

П. П. ШОРЫГИН

О ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 24 III 1951)

Степень деполяризации является важной характеристикой линий в спектрах комбинационного рассеяния света, без знания которой дать полную интерпретацию спектра (отнесение линий к определенным формам колебаний) в большинстве случаев невозможно. Степень деполяризации ρ линий (полос) может иметь значение также и для суждения о структурных особенностях молекул.

Интересным, но мало изученным является вопрос о деполяризации полос в спектрах молекул с сопряженными кратными (двойными или тройными) связями. Представления о тензорной аддитивности свойств поляризуемости химических связей многоатомных молекул, успешно применявшиеся для расчета величины ρ у простых молекул (¹), нельзя применить для соединений с сопряженными связями. В спектрах комбинационного рассеяния молекул с сопряженными кратными связями обычно наблюдаются аномалии — понижение частот валентных колебаний кратных связей и увеличение интенсивности линий, связанное с наличием системы уровней электронного возбуждения, отличной от системы уровней молекул без сопряжения.

У молекул с удлиненной системой сопряженных связей возможны электронные переходы, связанные с возбуждением валентных электронов и смещением их вдоль системы связей. При большой эффективности таких электронных уровней для интенсивности линии комбинационного рассеяния компоненты поляризуемости α_σ и производной поляризуемости по соответствующей нормальной ядерной координате $d\alpha_\sigma/dQ_n$ могут быть особенно велики для направления вдоль системы сопряженных связей и степень деполяризации ρ полосы комбинационного рассеяния соответственно изменена. В то время как обычно полосы валентных колебаний двойных связей более или менее сильно поляризованы (ρ около 0,2—0,4), при наличии удлиненной системы сопряжения с другими кратными связями можно ожидать увеличения ρ и приближения к пределу 0,5, что соответствует большой анизотропии тензора рассеяния — большому значению одной компоненты $d\alpha_\sigma/dQ_n$ при малых положительных значениях двух других декартовых компонент $d\alpha_\sigma/dQ_n$ (σ — индекс x , y или z). У молекул, у которых карбонильная группа C=O сопряжена одновременно с двумя системами кратных связей, расположенными под углом, можно ожидать, напротив, снижения степени деполяризации полосы C=O и некоторого приближения ее к пределу $2/9$, который соответствует равным большим значениям двух компонент (в плоскости \angle C=O) и малому значению третьей компоненты $d\alpha_\sigma/dQ_n$.

Сравнение степени деполяризации полос нитрильной группы ацетонитрила и бензонитрила (у которого группа — C≡N сопряжена с бен-

зольным кольцом) действительно показало, что она существенно выше у бензонитрила (2).

Сравнение полос $C=O$ у кетонов более сложно. У ацетона участие в колебании связей $C-C$ влияет в сторону повышения ρ ; у ацетофенона, в отличие от бензонитрила, двойная связь расположена не на оси симметрии бензольного кольца, а под углом к ней. Однако у более удлиненных молекул можно ожидать увеличения ρ полосы $C=O$.

У алифатических нитросоединений и у нитробензола ρ полос симметричного колебания нитрогруппы приблизительно одинаково (около 0,3); у более удлиненных систем взаимодействующих связей эта величина явно повышена — у *n*-нитроанизола 0,45 (3), а у *n*-нитроанилина 0,50 (4). Полоса антисимметричного колебания нитрогруппы и у нитрометана и у нитробензола деполаризована; здесь, повидимому, можно считать $d\alpha_x/dQ = -d\alpha_y/dQ$ и $d\alpha_z/dQ = 0$ (рисунки в статье (3), однако, не совсем правильно отображали эти соотношения).

В настоящей работе для измерения ρ была применена ускоренная методика, описанная ниже. В обычных установках для измерения ρ интенсивность линий комбинационного рассеяния особенно мала (экспозиции при фотографировании спектра достигают 10—100 час.). Это обусловлено прежде всего: 1) невозможностью применения более чем двух осветительных ламп, а также рефлекторов; 2) выделением перпендикулярно падающих лучей с помощью направляющих решеток; 3) увеличенным промежутком между лампой и сосудом для вещества (для размещения направляющих решеток). Применение эллиптических зеркал увеличивает освещенность сосуда раза в два, но зато очень сильно искажает результаты измерения и, кроме того, затрудняет стандартизацию условий освещения (небольшое смещение, запыление поверхности и т. п. могут сильно изменить результаты). Отказ от применения направляющих решеток увеличивает освещенность раз в десять, но очень мало изменяет результаты измерения ρ .

