

Я. С. БОБОВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СТОКСОВЫХ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 IV 1954)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ автором настоящей заметки совместно с В. М. Пивоваровым экспериментально было показано, что аномалия в температурной зависимости интенсивностей линий комбинационного рассеяния света первого порядка в стоксовой области спектра не является кажущейся, связанной с определенными условиями опыта, а что мы имеем дело с реальным физическим явлением.

С целью выяснения вопроса, в какой мере эта аномалия обусловлена характером колебаний и свойствами химических связей, нами исследована большая группа веществ, принадлежащих к различным классам соединений. Выбор объектов производился по принципу симметрии равновесной конфигурации, дипольности молекулы и кратности связей. Регистрация спектров производилась при двух температурах — вблизи $+15^\circ$ и $+55^\circ$ — фотоэлектрическим методом на светосильной установке.

Полученные нами экспериментальные данные собраны в табл. 1. На рисунках 1, 2, 3 и 4 приведены записи спектров.

Анализ приведенных в табл. 1 экспериментальных данных позволяет сделать ряд выводов.

1. Убывание интенсивности стоксовых линий комбинационного рассеяния первого порядка при повышении температуры является, повидимому, общим свойством для всех колебаний или, по крайней мере, для колебаний единичных связей. Большие изменения интенсивности наблюдаются почти у всех линий с большими частотами, для которых экспоненциальный множитель, учитывающий температурную зависимость, в рабочем интервале температур не должен был бы меняться вовсе.

2. Наблюдаемую аномалию нельзя объяснить дипольностью молекул; она наблюдается также у неполярных соединений, вроде CCl_4 , бензола, *n*-гексана, циклогексана. Вместе с тем видно, что у молекул, имеющих

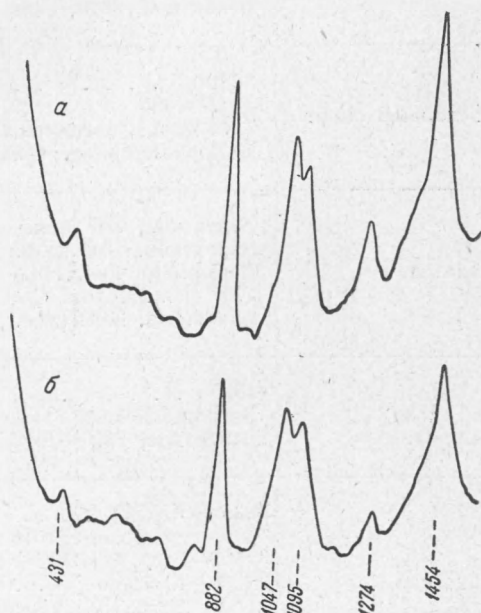


Рис. 1. Спектр этилового спирта. *a* — при 15° , *b* — при 55°

Таблица 1

Температурная зависимость интенсивностей стоксовых
линий комбинационного рассеяния

Соединение	Характеристика колебания, частота в см^{-1}	$I_{14^\circ}/I_{55^\circ}$	Дипольный момент в абс. ед.
Бензол	Валентное, 606 (деп.) Валентное, 992 (пол.) Деформационное, 1176, связь СН Валентное, 1585—1604 (деп.) Валентное, 3047—3063, связь СН	1,33 1,3 1,66 1,53 1,07	0
Хлороформ	Валентное, 261 (деп.) Валентное, 366 (пол.) Валентное, 667 (пол.) Валентное, 762 (деп.) 1040—1125 (составные полосы 667+366 и 762+366) 1216 (деп.), связь СН Валентное, 3019, связь СН	1,25 1,23 1,21 1,4 Несколько убывает 1,54 1,23	~1
Этиловый спирт	882 (пол.) 1047—1095 1274 (деп.), деформационное (?) Деформационное, 1454 (деп.), связь СН	1,48 1,39 2 1,66	1,64
Ацетон	Валентное, 786 (пол.) Валентное, 1346 (пол.) Деформационное, 1429 (деп.), связь СН 1707 (пол.), связь $\text{C}=\text{O}$ Валентное, 2922 (пол.), связь СН	1,45 1,15 ~2 1,77 1,14	2,71
n-Гексан	1305 Деформационное, 1440—1460, связь СН Валентное, 2850—2970, связь СН	1,35 1,45 1,12	0
Диоксан	835 ($\rho=0,37$) Деформационное, 1014 ($\rho=0,75$), связь СН 1109—1125 ($\rho=0,76-0,65$) 1209—1222 (деп.) 1305 ($\rho=0,73$), деформационное (?) Деформационное, 1444—1455 (деп.), связь СН	1,2 1,46 1,13 1,33 1,35 1,3	0,5 0,5
Метилметакрилат	1634, связь $\text{C}=\text{C}$ 1722, связь $\text{C}=\text{O}$	1,09 1,05	—
Гексахлорпропи- лен	1610, связь $\text{C}=\text{C}$	1,04	—

