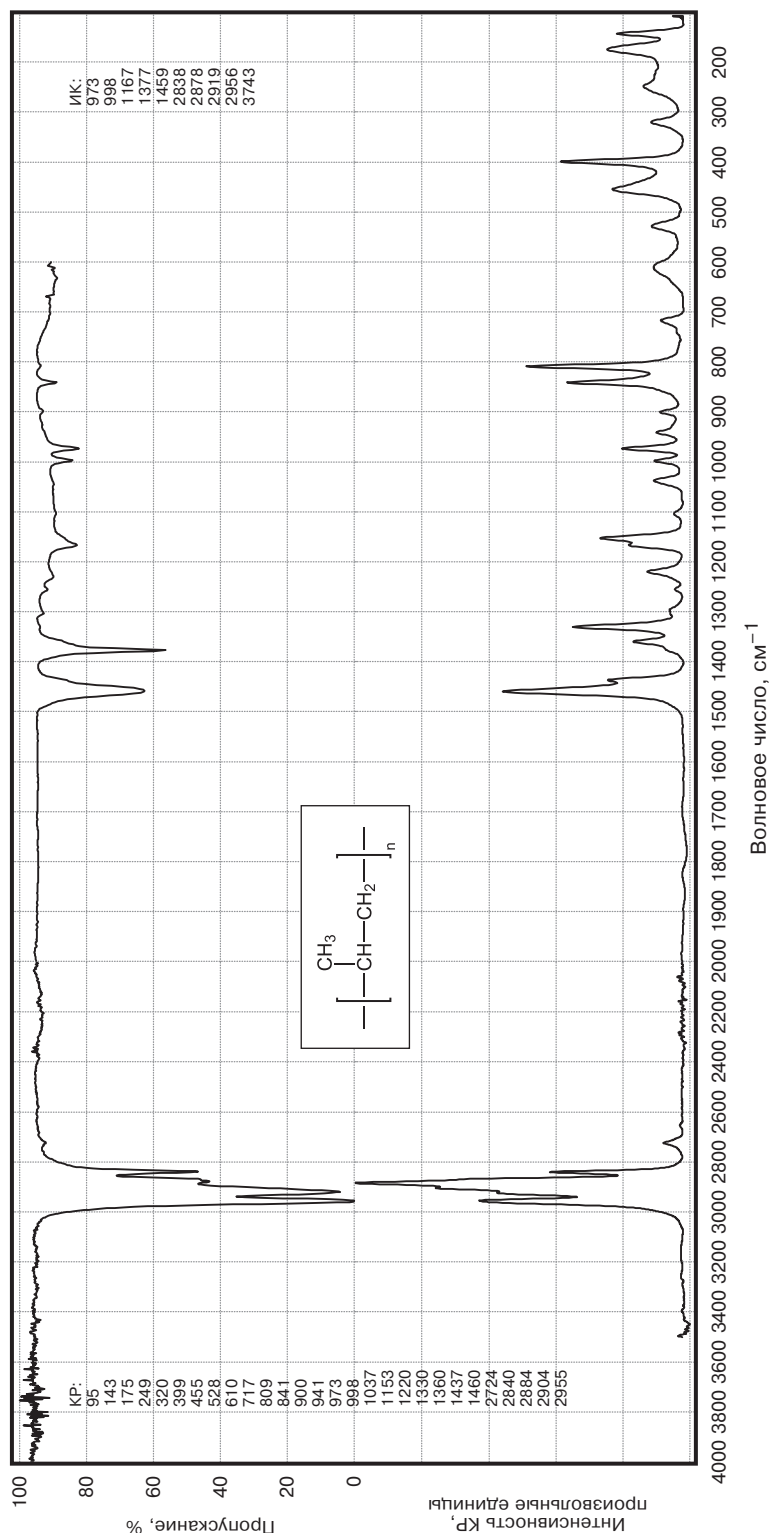


2,6,10,15,19,23-гексаметил-тетракозан	
Синоним или торговое наименование: Squalane	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная жидкость/пробоподготовка для ИК: ковета из KBr	Имя файла: 01sql241
Источник: Schuhardt, Germany	Номер по CAS: [111-01-3]
Брутто-формула: C30H62	Номер ввода: 241
Комментарии: стандартный материал, молекулярная масса 422,83	

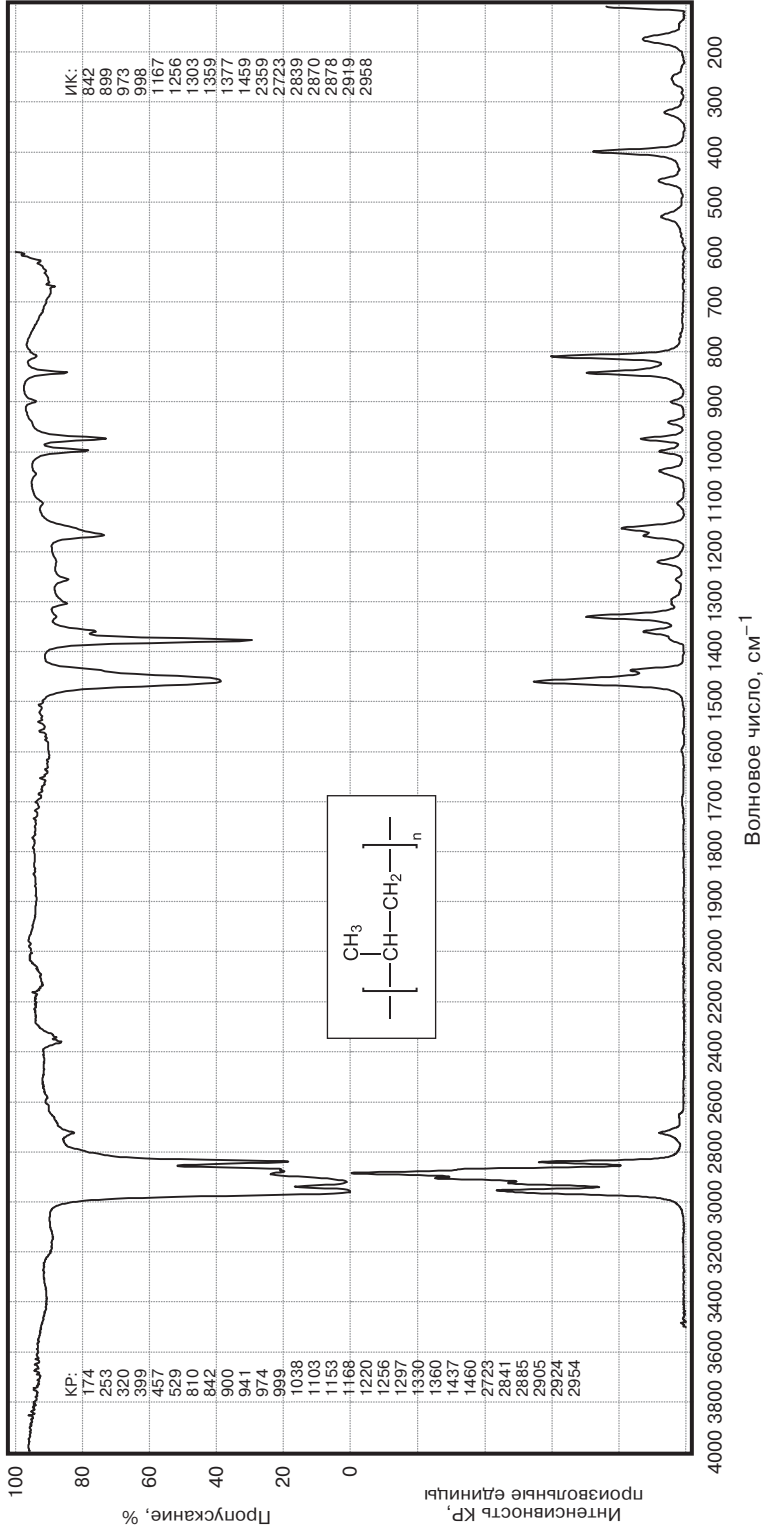


1.1.1

Поли(пропилен)	
Синоним или торговое наименование: МРР 05-08-308	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная гранула/пробоподготовка для ИК: прижатая на алмазном окне пленка	Имя файла: 01mrrp238
Источник: ОНПО «Пластполимер», г. С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [9003-07-0]
Брутто-формула: C ₃ H ₆	Номер ввода: 238
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 21020-10-84	



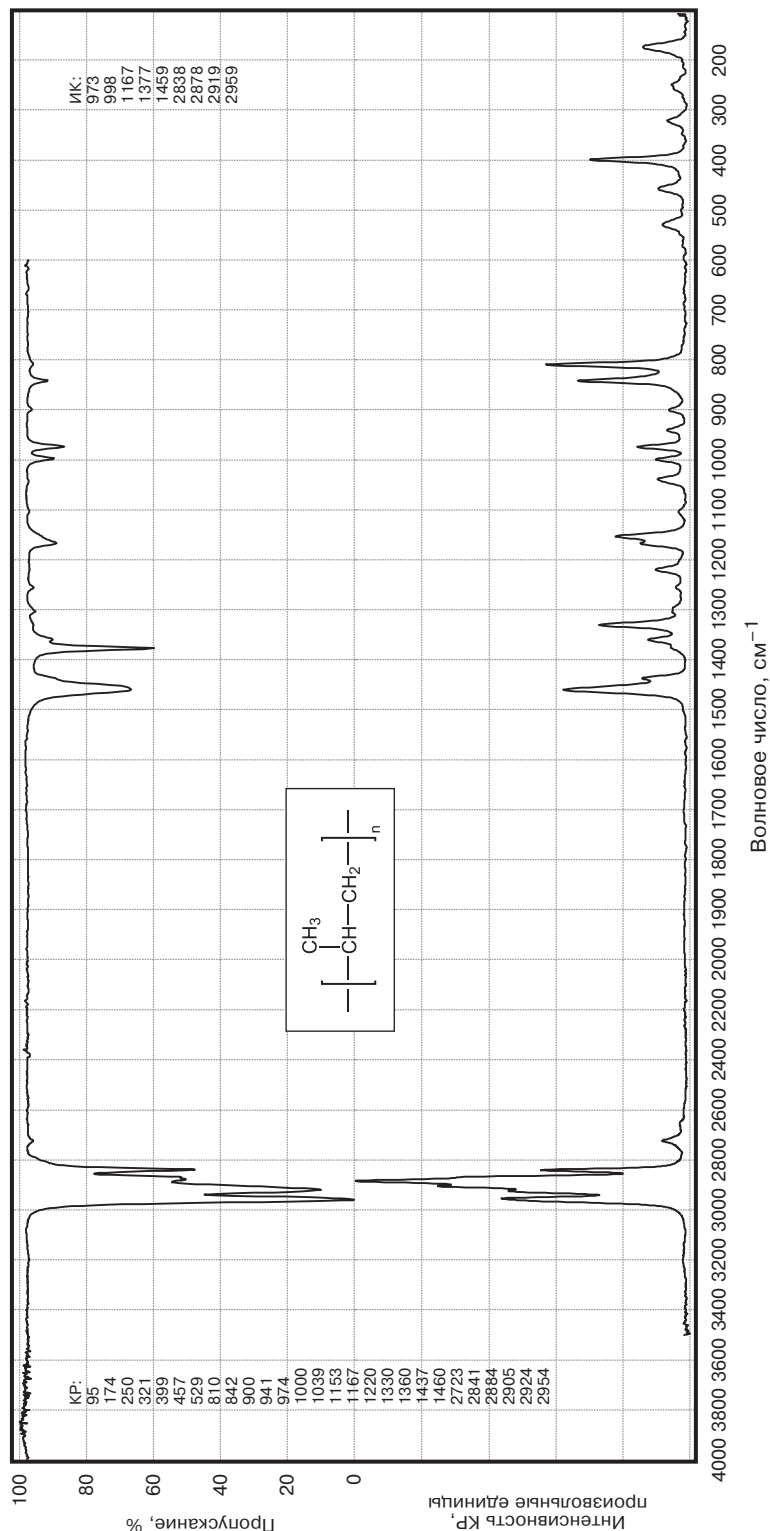
Поли(пропилен)	
Синоним или торговое наименование: полипропилен	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная пленка/пробоподготовка для ИК: придавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01pprop1
Источник: Химический завод, г. Томск, РФ	Номер по CAS: [9003-07-0]
Брутто-формула: C3H6	Номер ввода: 048
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 21020-10-84	



