

П. П. ШОРЫГИН

## РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 7 X 1952)

Обычные условия спектроскопии комбинационного рассеяния соответствуют значительному удалению частот возбуждающего света  $\nu$  от частот электронных переходов  $\nu_e$  вещества. При значительном сближении  $\nu$  и  $\nu_e$  трудности получения спектров рассеяния возрастают вследствие почти полного поглощения света, появления флуоресценции (которая может иметь в тысячи раз большую интенсивность, чем комбинационное рассеяние, и маскировать последнее) и фотохимического разложения, заметного в условиях очень интенсивного освещения, требующегося для возбуждения спектра рассеяния. Получение спектров даже слабо окрашенных веществ считалось затруднительным, и они были, действительно, получены лишь в немногих случаях, при возбуждении в длинноволновой части спектра.

Общепринятая теория комбинационного рассеяния Плачека была разработана для условий очень большого удаления частот  $\nu$  от частот  $\nu_e$ . Согласно теории Плачека интенсивность линий комбинационного рассеяния  $I$  в этих условиях приблизительно пропорциональна  $\nu^4$  (и зависит также от величины производной полярности молекулы по нормальной ядерной координате  $\alpha'$ ).

Опыт показал, что интенсивность линий сопряженных кратных связей (например, связей  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv N$ ) у молекул органических соединений возрастает при увеличении  $\nu$  быстрее, чем это следует из соотношения  $I \sim \nu^4$  (1). В то же время установлено (2), что в пределах видимой области спектра нет больших различий в зависимостях интенсивности линий определенных кратных связей от частоты  $\nu$  при наличии и при отсутствии сопряжения этих связей с другими кратными связями. Отсюда следует, что вообще интенсивность линий кратных связей возрастает при увеличении  $\nu$  в видимой области спектра быстрее, чем по закону  $I \sim \nu^4$ ; прямой опыт с алифатическими нитросоединениями, действительно, показывает примерно вдвое более быстрый рост интенсивности линии нитрогруппы. (Повидимому, сказанное может относиться и к линиям ординарных связей.) Это, очевидно, связано с тем, что  $\alpha'$  тоже заметно возрастает при увеличении  $\nu$ .

Если разность частот  $\nu_e - \nu$  не особенно мала, можно попробовать оценить зависимость  $\alpha'$  от  $\nu$ , пользуясь предложенной нами ранее (2) полуклассической трактовкой комбинационного рассеяния, которая основана на классическом представлении движения ядер и квантовом выражении для полярности электронной оболочки (2, 3). Согласно полуклассической трактовке

$$\alpha'_x = \frac{1}{h} \sum_e [V_e (|M_{x0e}|^2)' + |M_{x0e}|^2 V'_e], \quad (1)$$

где  $V_e = \frac{2v_e}{v_e^2 - v^2}$ ;  $M_{x0e}$  — матричный элемент дипольного момента электронного перехода  $0 \rightarrow e$  ( $x$  — индекс декартовой компоненты); производные по нормальной ядерной координате обозначены штрихом.

Для сравнительной оценки первого и второго членов для одного электронного уровня  $e$  в ур-нии (1), можно оценить значения производных, входящих в правую часть уравнения, исходя из опытных данных об интенсивности отдельных компонент колебательной структуры данной полосы поглощения (4); определенный таким путем порядок величины  $\frac{1}{M^2} \frac{\partial}{\partial q} M^2$  — около 1 на 1 Å, а порядок величины  $\frac{1}{v_e - v} \frac{\partial v_e}{\partial q}$

при  $v_e - v = 10\,000 \text{ см}^{-1}$  — около 1—5; таким образом, второй член может быть больше первого (при увеличении  $v_e - v$  относительное значение первых членов возрастает, и при больших значениях  $v_e - v$  соотношения могут быть обратными). Заметим, что Плачек пренебрегал факторами, эквивалентными вторым членам ур-ния (1).

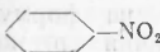
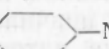
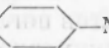
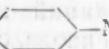
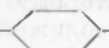
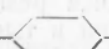
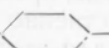
Используя опытные данные об изменении интенсивности линий комбинационного рассеяния при возбуждении спектра разными частотами  $\nu$ , можно из уравнений типа (1) (но без суммирования по  $e$ ) определить границу частот, не далее которой у данного соединения лежат уровни электронного возбуждения, ответственные за интенсивность данных линий комбинационного рассеяния. Если такой расчет при учете только первого члена в ур-нии (1) дает заниженные значения  $\nu_e$ , в области которых и ближе никаких полос поглощения нет, а учет только второго члена дает более правдоподобные значения  $\nu_e$ , лежащие в области первых полос поглощения, то это говорит о значительной роли вторых членов в ур-нии (1).