Рассмотрим влияние отношения ширины просветов направляющей решетки к их длине (q) на результаты измерения ρ в условиях, когда сосуд для вещества имеет плоско-параллельные стенки, а продольные оси осветительной лампы и сосуда параллельны.

Обозначим через φ угол между продольной осью сосуда и направлением падающего на сосуд луча, через ψ — такой же угол внутри сосуда (после преломления падающего луча при прохождении через стенку сосуда). При этом $\cos \varphi = n \cos \psi$, где n — показатель преломления вещества в сосуде. Можно считать, что углы падения φ лежат в интервале от $\varphi_1 = 90^\circ$ до минимального значения φ_2 , определяемого параметром решетки q (при этом $q = \text{ctg } \varphi_2$).

Согласно Плачеку, степень деполаризации $\rho(\psi)$ и интенсивность $I(\psi)$ лучей смещенного рассеяния, рассеянных веществом под углом ψ , при естественном падающем излучении (при обозначении $\rho(90^\circ) = \rho$):

$$\rho(\psi) = 1 - (1 - \rho) \sin^2 \psi, \quad I(\psi) = \text{const} \cdot \left(1 + \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \cos^2 \psi \right). \quad (1)$$

Учитывая соотношения (1), для наблюдаемой с помощью описанной аппаратуры величины степени деполаризации можно написать:

$$\rho_{\text{наб.}} = \frac{\int_{\varphi_2}^{\varphi_1} x(\varphi) \left[1 - (1 - \rho) \left(1 - \frac{\cos^2 \varphi}{n^2} \right) \right] d\varphi}{\int_{\varphi_2}^{\varphi_1} x(\varphi) d\varphi}$$

где $x(\varphi) = (\text{ctg } \varphi_2 - \text{ctg } \varphi) \sin \varphi \left(1 + \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \frac{\cos^2 \varphi}{n^2} \right)$.

Отсюда легко показать, что при значениях φ_2 от 45° до 90° и n^2 от 1 до 3 с достаточной точностью

$$\rho_{набл} = \rho + \frac{(1 - \sin \varphi_2)(1 - \rho)}{3n^2}, \quad (2)$$

где ρ — степень деполаризации лучей, рассеянных под углом 90° .

Если $q = 0,1$ ($\varphi_2 = 9^\circ$, обычная решетка), то для сильно поляризованных линий при $\rho = 0,10$ мы получим по формуле (2) $\rho_{набл} = 0,101$. Если $q = 0,9$ (случай отсутствия решетки), то вместо $\rho = 0,10$ получим $\rho_{набл} = 0,14$. Для слабо поляризованных линий расхождения гораздо меньше. Вместо $\rho = 0,80$ при $q = 0,9$ получаем $\rho_{набл} = 0,806$.

Таким образом, при отсутствии направляющей решетки и естественном диафрагмировании пучка падающих лучей оправами светофильтров и сосуда (когда q близко к единице) отличие $\rho_{набл}$ от ρ составляет небольшую величину (при обычных значениях ρ от 0,3 до 0,9 — меньшую, чем возможные ошибки опыта). Результаты измерений ρ без решеток могут быть при необходимости исправлены на основании установленной на опыте таблицы коррекций или по формуле (2).

Так как интенсивность линий в установке без решеток повышена раз в десять, то, помимо сокращения экспозиций, можно повысить точность и полноту измерений (применением эффективных светофильтров, спектрографа с большой дисперсией и с узкой щелью и т. д.).

Для измерения ρ мы применяли двухламповую осветительную установку без зеркал и без направляющих решеток. Сосуд для вещества, расположенный между двумя лампами, имел форму трубки квадратного сечения с плоско-параллельными стенками. Ось сосуда лежала на продолжении оси коллиматора спектрографа. Оси обеих ламп и сосуда были параллельны, горизонтальны и лежали в одной плоскости, наклоненной под углом 45° . Перед щелью спектрографа располагалась призма двойного лучепреломления Осипова; плоскости поляризации каждой компоненты образовывали угол в 45° с вертикалью, благодаря чему отпадала надобность в последующей деполаризации (призма Осипова применялась с успехом Я. Бобовичем и М. Волькенштейном⁽⁴⁾).

Опыт измерения ρ полосы нитрогруппы нитробензола (1346 см^{-1}) с применением решеток дал результаты $0,30 \pm 0,03$, а без решеток, но с коррекцией, $0,27 \pm 0,03$, т. е. практически одинаковые величины.