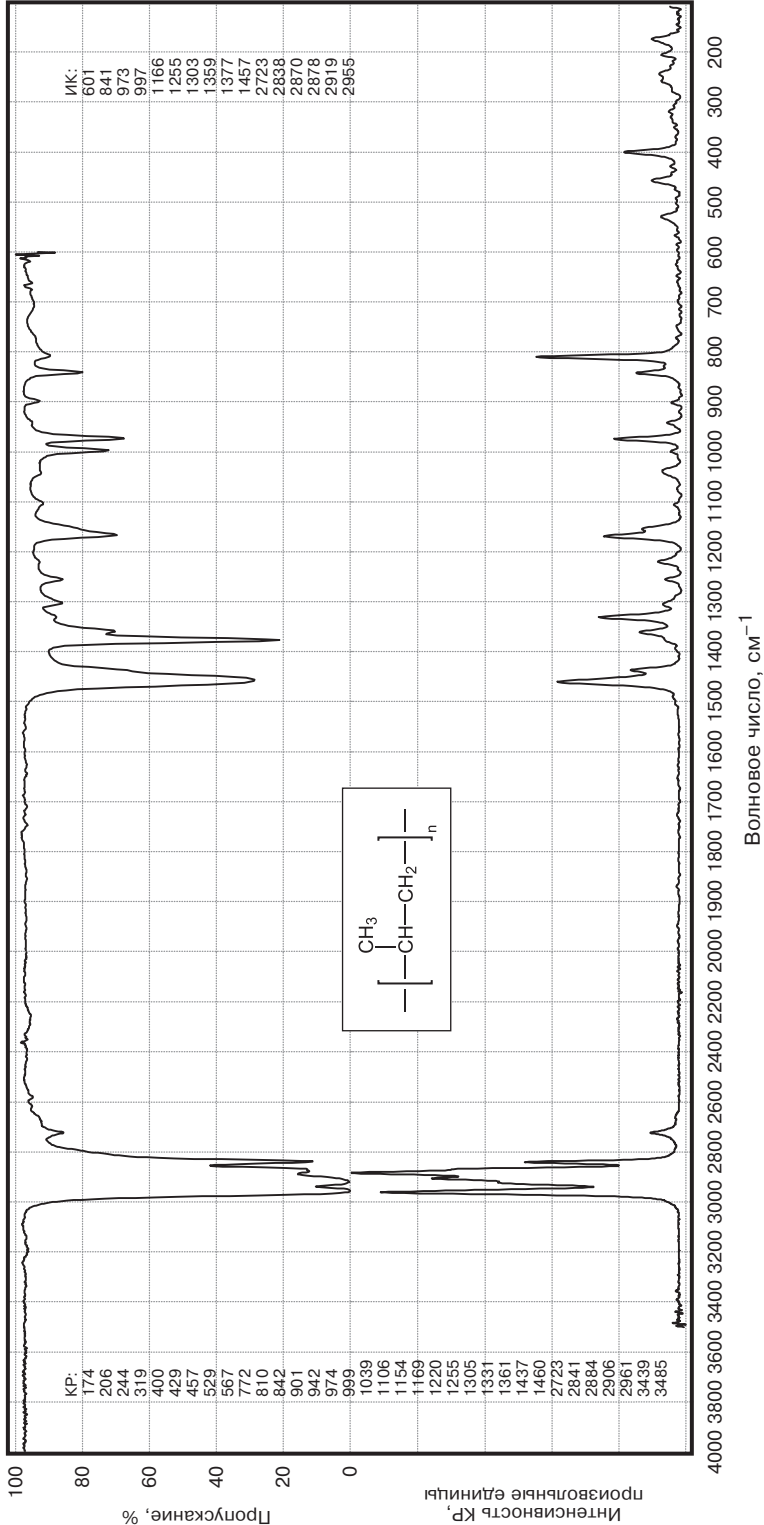
1.1.1

1.1.1

Поли(пропилен)	
Синоним или торговое наименование: полипропилен 21030-16	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная гранула/пробоподготовка для ИК: придавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01prg258
Источник: НПО «Пластик», г. Москва, РФ	Номер по CAS: [9003-07-0]
Брутто-формула: C ₃ H ₆	Номер ввода: 258
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 21020-10-84	

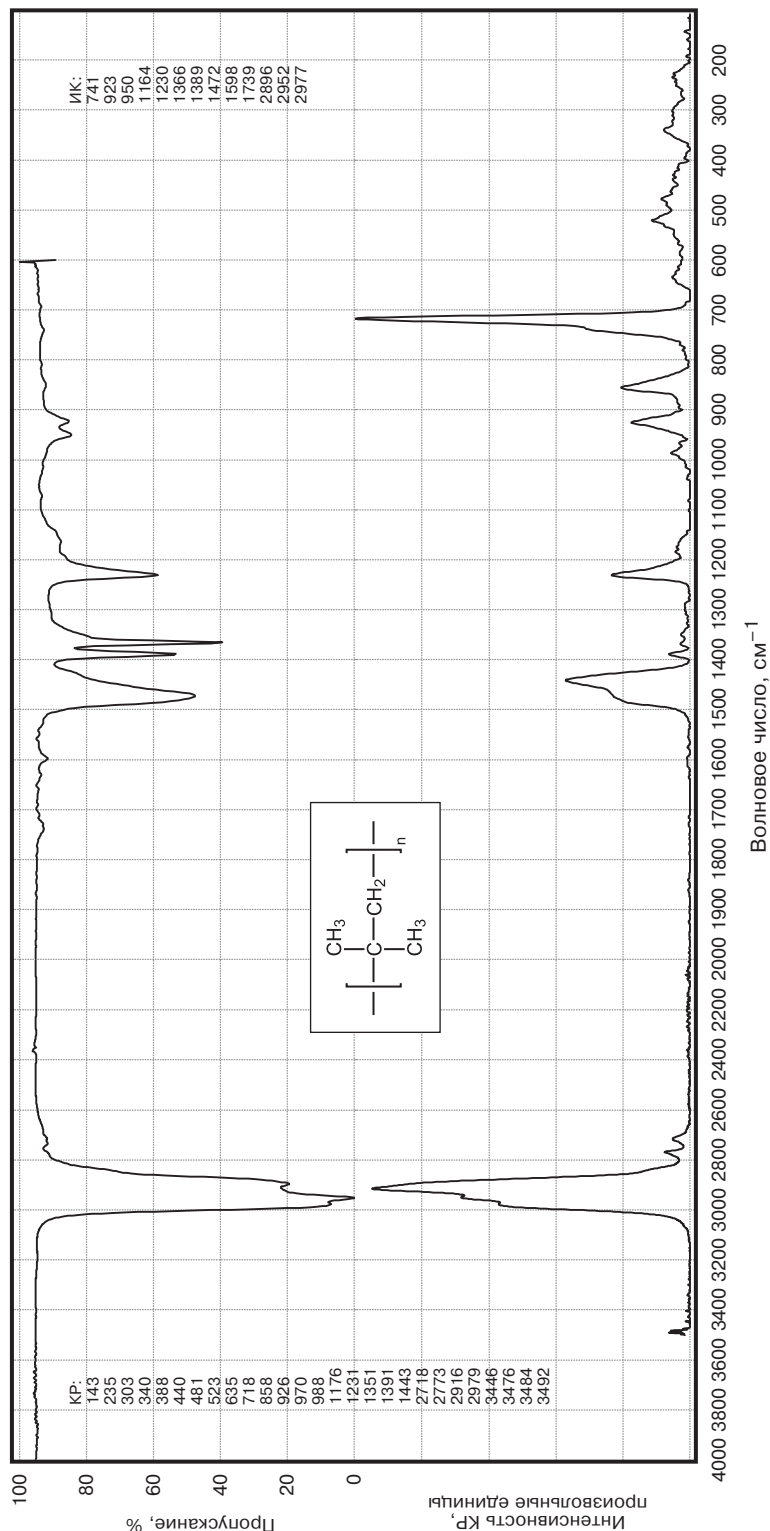


Поли(пропилен)	
Синоним или торговое наименование: полипропилен ориентированный	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветное волокна/пробоподготовка для ИК: придавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01prpfb
Источник: НПО «Полимерпласт», г. Москва, РФ	Номер по CAS: [9003-07-0]
Брутто-формула: C3H6	Номер ввода: 145
Комментарии: стандартный материал, ТУ 6-19-051-321-81, волокна для канатов	

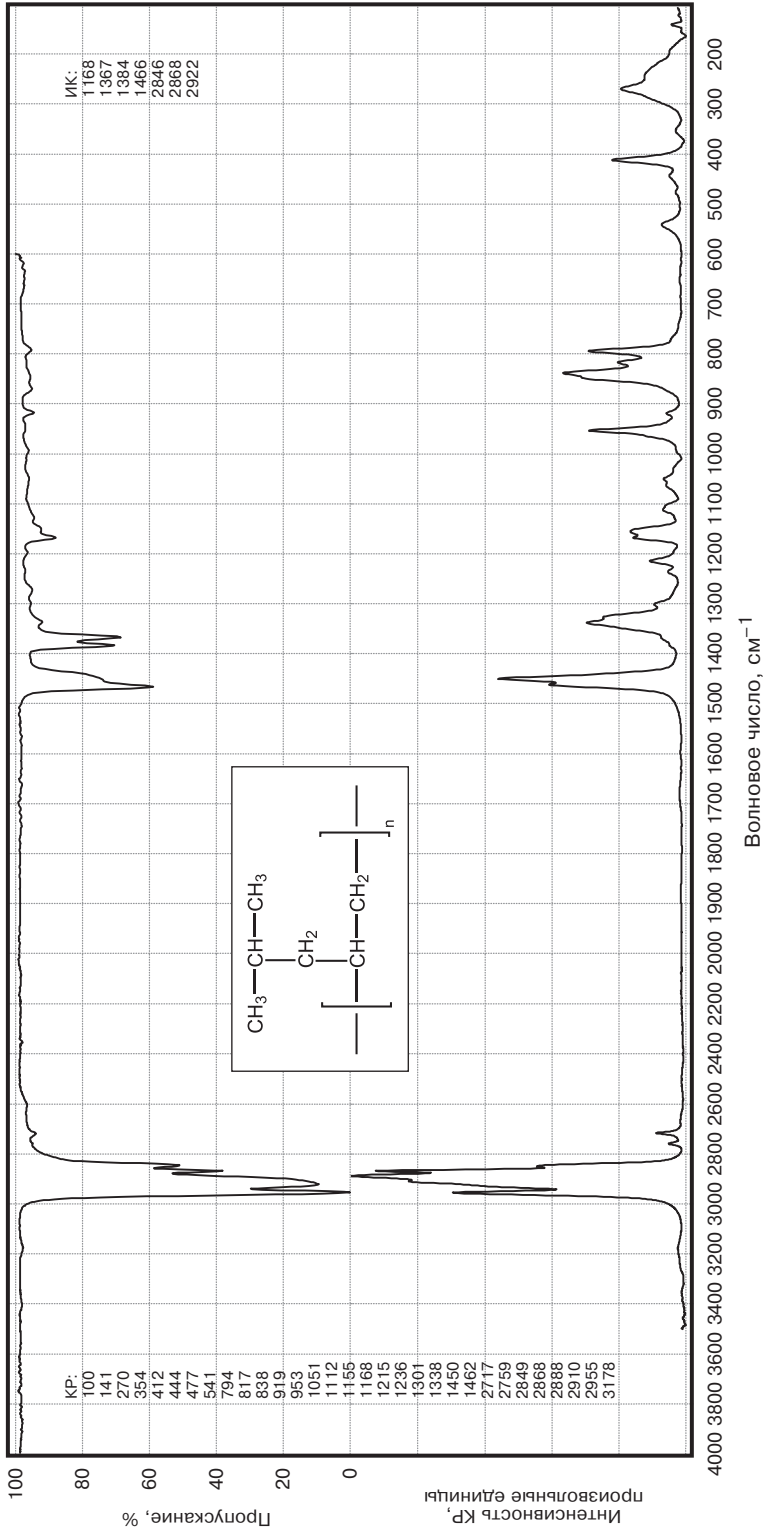


1.1.1

Поли(изобутилен)	
Синоним или торговое наименование: бутил каучук	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: желтая твердая масса в форме пластины/пробоподготовка для ИК: пленка, высушенная из хлороформа	Имя файла: 01bt1rub
Источник: ПО «Реагент», г. Рига	Номер по CAS: [9003-27-4]
Брутто-формула: C ₄ H ₈	Номер ввода: 022
Комментарии: стандартный материал, ТУ 38.003169-79; содержание звеньев изопрена менее, чем 4%	