сильно полярные группы и связи, эффект выражен в гораздо большей степени, чем у недипольных молекул. Это достаточно отчетливо проявляется, например, в спектрах ацетона и этилового спирта (табл. 1, рис. 1), где интенсивность некоторых линий уменьшается почти вдвое, среднее же изменение интенсивностей линий составляет приблизительно 50%.

3. Особенно сильное температурное изменение претерпевают линии, соответствующие деформационным колебаниям. Так например, в спектре этилового спирта (см. рис. 1) интенсивность линии с частотой 1454 см^{-1} деформационного колебания атомов Н в связи СН меняется в 1,66 раз. Еще более резкое изменение испытывает деполаризованная линия с частотой 1274 см^{-1} этого же вещества, также, повидимому, связанная с деформационными колебаниями атомов водорода. В спектре ацетона эту закономерность можно проследить на линии 1429 см^{-1} , в спектрах *n*-гексана, циклогексана, диоксана — на линиях вблизи 1460 см^{-1} , в спектре бензола — на линии 1176 см^{-1} , в спектре хлороформа — на линии 1216 см^{-1} .

4. Валентные колебания в меньшей степени подвержены температурному воздействию, чем деформационные колебания тех же атомов. Эта закономерность хорошо иллюстрируется сопоставлением поведения валентных и деформационных колебаний атомов водорода в связях СН, принадлежащих бензолу, хлороформу, *n*-гексану, циклогексану, ацетону; никаких исключений, по крайней мере среди исследованных веществ, нет.

Сопоставление температурных изменений интенсивности линий валентного и деформационного колебания дано на рис. 2 для ацетона и на рис. 3 для циклогексана.

5. Влияние температуры на колебания кратных связей проявляется в меньшей степени, чем на колебания единичных связей. Это видно на примере колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ в спектре метилметакрилата, где изменение составляет примерно 9 и 5%, соответственно. Особняком в этом смысле стоит ацетон, у которого интенсивность линии колебания связи $\text{C}=\text{O}$ с частотой 1707 см^{-1} значительно уменьшается с ростом температуры. В частном случае, когда в состав молекулы входят большие атомы, блокирующие кратную связь, интенсивность соответствующей линии при повышении температуры сохраняется практически постоянной. Примером такого рода является линия колебания связи $\text{C}=\text{C}$ в спектре гексахлорпропилена (см. рис. 4).

6. Очевидного различия между симметричными и несимметричными колебаниями в отношении влияния температуры на интенсивность линии нет.

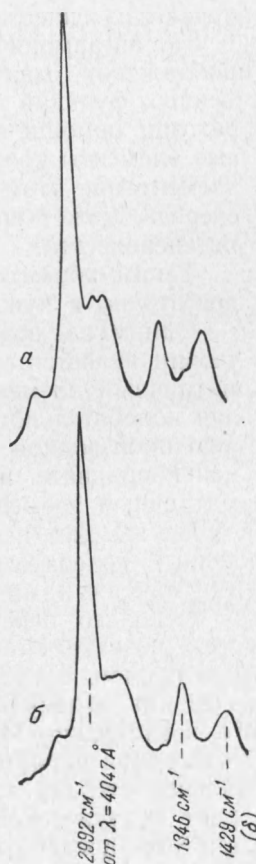


Рис. 2. Температурные изменения интенсивности линий валентного и деформационного колебаний атомов водорода в молекуле ацетона. *a* — 14° , *б* — 56°