У нитропропана для полосы нитрогруппы найдено $\rho = 0,30$, а у нитромезитилена — приблизительно 0,34. Точность измерения в последнем случае была недостаточна вследствие наличия сильного фона; все же, повидимому, можно сказать, что величина ρ здесь не ниже, чем у нитробензола (мы ожидали, что она окажется ниже, имея в виду меньшее значение компоненты $d\alpha/dQ$ вдоль направления связи C—N).

Предполагая, что при сопряжении группы C=O с двумя системами кратных связей (с образованием двух систем сопряжения, расположенных под углом около $100-120^\circ$) деполаризация полосы C=O должна быть ниже, чем при сопряжении с одной системой (см. выше), мы исследовали ацетофенон $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ и бензофенон (I).

Результаты измерений ρ (по данным шестикратных повторных измерений) сопоставлены в табл. 1, где ν — частоты линий в см^{-1} , I — коэффициенты интенсивности в единицах, в которых интенсивность линии 313 CCl_4 составляет 100 единиц/моль. Цифры со звездочкой заимствованы из литературы, коэффициенты интенсивности полос — по данным⁽⁵⁾. Бензофенон был исследован в растворах.

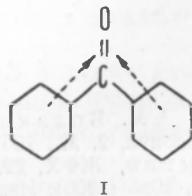


Таблица 1

	Полоса C=O			Полосы бензольного кольца				
	ν	I	ρ	$\sim 1600 \text{ см}^{-1}$			$\sim 1000 \text{ см}^{-1}$	
				ν	I	ρ	I	ρ
Ацетон	1710	9	0,40	—	—	—	—	—
Толуол	—	—	—	1604	23	0,85*	80	0,07*
Ацетофенон	1683	160	0,37	1599	180	0,65	120	0,07
Бензофенон	1662	300	0,27	1600	500	0,55	—	—
Коричный альдегид	1674	1500	0,46	1597	2000	0,55	390	0,23

Таким образом, ρ полосы C=O у бензофенона, действительно, ниже, чем у ацетофенона. Если бы два бензольных кольца у бензофенона были неравноценны (например, одно кольцо лежало бы в плоскости >C=O , а другое повернуто на значительный угол), то уменьшение ρ не должно было бы иметь место. Вероятно, плоскости обоих колец составляют одинаковые небольшие углы с плоскостью >C=O (совпадение плоскостей невозможно вследствие отталкивания атомов водорода). В качестве примера молекулы с удлиненной системой связей был исследован коричный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—HC=O}$. Здесь были получены значительно большие, чем обычно, значения ρ полос C=O и C=C ($0,46 \pm 0,04$ у обеих полос). Действительно, у полосы C=C олефинов ρ около 0,2—0,3, у полосы C=O кетонов и альдегидов при отсутствии сопряжения ρ около 0,3—0,4, а у ацетофенона $\rho=0,37$.

Частота в области 1600 см^{-1} , имеющаяся у всех монопроизводных бензола, очень мало зависит от массы и конфигурации заместителей и ее можно считать частотой бензольного кольца. Соответствующее колебание сходно с антисимметричным колебанием кольца у самого бензола (но не является вырожденным). У моноалкилбензолов для линии $1600 \rho \approx 6/7$ и, очевидно, $\partial\alpha_x/\partial Q_n = -\partial\alpha_y/\partial Q_n$. При наличии сопряжения с бензольным кольцом величина ρ полосы 1600 снижена, а у полосы симметричного колебания бензольного кольца ($\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) повышена. Вероятно, при этом имеет значение нарушение симметрии электронного облака бензольного кольца.

Таким образом, у коричневого альдегида можно отметить, с одной стороны, пониженное значение ρ полосы ~ 1600 , с другой стороны, повышенное значение ρ полосы ~ 1000 и полос C=C и C=O, т. е. сближение этих величин и большее или меньшее приближение их к уровню 0,5. Это указывает на сильное преобладание одной из трех компонент $\partial\alpha_\sigma/\partial Q$ (вероятно, соответствующей направлению вдоль молекулы) у всех упомянутых полос.

Полученные данные показывают, что степень деполаризации полосы более или менее локального колебания карбонильной группы зависит от геометрической конфигурации всей системы сопряженных кратных связей.

Поступило
12 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Волькенштейн, М. Ельяшевич и Б. Степанов, Колебания молекул, 2, М., 1949, стр. 132. ² П. Шорыгин, ЖФХ, 21, 1125 (1947). ³ П. Шорыгин, ЖФХ, 22, 1409 (1948). ⁴ Я. Бобович и М. Волькенштейн, ДАН, 71, 1045 (1950); Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 576 (1948). ⁵ А. Халилов и П. Шорыгин, ДАН, 78, № 1 (1951).