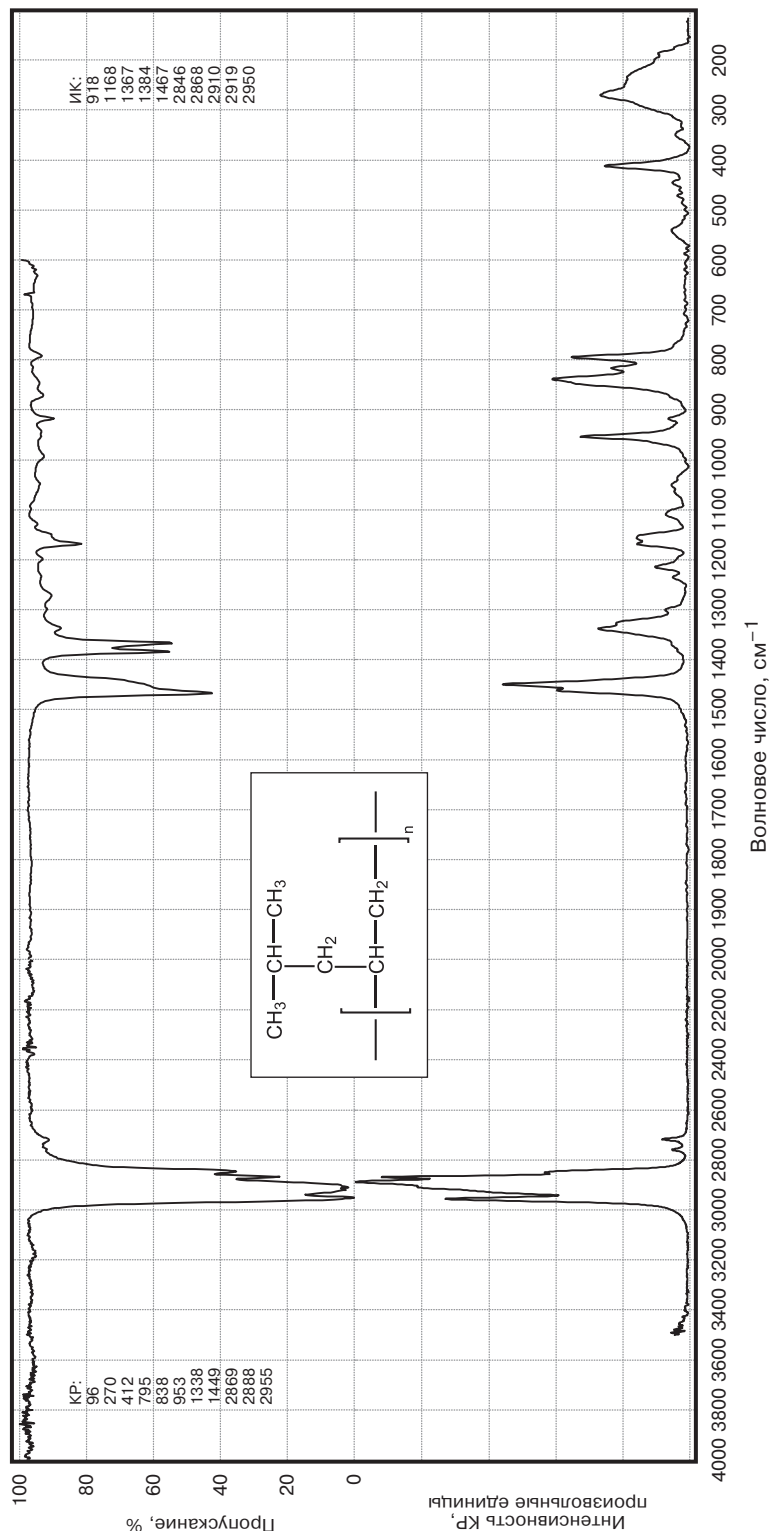


Поли(4-метил-1-пентен)	
Синоним или торговое наименование: Templen P-4-MP-1203-02	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная гранула/пробоподготовка для ИК; прилавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 014mp201
Источник: ОНПО «Пластполимер», г. С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [25068-26-2]
Брутто-формула: C6H12	Номер ввода: 201
Комментарии: стандартный материал, ТУ 6-05-589-79; состав: полимер - 23.625 ч., органокс - 0.5 ч., стафор-10 - 0.75 ч., Са стеарат - 0.125 ч.; назначение: изоляторы	

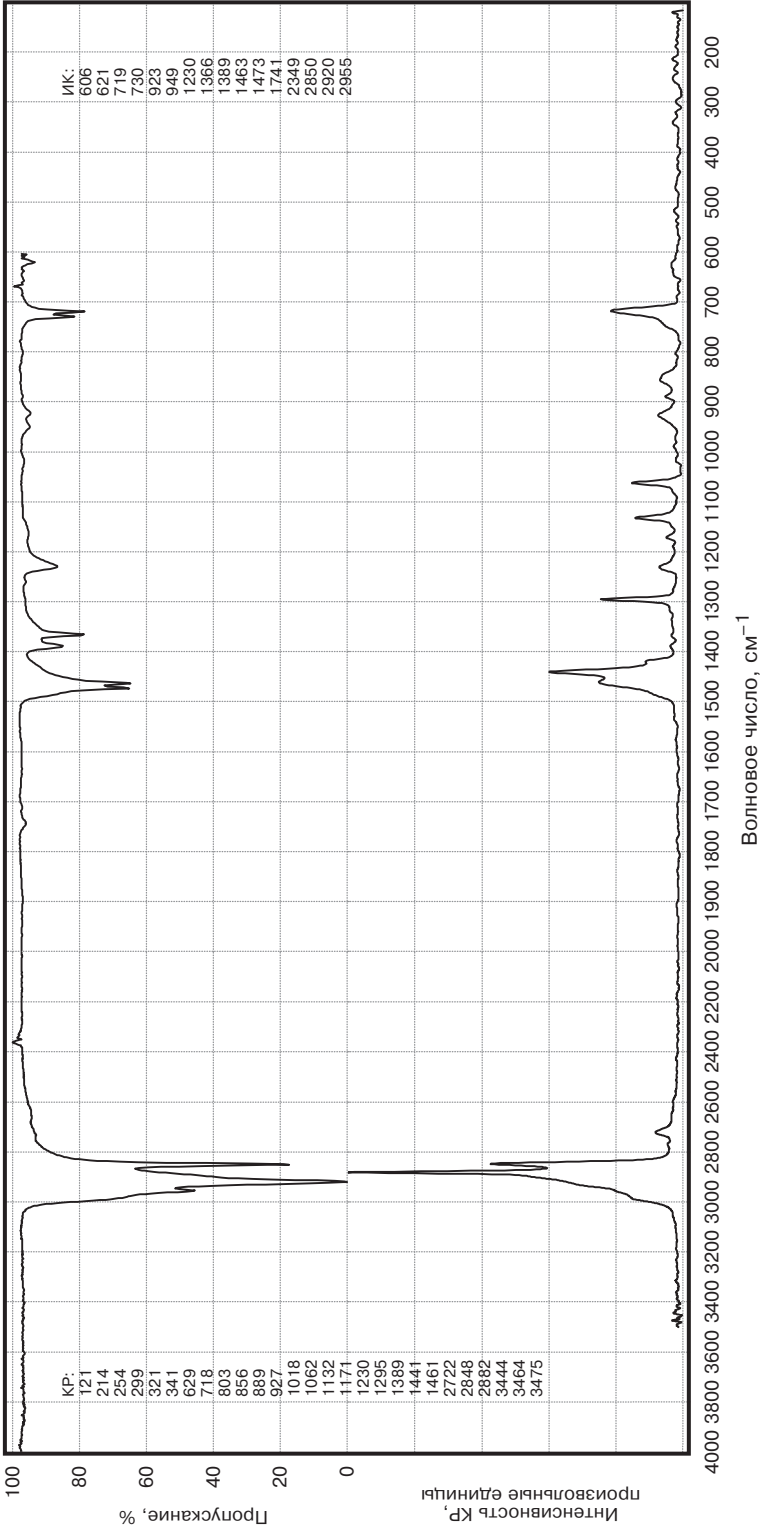


1.1.1

Поли(4-метил-1-пентен)	
Синоним или торговое наименование: Tefp1en P-4-MP-1203	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: бесцветная гранула/пробоподготовка для ИК: приправленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01tmp240
Источник: ОНПО «Пластполимер», г. С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [25068-26-2]
Брутто-формула: C ₆ H ₁₂	Номер ввода: 240
Комментарии: стандартный материал, ТУ 6-05-589-79	



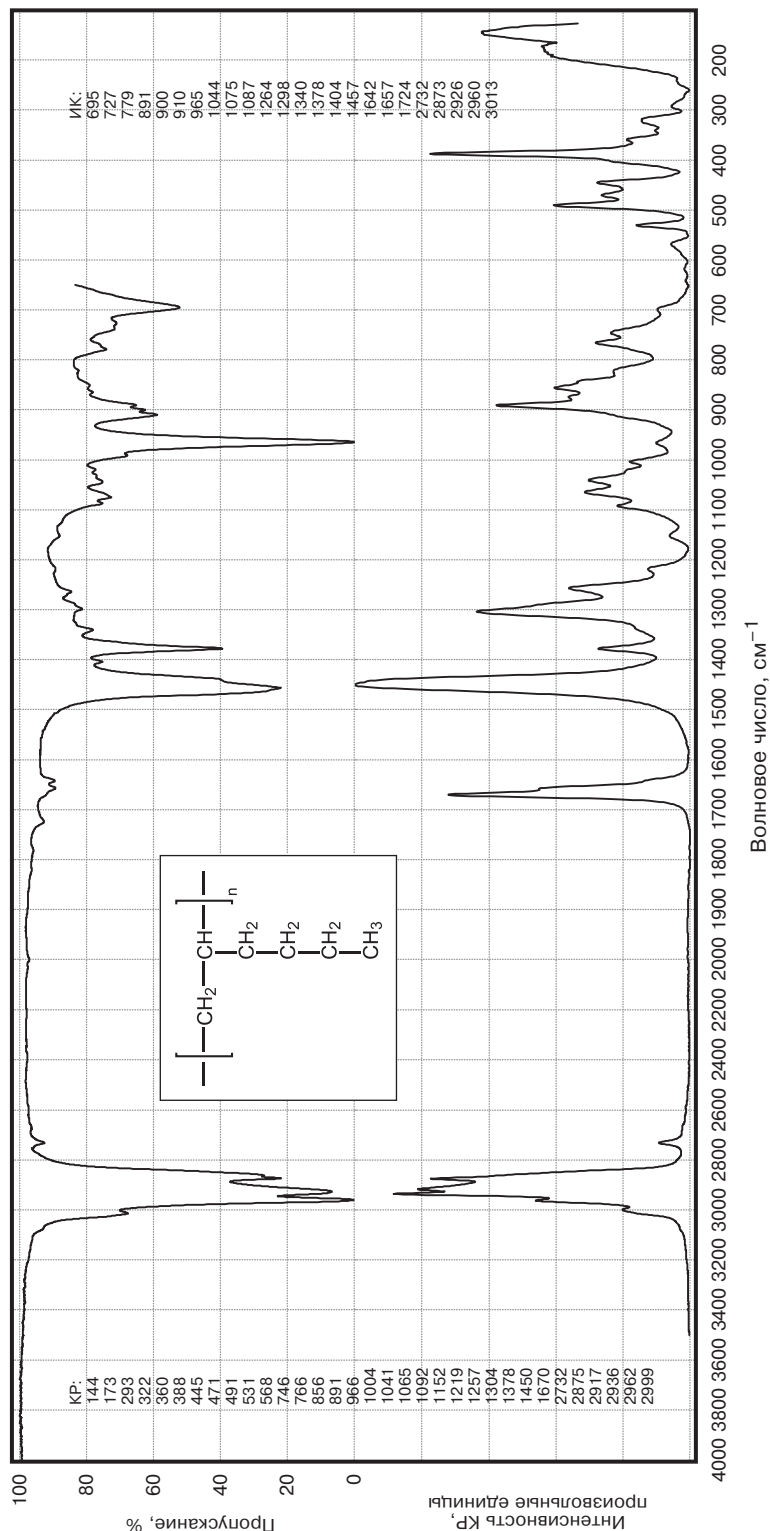
Parafilm M	
Синоним или торговое наименование: Parafilm M	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: белая пленка/пробоподготовка для ИК: придавленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 01prifilm
Источник: American CAN company, Greenwich, Ct.06830	Номер по CAS:
Брутто-формула:	Номер ввода: 055
Комментарии: коммерческий образец, пленка для лабораторного применения	