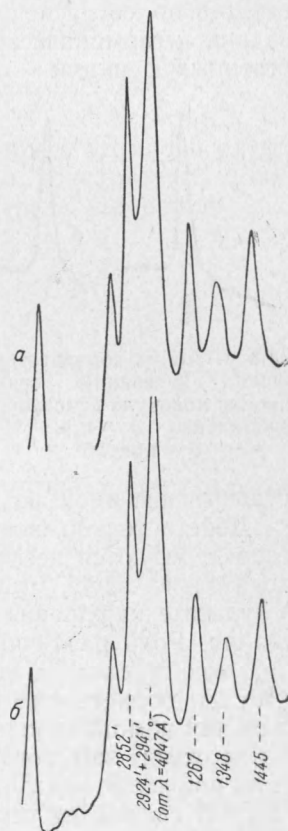


Рис. 3. Температурные изменения интенсивности линий валентного и деформационного колебаний атомов водорода в молекуле циклогексана. *a* — 14° , *б* — 55°

Сопоставление экспериментальных данных о температурной зависимости интенсивностей стоксовых линий комбинационного рассеяния первого порядка заставляет предположить, что наблюдаемая аномалия является суммарным эффектом, обусловленным как свойствами химических связей, так и межмолекулярным взаимодействием.

Сопоставление различного поведения, с одной стороны, валентных и деформационных колебаний, с другой, — единичных и кратных связей, допускает предположение, что физической величиной, существенно определяющей аномальный температурный ход интенсивностей, является механическая ангармоничность колебаний.

Такая интерпретация полученных результатов, однако, прямо противоречит выводам, которые вытекают из существующей теории явления. Действительно, согласно теории учет ангармоничности, в отличие от решения задачи в гармоническом приближении, означает применение других собственных функций — собственных функций ангармонического осциллятора,

при помощи которых образуются матричные элементы координаты. Так как матричный элемент при этом возрастает, то это, в свою очередь, может привести лишь к увеличению интенсивностей.

Таким образом, существующая теория недостаточна и нуждается в уточнении.

Одним из возможных пунктов уточнения теории является учет того обстоятельства, что матричный элемент поляризуемости, равный для колебательного перехода $0 \rightarrow 1$ произведению производной поляризуемости по нормальной координате в положении равновесия на матричный элемент координаты, может иметь

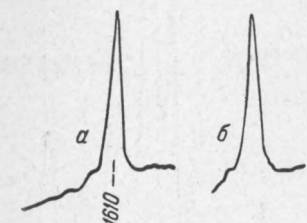


Рис. 4. Линия, соответствующая колебанию связи $C=C$ в молекуле гексахлорпропилена. a — при 15° , b — при 55°

существенно иной вид для более высоких переходов.

Действительно, возбужденные колебательные уровни, как известно, характеризуются несколькими максимумами плотности вероятности. Следовательно, здесь мыслимо несколько переходов Франка — Кондона, в результате нарушения которых возникает линия комбинационного рассеяния. Роль различных максимумов, очевидно, неодинакова. В частности, при переходе с левого из них молекула, вообще говоря, может попасть в область сплошного поглощения. Повидимому, самым актуальным для комбинационного рассеяния является правый максимум, высота и положение которого в сильной степени зависят от реальной формы потенциальной кривой, т. е. от механической ангармоничности.

Учет специфики переходов с возбужденных колебательных уровней не исчерпывает возможностей уточнения теории. Повидимому, целесообразно также вывести в ангармоническом приближении основное соотношение теории поляризуемости для перехода $0 \rightarrow 1$.

Что касается влияния дипольности на величину аномалии, наблюдаемого нами экспериментально, то его можно было бы объяснить деформацией потенциальных кривых вследствие межмолекулярного взаимодействия. Подобным же образом Франк и Эйкен ⁽²⁾ объясняли аномально высокие значения эффективностей соударений, наблюдаемые при известных обстоятельствах.

Автор выражает благодарность проф. В. К. Прокофьеву за интерес к настоящей работе и проф. М. В. Волькенштейну за обсуждение результатов.

Поступило
15 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. С. Бобович, В. М. Пивоваров, ДАН, 97, № 5 (1954). ² J. Frank, A. Eucken, Zs. phys. Chem., B, 20, 460 (1933).