При небольших значениях  $\nu_e - \nu$  ур-ние (1), вообще говоря, не может применяться, прежде всего из-за невозможности учета резонансных знаменателей отдельных колебательных подуровней электронных уровней возбуждения. Последнее может быть достигнуто в квантовой теории (5). При возбуждении спектра рассеяния различными частотами, лежащими в области полосы поглощения вещества, имеющей колебательную структуру, интенсивность смещенной линии должна (при учете затухания) иметь ряд максимумов при определенных значениях  $\nu$ . При сильном затухании и наличии значительных возмущений (у жидкостей) вероятно наличие одного максимума. Резкая зависимость интенсивности от  $\nu_e - \nu$ , вытекающая уже из ур-ния (1), дала основание предполагать, что и при дальнейшем уменьшении  $\nu_e - \nu$  потери из-за поглощения света могут в значительной степени компенсироваться ростом коэффициента интенсивности линии комбинационного рассеяния и сохранится практическая возможность наблюдения спектра рассеяния. В связи с этим нами были проделаны опыты получения спектров комбинационного рассеяния окрашенных соединений при возбуждении синей линией ртути (4358 Å). В конце концов удалось подобрать условия эксперимента, в которых впервые были получены спектры комбинационного рассеяния света при возбуждении в области полос поглощения.

В табл. 1 приведены результаты измерения колебательных частот ( $\omega$ ) и коэффициентов интегральной интенсивности ( $I$ ) линий валентного симметричного колебания нитрогруппы в спектрах комбинационного рассеяния растворов ряда пара-производных нитробензола. (Для сравнения приведен также нитропропан; интенсивность различных линий его лежит в пределах 1—40 единиц, причем линия нитрогруппы — самая сильная.) Коэффициенты интенсивности определены приближенным методом путем подбора концентрации вещества в растворе, при которой интенсивности измеряемой линии и эталонной линии растворителя

равны; за единицу принята  $1/100$  интенсивности линии  $313 \text{ см}^{-1} \text{ CCl}_4$  (при равенстве молярных концентраций); точность около  $\pm 25\%$  от измеряемой величины. Возбуждение спектра комбинационного рассеяния синей линией ртути  $\nu = 22938 \text{ см}^{-1}$  (кроме двух случаев, отмеченных знаком \*\*, где использовалась фиолетовая линия ртути  $\nu = 24705 \text{ см}^{-1}$ ). Применялся трехпризменный спектрограф Цейсса со средней дисперсией; ширина щели его соответствовала  $20 \text{ см}^{-1}$ . Используемый в работе препарат *n*-нитродиаэтиланилина был синтезирован и любезно предоставлен Г. В. Хвостовым.

Таблица 1

Структурная формула соединения	Растворитель	$\omega$ $\text{см}^{-1}$	Интенсивность линии нитрогруппы $I$	Первая полоса поглощ. $\nu_e$	$\nu_e - \nu$ $\text{см}^{-1}$	$\epsilon_\nu$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$	Бензол . . .	1380	40	—	—	—
	Бензол . . .	1348	900	$\sim 38000^*$	$\sim 15000$	—
$\text{CH}_3$ —  — $\text{NO}_2$	Циклогексан	1346	1100	38000	15000	0,04
	Бензол . . .	1346	1200	$\sim 36500^*$	$\sim 13500$	0,06
	Метанол . . .	1348	1900	36400	13500	0,07
$\text{HO}$ —  — $\text{NO}_2$	Бензол . . .	1344	4000	33200	10000	0,08
$\text{H}_2\text{N}$ —  — $\text{NO}_2$	Бензол . . .	1335	20000	29000	6000	5
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$ —  — $\text{NO}_2$	Бензол . . .	1319	170000	26000	3000	80
	Метанол . . .	1307	1300000	25700	2700	5000
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ —  — $\text{NO}_2$	Циклогексан	1330	70000	27600	4600	5
	Бензол . . .	1318	300000	25700	2700	170
	Метанол . . .	1307	2000000	25000	2000	8000
	Метанол . . .	1307	$\sim 4000000^{**}$	25000	300	20000
$\text{K}^+ \text{O}^-$ —  — $\text{NO}_2$	Вода + метанол	1285	$\sim 1000000^{**}$	24850	150	19000