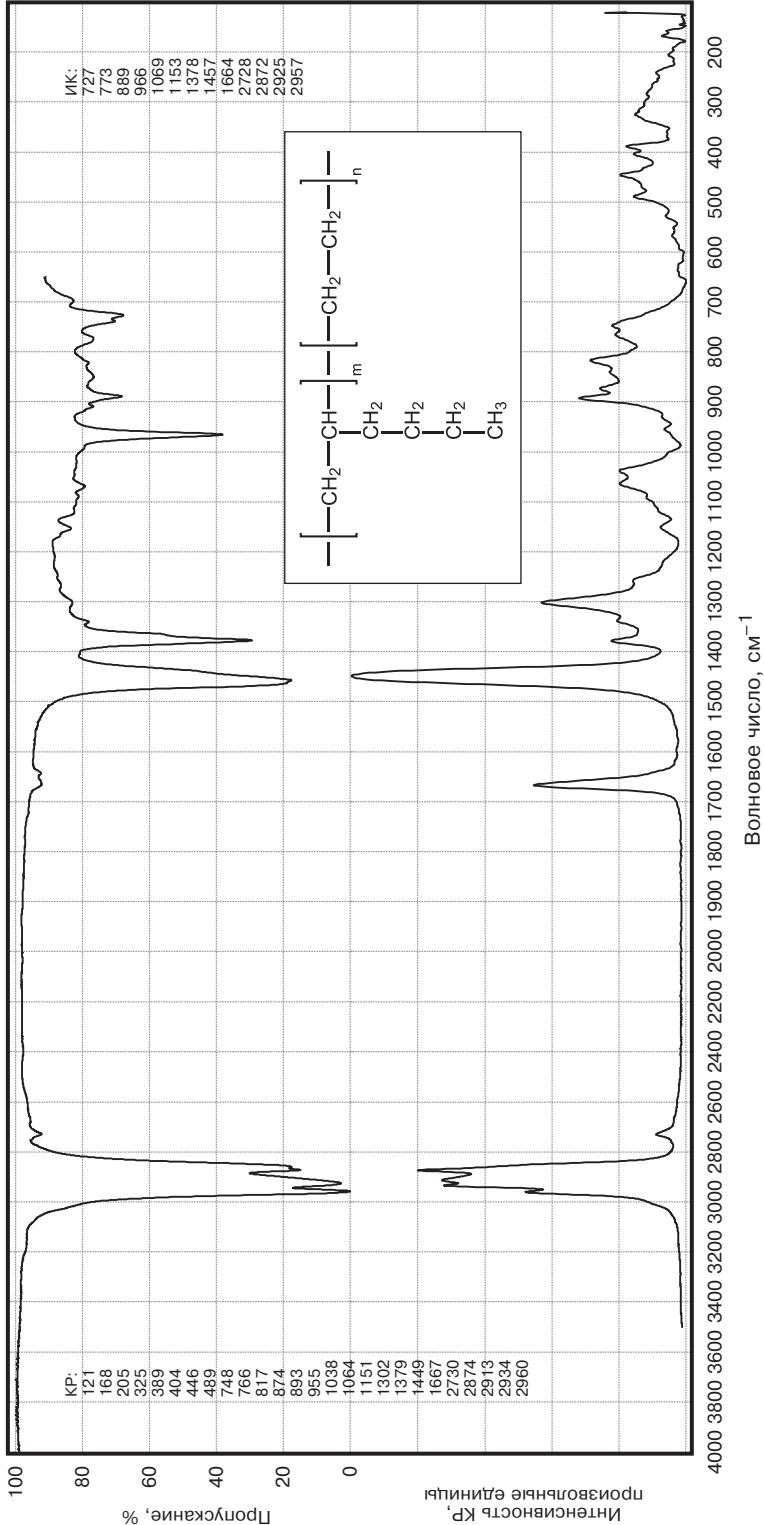
1.1.1

1.1.1

Поли(1-гексен)	
Синоним или торговое наименование: гексеновое масло	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: жидкий вязкий образец/пробоподготовка для ИК: без пробоподготовки методом десятикратного ИК-МНПВО на селениде цинка	Имя файла: 01Polyhexene
Источник: ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва, РФ	Номер по CAS: [25067-06-5]
Брутто-формула: C6H12	Номер ввода:
Комментарии: лабораторный образец, КР: разрешение 8 см ⁻¹ , мощность лазера 0,9 Вт, 1000 сканов	

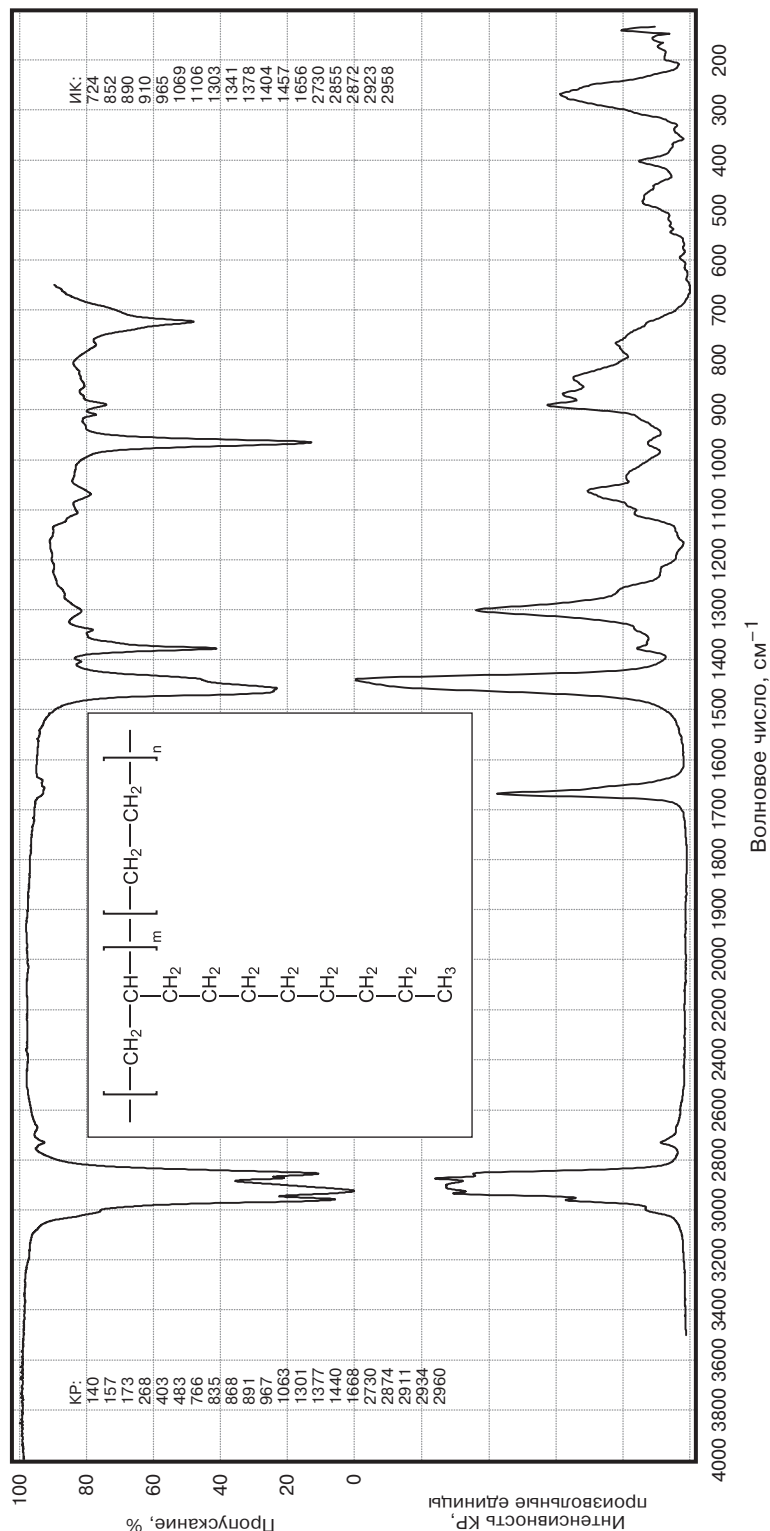


Поли(этилен-гексен-1)	
Синоним или торговое наименование: этилен-гексеновое масло	Указатель класса: 1.1.1
Форма образца: жидкий вязкий образец/пробоподготовка для ИК: без пробоподготовки методом десятикратного ИК-МНПВО на селениде цинка	Имя файла: 01Polyethylene-hexene
Источник: ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва, РФ	Номер по CAS: [25213-02-9]
Брутто-формула: C2H4-C6H12	Номер ввода:
Комментарии: лабораторный образец, КР: разрешение 8 см ⁻¹ , мощность лазера 0,9 Вт, 1000 сканов	

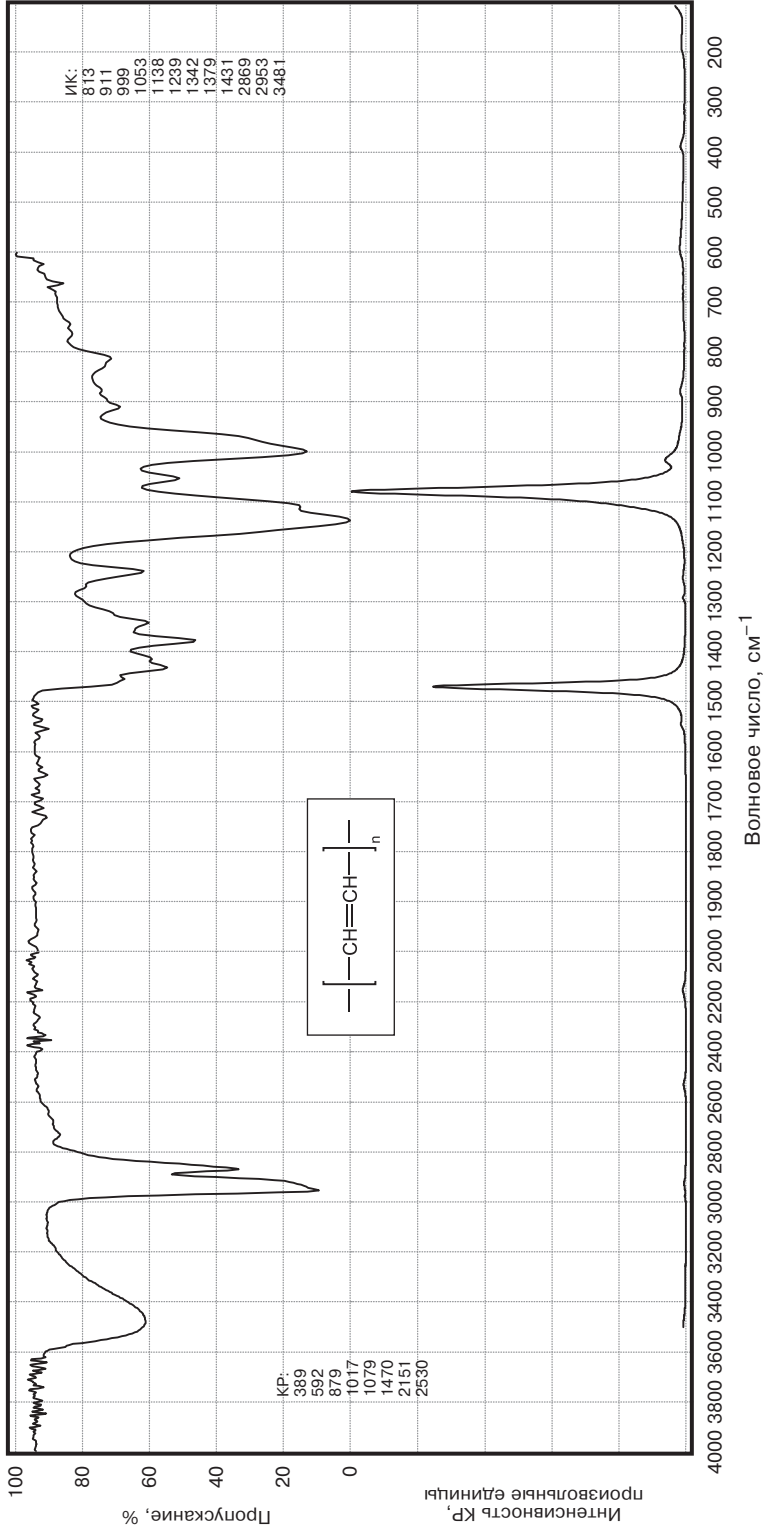


1.1.1

Поли(этилен-децен)	
Синоним или торговое наименование: этилен-деценовое масло	Указатель класса: I.1.1
Форма образца: жидкий вязкий образец/пробоподготовка для ИК: без пробоподготовки методом десятикратного ИК-МНПВО на селениде цинка	Имя файла: 01Polyethylene-decene
Источник: ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва, РФ	Номер по CAS: [74-85-1]
Брутто-формула: C ₂ H ₄ -C ₁₀ H ₂₀	Номер ввода:
Комментарии: лабораторный образец, КР: разрешение 8 см ⁻¹ , мощность лазера 0,9 Вт, 1000 сканов	

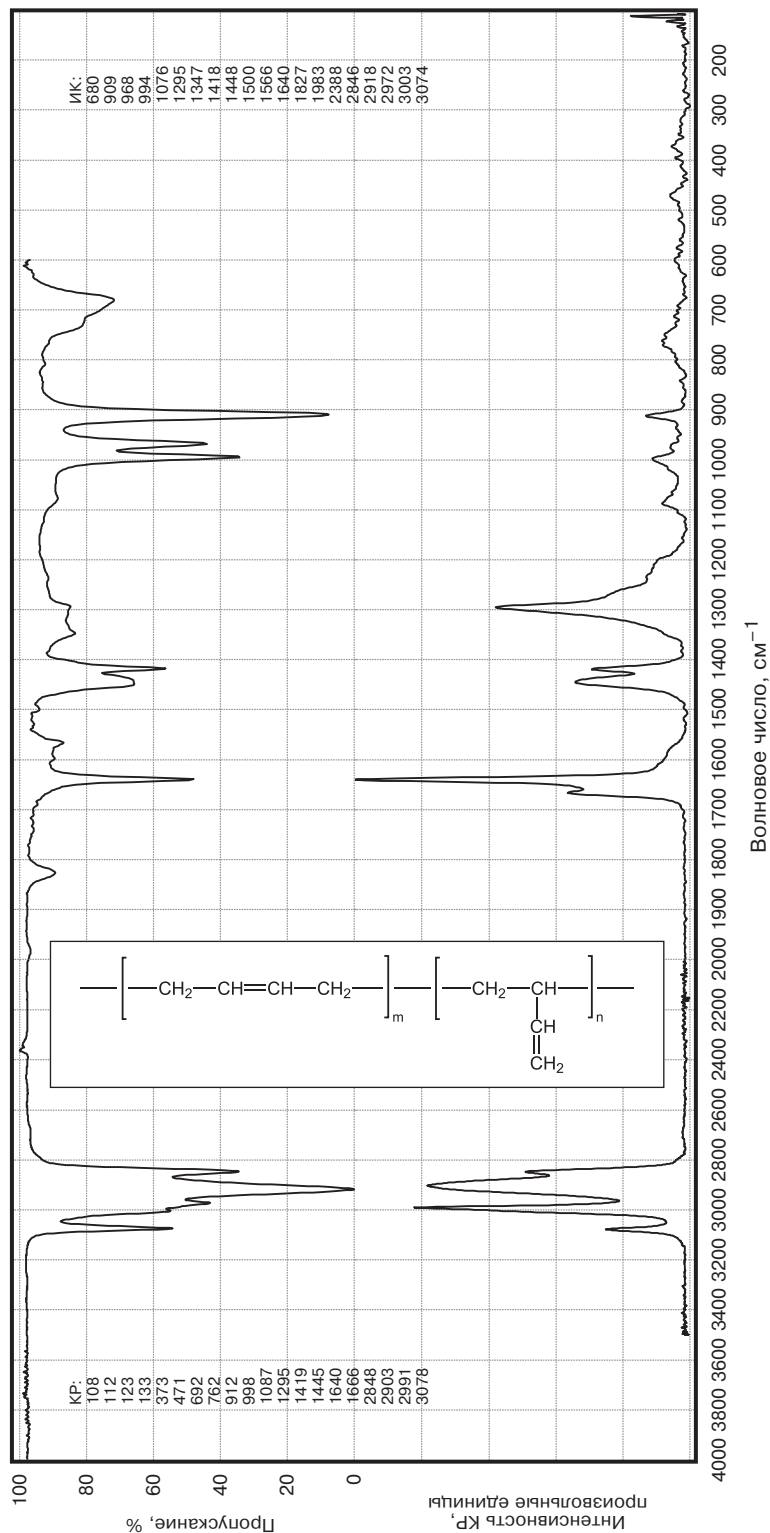


Транс-поли(ацетилен) стабилизированный	
Синоним или торговое наименование: композиция полиацетилена в матрице поливинилбуттирала	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: твердая пленка/пробоподготовка для ИК: славленная на окне алмазной наковальни тонкая пленка	Имя файла: 02MCRTAG
Источник: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН	Номер по CAS: [25067-58-7]
Брутто-формула: C2H2	Номер ввода:
Комментарии: лабораторный образец, невидимость полос КР ПVB-матрицы обусловлена гигантской КР активностью транс-наноПА	

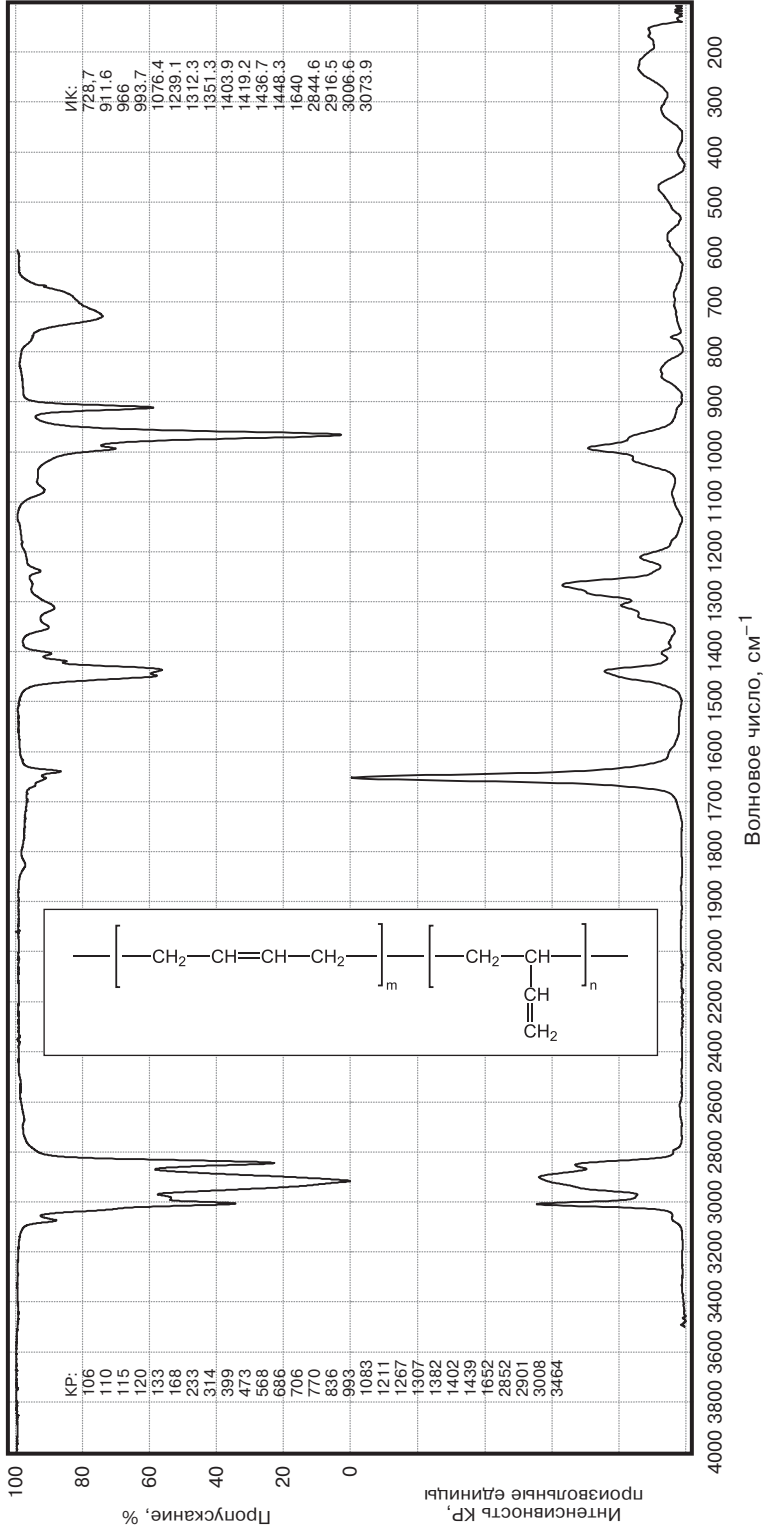


1.1.2

Поли(бутадиен)-Na	
Синоним или торговое наименование: Na-бутадиеновый каучук	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: желтая твердая пластина/пробоподготовка для ИК: пленка, высушенная из толуола	Имя файла: 02nabtdn
Источник: ПО «Реагент», г. Рига	Номер по CAS: [365522-63-1]
Брутто-формула: C ₄ H ₆	Номер ввода: 021
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 2188-51	