В пятом столбце табл. 1 приведены результаты измерения частоты максимума ближней полосы в спектре поглощения вещества в соответствующем растворителе ( $\nu_e$  в  $\text{см}^{-1}$ ); две цифры, отмеченные знаком \*, получены по неполным кривым поглощения путем сравнений со сходными спектрами. В шестом столбце даны округленные значения разностей  $\nu_e - \nu$  ( $\nu$  — частота света, возбуждающего спектр рассеяния). В седьмом столбце даны значения  $\epsilon_\nu$  молярных (десятичных) коэффициентов поглощения вещества в области частоты  $\nu$ . Спектры поглощения измерялись фотоэлектрическим спектрофотометром Бекмана.

Первая полоса в спектре поглощения в исследованном ряду нитросоединений по мере усиления электроположительности заместителей постепенно приближается и усиливается при сохранении общего характера спектра. (Вторая полоса значительно дальше и слабее первой и едва ли имеет здесь существенное значение.) На рис. 1 изображена кривая спектра поглощения водного раствора *n*-нитрофенолята. Стрелками отмечены положения трех ртутных линий, применявшихся в различных опытах для возбуждения спектра комбинационного рассеяния.

Из данных табл. 1 видно, что по мере приближения первой полосы поглощения интенсивность линий комбинационного рассеяния нитрогруппы здесь быстро возрастает. Уже у нитроанилина частота возбуж-

дения  $\nu$  попадает в область заметного поглощения света; у нитродиакиланилинов в метаноле она лежит в области середины полосы поглощения и, таким образом, имеют место условия резонанса между световой волной и молекулярным осциллятором. Коэффициенты интенсивности линий комбинационного рассеяния здесь необычайно велики.



Рис. 1

Благодаря этому удалось наблюдать комбинационное рассеяние при необыкновенно малых концентрациях, порядка десятых долей процента.

Некоторые из соединений были исследованы в разных растворителях. Влияние растворителя на положение полосы поглощения (и на форму ее

контура) в основном определяет здесь и различия в коэффициентах интенсивности линии комбинационного рассеяния. Близость полосы поглощения и большие смещения ее являются причинами особенно большой чувствительности интенсивности линии нитродиакиланилина к влиянию растворителей.

Если учесть значения  $\nu_e$  и интегральных коэффициентов поглощения первой полосы спектров поглощения (не принимая во внимание других различий), то вычисленные отношения интенсивности линий комбинационного рассеяния, например нитрофенола и нитробензола, согласно первому члену ур-ния (1) будут меньше, а согласно второму члену — больше действительных значений. Несомненно то, что сближение  $\nu$  и  $\nu_e$  является здесь главным фактором увеличения интенсивности.

Комбинационное рассеяние света в области резонанса резко отличается от обычного комбинационного рассеяния в сотни и тысячи раз большей интенсивностью, а также другим характером зависимости от частоты возбуждения; из числа возможных линий должны практически наблюдаться только те, интенсивность которых существенно зависит от данного электронного уровня (особенное значение для этого имеет изменение равновесных значений нормальных ядерных координат при данном электронном возбуждении)\*. В связи со всем этим наблюдаемое в области полосы поглощения комбинационное рассеяние света можно рассматривать как своеобразное физическое явление, которое можно назвать резонансным комбинационным рассеянием света. Необходимо отметить, что полуширина линий при этом не превышает обычных значений для линий комбинационного рассеяния (менее  $10 \text{ см}^{-1}$ ).

Поступило  
18 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Халилов, П. Шорыгин, ДАН, 81, 1031 (1951). <sup>2</sup> П. Шорыгин, ЖФХ, 21, 1125 (1947); Усп. хим., 19, 419 (1950). <sup>3</sup> М. Волькенштейн, ЖЭТФ, 18, 74 (1948). <sup>4</sup> К. Е. Shuler, J. Chem. Phys., 18, 1221 (1950). <sup>5</sup> П. Шорыгин, ЖФХ, 25, 341 (1951).

\* Действительно, например, при возбуждении спектра *п*-нитрофенолята в области первой полосы поглощения наблюдалось всего лишь три линии —  $855$ ,  $1115$  и  $1285 \text{ см}^{-1}$ . Линии с подобными частотами имеются у нитробензола и всех его пара-производных; две из них, несомненно, имеют прямое отношение к нитрогруппе.