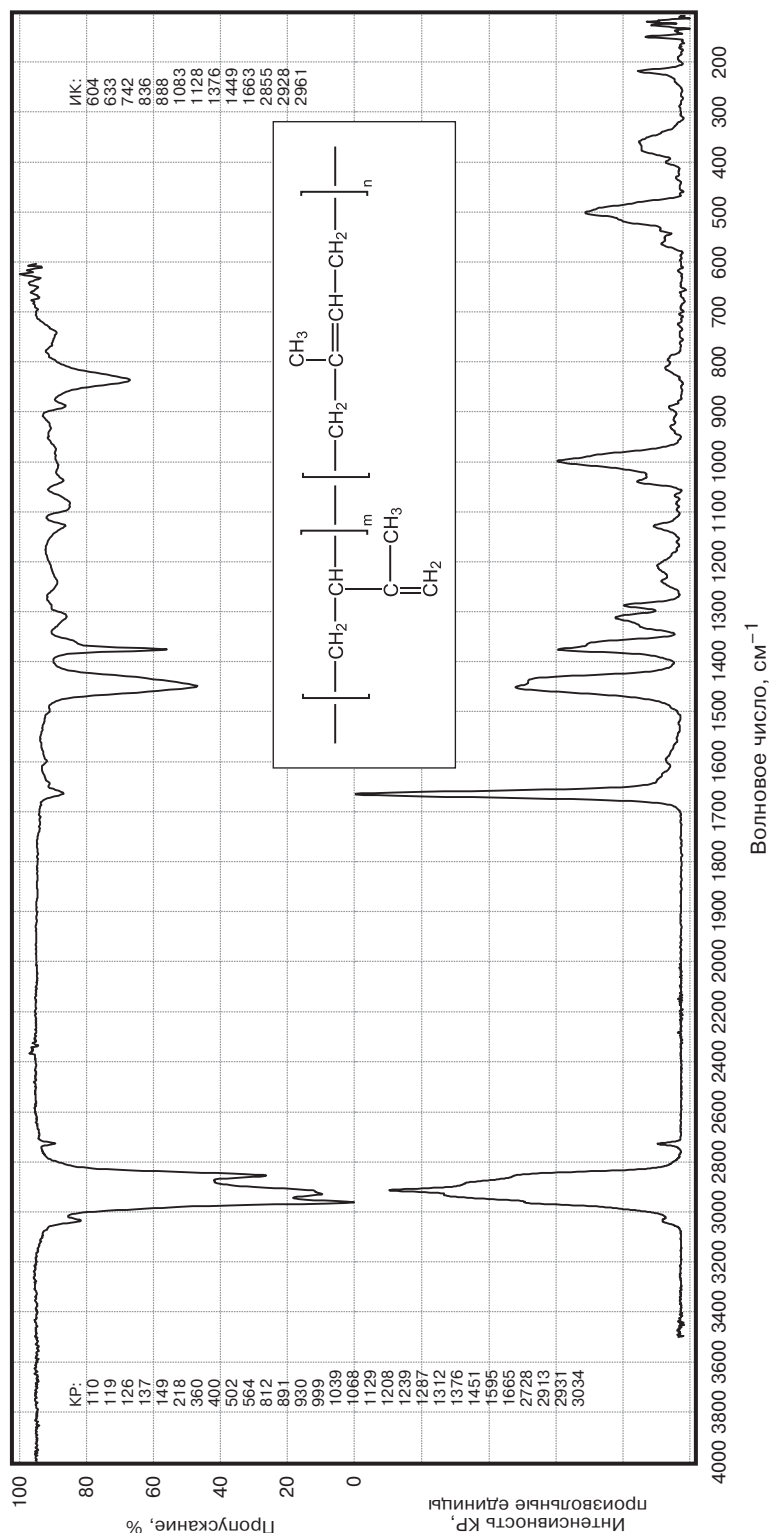


Цис-поли(бутадиен)	
Синоним или торговое наименование: Синтетический каучук СКД	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: желтая твердая пластина/пробоподготовка для ИК: пленка, высушенная из толуола	Имя файла: 02skdrib
Источник: ЦНИИ шинной промышленности, г. Москва, РФ	Номер по CAS: [9003-17-2]
Брутто-формула: C4H6	Номер ввода: 165
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 14924-75, разработка: ВНИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, С.-Петербург, РФ	

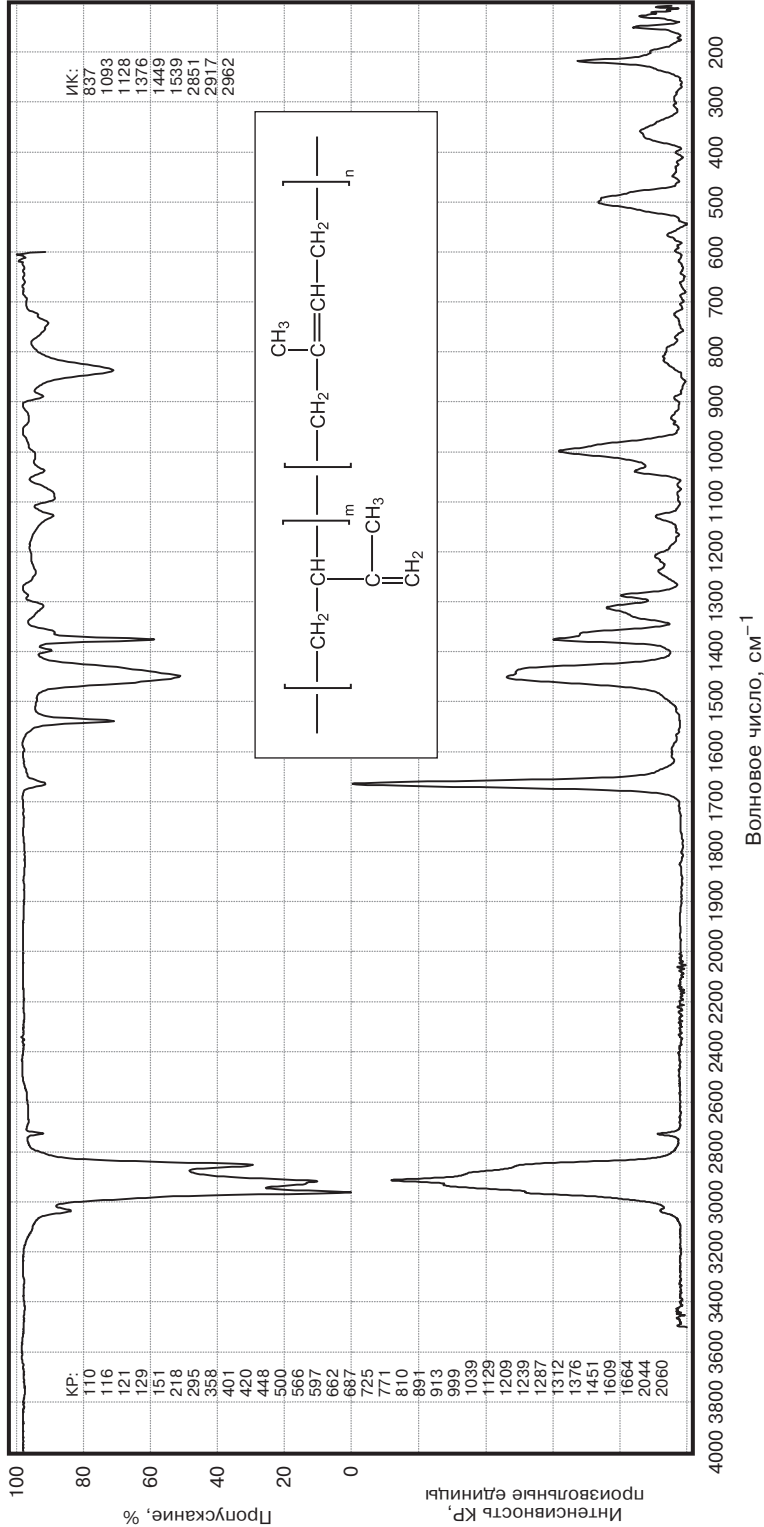


1.1.2

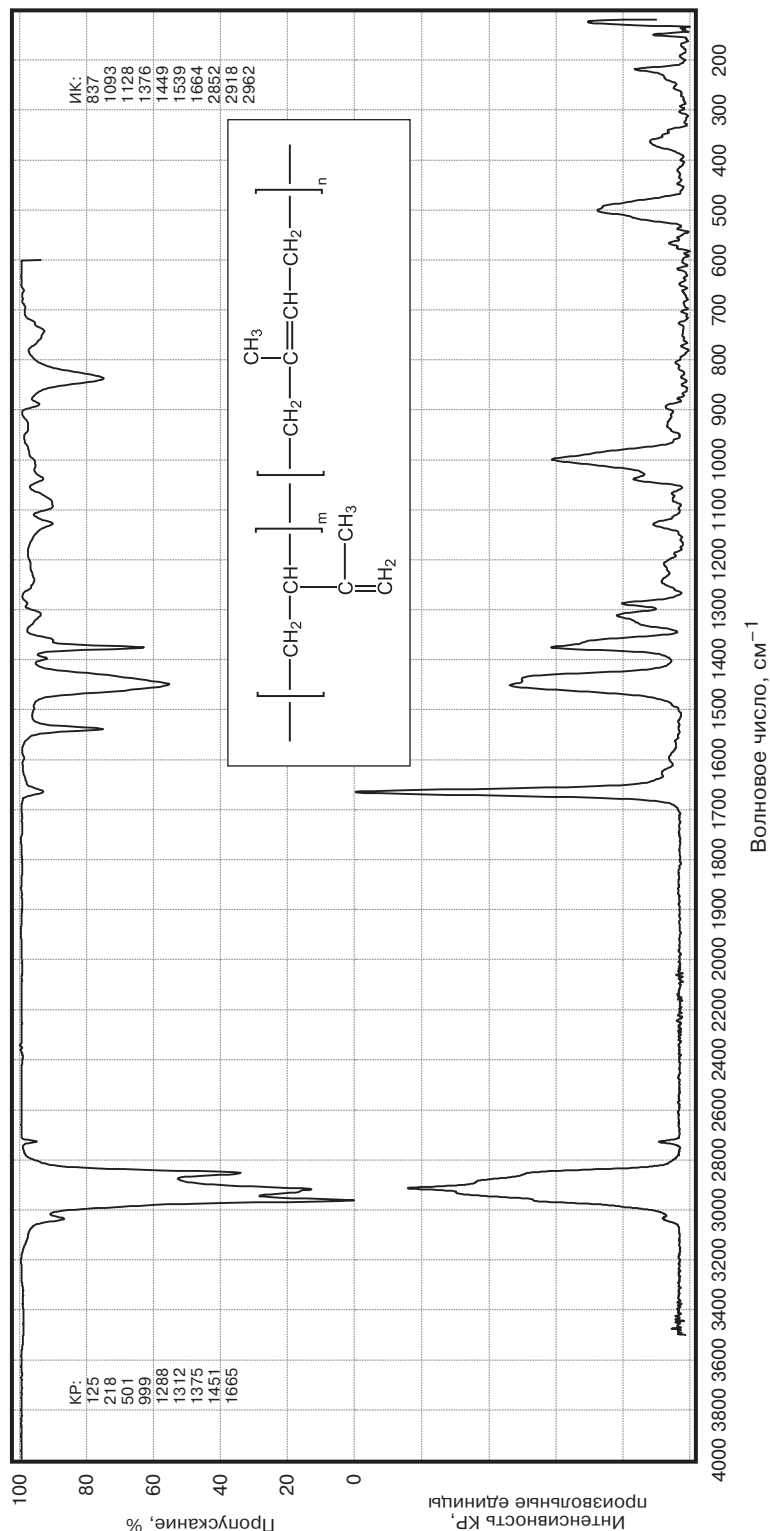
Поли(изопрен)	
Синоним или торговое наименование: изопреновый каучук	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: коричневая твердая пластина/пробоподготовка для ИК: пленка, высушенная из хлороформа	Имя файла: 02ski3rb
Источник: ПО «Реагент», г. Рига	Номер по CAS: [9003-31-0]
Брутто-формула: C ₅ H ₈	Номер ввода: 017
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 14925-79	



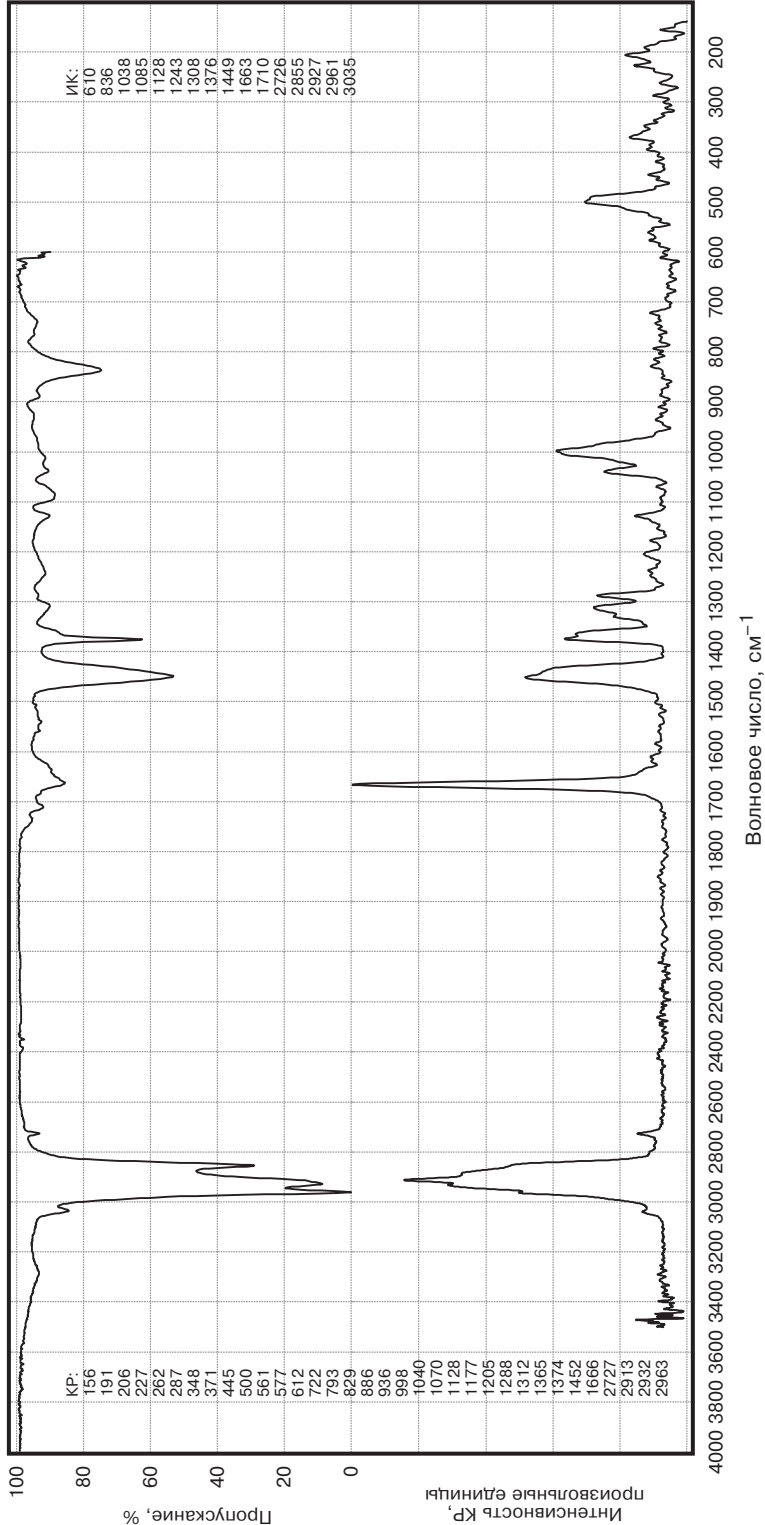
Поли(изопрен)	
Синоним или торговое наименование: сырой каучук СКИ-3	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: коричневая твердая пластина/пробоподготовка для ИК: пленка, высушенная из хлороформа	Имя файла: 02ski3ip
Источник: ЦНИИ шинной промышленности, г. Москва, РФ	Номер по CAS: [9003-31-0]
Брутто-формула: C ₅ H ₈	Номер ввода: 016
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 14925-79, сырая смесь перед вулканизацией	



Поли(изопрен) вулканизированный	
Синоним или торговое наименование: каучук СКИ-3	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: коричневая твердая пластина/пробоподготовка для ИК: вальцованная пленка	Имя файла: 02ski3s6
Источник: ЦНИИ шинной промышленности, г. Москва, РФ	Номер по CAS: [9003-31-0]
Брутто-формула: C ₅ H ₈	Номер ввода: 010
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 14925-79, компоненты: стеариновая кислота - 1,2 ч., ZnO - 2,4 ч., сульфенамид - 0,66 ч., сера - 0,6 ч., СКИЗ - 200 ч.	

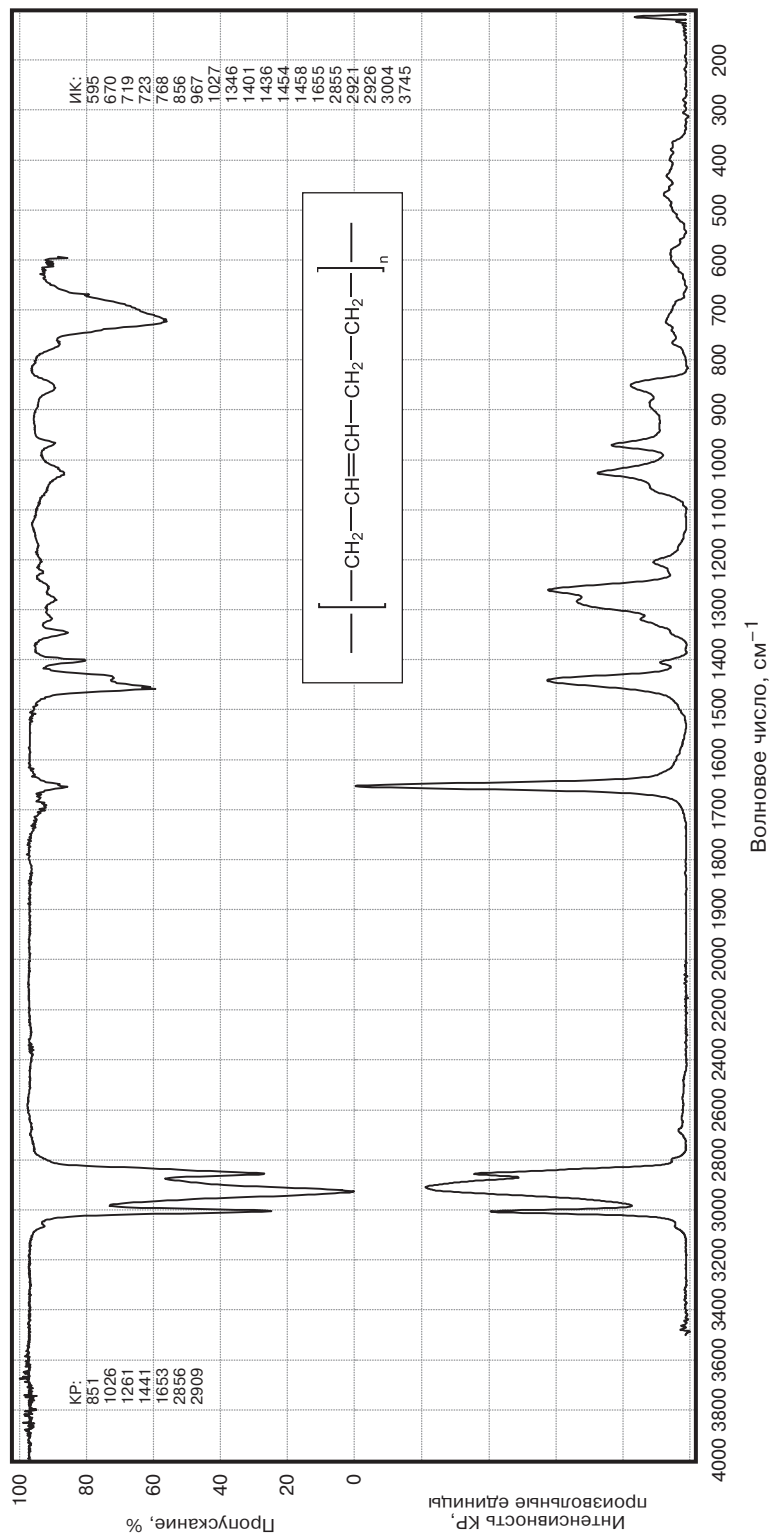


Натуральный каучук	
Синоним или торговое наименование: натуральный каучук	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: коричневая твердая пластина/пробоподготовка для ИК: пленка, высушенная из хлороформа	Имя файла: 02natrub
Источник: ПО «Реагент», г. Рига	Номер по CAS:
Брутто-формула:	Номер ввода: 018
Комментарии: стандартный материал, ГОСТ 3885-59	

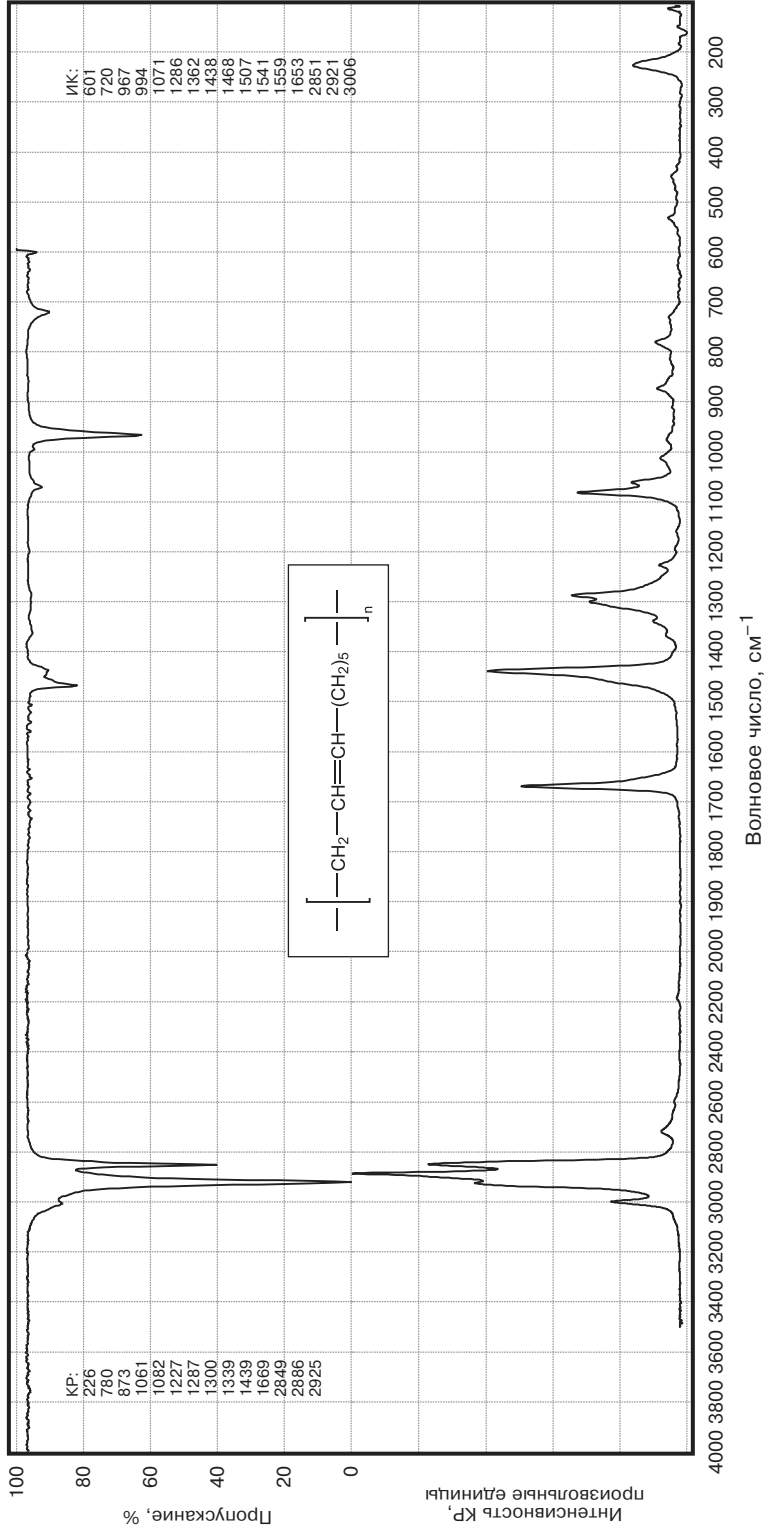


1.1.2

Цис-поли(пентенамер)	
Синоним или торговое наименование: цис-полипентенамер	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: бесцветная твердая масса/пробоподготовка для ИК: прижатая на алмазном окне пленка	Имя файла: 02сра306
Источник: ВНИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [25103-85-9]
Брутто-формула: C ₅ H ₈	Номер ввода: 306
Комментарии: стандартный материал	

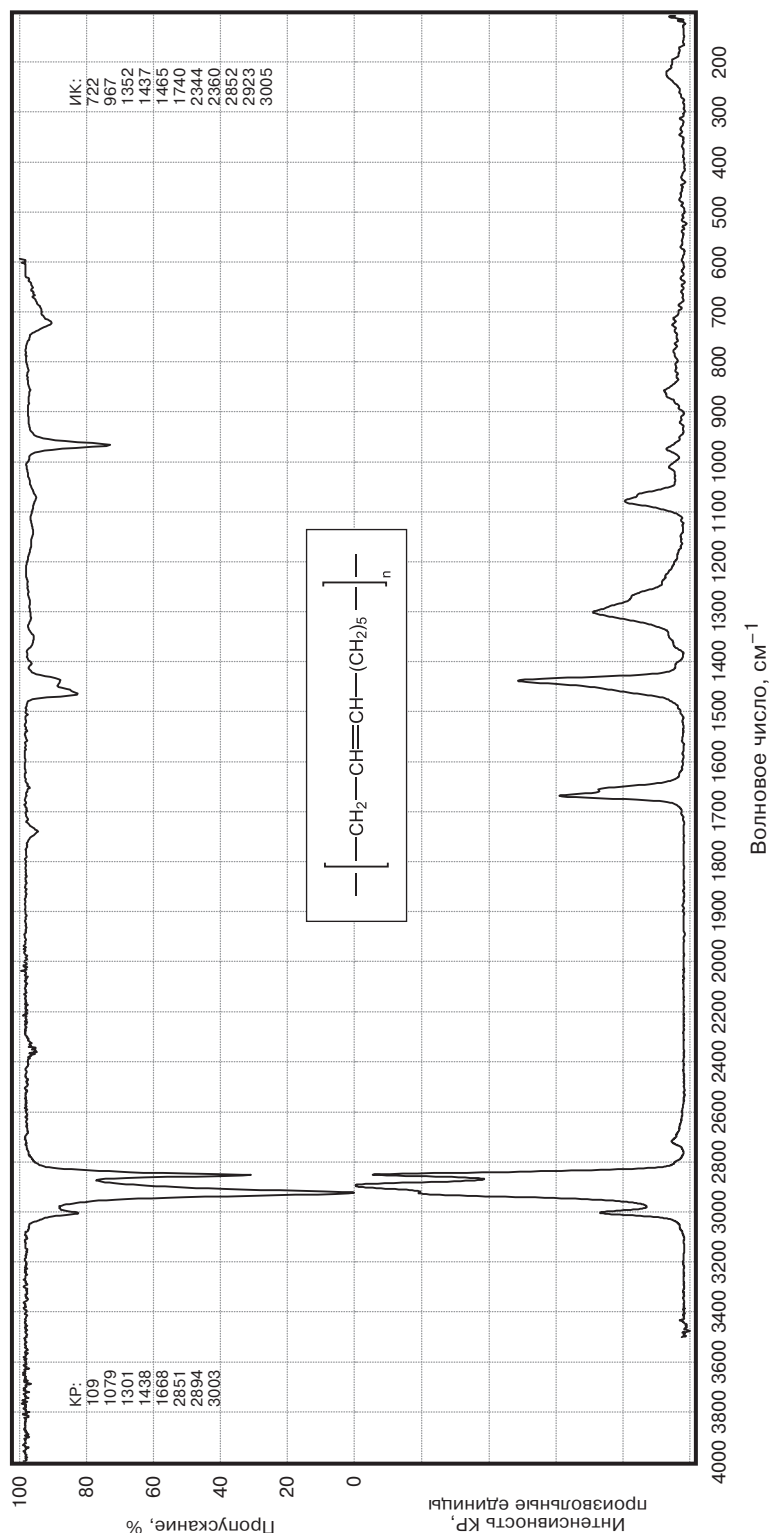


Транс-поли(октенамер)	
Синоним или торговое наименование: транс-полиоктенамер	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: бесцветная гранула/пробоподготовка для ИК: прижатая на алмазном окне пленка	Имя файла: 02тра304
Источник: Nuls, Germany	Номер по CAS: [25103-85-9]
Брутто-формула: C8H14	Номер ввода: 304
Комментарии: стандартный материал	

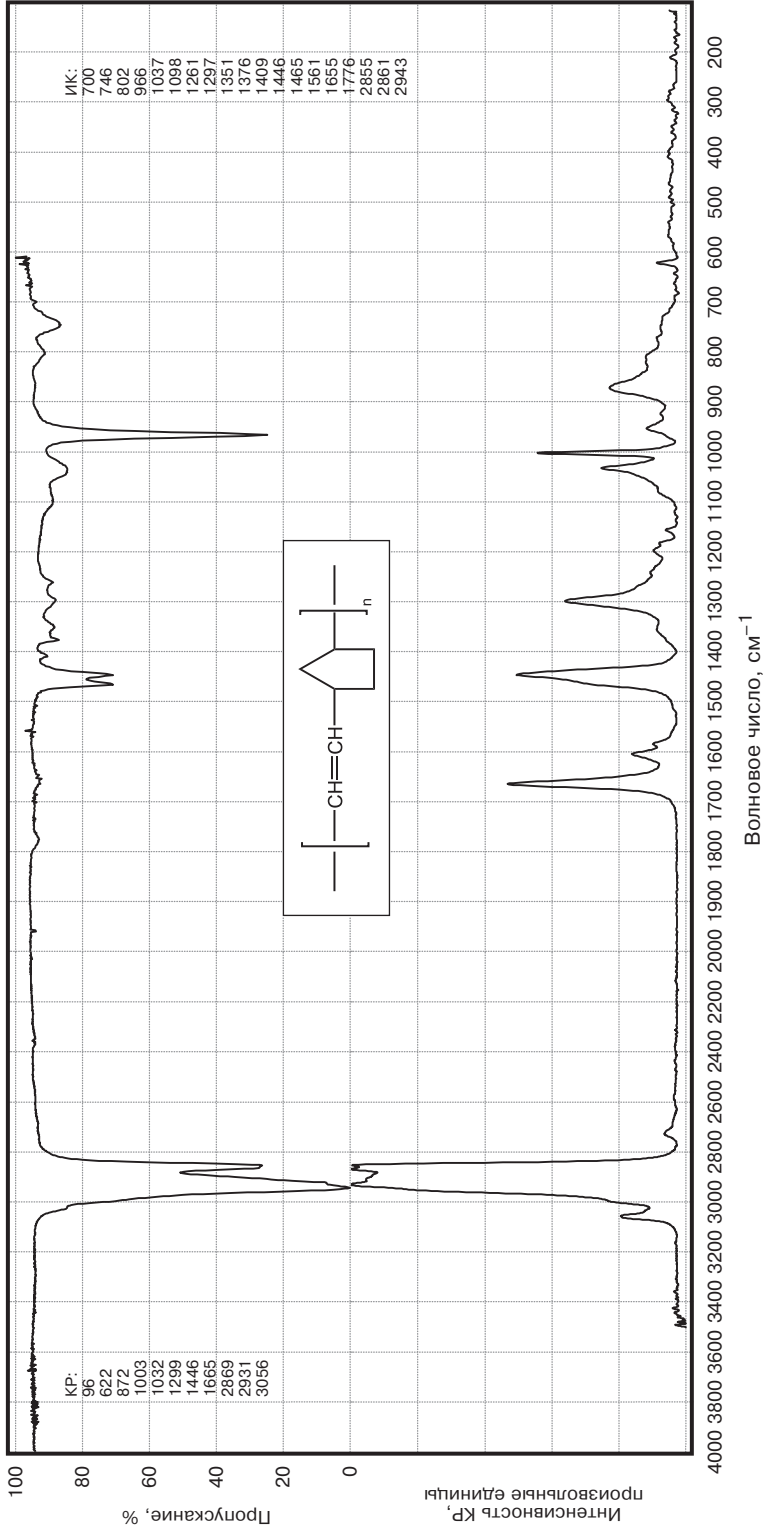


1.1.2

Транс-поли(октенамер)	
Синоним или торговое наименование: транс-полиоктенамер	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: бесцветная гранула/пробоподготовка для ИК: приправленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 02тра308
Источник: Huls, Germany	Номер по CAS: [25103-85-9]
Брутто-формула: C ₈ H ₁₄	Номер ввода: 308
Комментарии: стандартный материал	

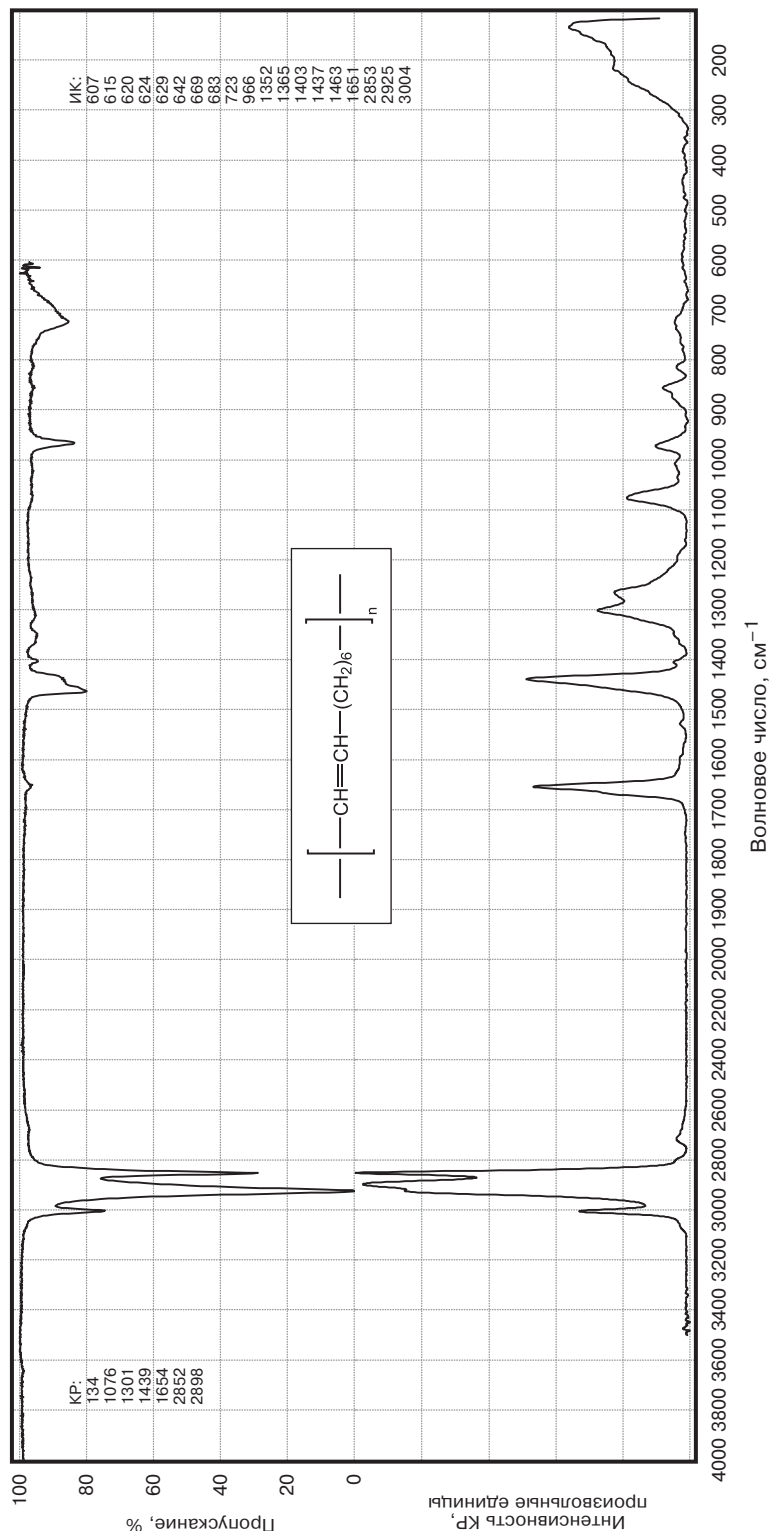


Поли(норборнен)	
Синоним или торговое наименование: полинорборнен	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: бесцветная твердая масса/пробоподготовка для ИК: отлитая пленка	Имя файла: 02lrb309
Источник: ВНИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [25038-76-0]
Брутто-формула: C7H10	Номер ввода: 309
Комментарии: стандартный материал	



1.1.2

Поли(циклооктенамер)	
Синоним или торговое наименование: полициклооктенамер	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: бесцветная твердая масса/пробоподготовка для ИК: приравленная на алмазном окне пленка	Имя файла: 02coa307
Источник: ВНИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [25267-51-0]
Брутто-формула: C ₈ H ₁₄	Номер ввода: 307
Комментарии: стандартный материал	



Поли(циклооктенамер)	
Синоним или торговое наименование: полициклооктенамер	Указатель класса: 1.1.2
Форма образца: бесцветная твердая масса/пробоподготовка для ИК: отлитая пленка	Имя файла: 02cot312
Источник: ВНИИ синтетического каучука им. С.В. Лебедева, С.-Петербург, РФ	Номер по CAS: [25267-51-0]
Брутто-формула: C8H14	Номер ввода: 312
Комментарии: стандартный образец	

