

П. П. ШОРЫГИН и Л. З. ОСИТЯНСКАЯ

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ЗАВИСИМОСТЬ ЕГО ОТ ЧАСТОТЫ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 22 IV 1954)

Интенсивность линий в спектрах комбинационного рассеяния I зависит от частоты падающего (возбуждающего) света ν и в обычных условиях с увеличением этой частоты быстро возрастает. Количественное изучение зависимости интенсивности от частоты $I = f(\nu)$ позволяет подойти к решению важнейших вопросов спектроскопии комбинационного рассеяния (происхождение комбинационного рассеяния света, связь между интенсивностью линий комбинационного рассеяния и электронно-вибрационными спектрами поглощения, связь между интенсивностью линий и строением молекул).

По Плачеку ⁽¹⁾ интенсивность I приблизительно пропорциональна ν^4 ($I \sim \nu^4$ или, точнее, $I \sim (\nu - \omega_n)^4$, где ω_n — колебательная ядерная частота) и, не вдаваясь в подробности (о которых см., например, ⁽²⁾), грубо говоря, пропорциональна также квадрату производной поляризуемости молекулы α по данной нормальной ядерной координате Q_n (производные по Q_n обозначаем далее штрихом). Теория Плачека развита для условий очень большого удаления частот падающего света ν от частот электронных переходов ν_e вещества. В этих условиях α' почти не зависит от ν , и тогда действительно $I \sim \nu^4$ (по литературным данным для линий CCl_4 , метанола и ряда других соединений в видимой области спектра $I \sim \nu^4$), если же разность $\nu_e - \nu$ не очень велика, по Плачеку $I \sim \nu^4 (\nu_e - \nu)^{-2}$.

Согласно полуклассической трактовке комбинационного рассеяния ^(3,2) зависимость X -компоненты α'_X от ν должна определяться выражением

$$\alpha'_X = \frac{1}{h} \sum_e V_e F'_e + F_e V'_e, \quad (1)$$

где $V_e = \frac{2\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2}$; F_e — квадрат матричного элемента дипольного момента электронного перехода $0 \rightarrow e$; суммирование по всем уровням электронного возбуждения e . При преобладающем значении одного электронного уровня и преобладании второго члена (т. е. $F_e V'_e$) согласно уравнению (1) интенсивность линии комбинационного рассеяния валентного колебания должна быть приблизительно пропорциональна $\frac{(\nu_e^2 + \nu^2)^2}{(\nu_e^2 - \nu^2)^4} (\nu - \omega_n)^4$. Для линии деформационного колебания (в условиях применимости аддитивной схемы Волькенштейна — Ельяшевича ⁽²⁾) зависимость от ν должна быть подобна той, которая определяется из первого члена уравнения (1), и тогда $I \sim (\nu_e^2 - \nu^2)^{-2} (\nu - \omega_n)^4$.

Экспериментальное исследование зависимости $I = f(\nu)$ в этой ра-

боте имело целью выяснить: 1) как велики отклонения от соотношения $I \sim \nu^4$ у линий различных органических соединений; 2) соответствует ли наблюдаемая зависимость $I = f(\nu)$ первому или второму члену уравнения (1) или формуле Плачека; 3) в какой мере особенно большая интенсивность линий комбинационного рассеяния сопряженных кратных связей обусловлена тем, что ν_e имеют здесь пониженные значения.

Предельные углеводороды имеют полосы поглощения в области от 1200 Å и далее, т. е. ν_e очень велики; поэтому линии комбинационного рассеяния в видимой области спектра должны приблизительно удовлетворять соотношению $I \sim \nu^4$. При переходе от $\nu = 18000 \text{ см}^{-1}$ к $\nu = 24000 \text{ см}^{-1}$ возрастание величины $\frac{I}{(\nu - \omega_n)^4}$ должно составить около 10–20%.

У соединений, имеющих несопряженные кратные (двойные, тройные) связи, полосы поглощения лежат ближе и отклонения от закона $I \sim \nu^4$ должны быть весьма значительны, а у линий сопряженных кратных связей могут быть очень велики.

Исследование зависимости $I = f(\nu)$ было проведено на примерах ряда соединений с сопряженными и несопряженными (одиночными) кратными связями $C = C$, $C = O$, $C \equiv N$ и NO_2 . Измерение интенсивности линий производилось методом фотографической фотометрии с применением марок почернения и фотометрированием при помощи регистрирующего микрофотометра Цейсса. Для получения спектров применялся трехпризменный спектрограф Цейсса (линейная дисперсия 27 Å/мм в области 4358 Å); ширина щели спектрографа соответствовала 25 см^{-1} , что в несколько раз больше полуширины линий комбинационного рассеяния; таким образом, наблюдаемая интенсивность линии в максимуме приблизительно отражала интегральную интенсивность линии. Точность определения интенсивности (при пятикратных повторных измерениях) составляла около $\pm 10\%$.

Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния применялись ртутные линии, выделявшиеся светофильтрами: зеленая, $\nu = 18307 \text{ см}^{-1}$ (обозначаемая в дальнейшем буквой *c*); синяя, $\nu = 22938 \text{ см}^{-1}$ (*e*); фиолетовая, $\nu = 24705 \text{ см}^{-1}$ (*k*); ультрафиолетовая, $\nu = 27388$ (*q*).

Большинство веществ исследовалось в виде растворов в циклогексане. При возбуждении спектра комбинационного рассеяния раствора каждой из перечисленных выше частот *c*, *e*, *k*, *q* измерялось отношение интенсивности исследуемой линии вещества *I* к интенсивности линии 1442 см^{-1} циклогексана $I_{\text{эт}}$, служившей «внутренним эталоном». Концентрация растворов подбиралась такой, чтобы при возбуждении спектра ртутной линией *e* исследуемая линия и линия 1442 были близки по интенсивности. Ацетон, метилацетат и диизобутилен исследовались в чистом виде (без добавления циклогексана); «внутренним эталоном» служила линия самого вещества $\sim 1450 \text{ см}^{-1}$. Эти линии, так же как и линия 1442 циклогексана, относятся к деформационным колебаниям групп CH_2 и CH_3 и, вероятно, приблизительно удовлетворяют соотношению $I \sim \nu^4$.

Найденные на опыте изменения $I/I_{\text{эт}}$ при изменении возбуждающей частоты ν должны приблизительно отражать отклонения от закона $I \sim \nu^4$ для исследуемых линий. Небольшие коррекции величины $I/I_{\text{эт}}$, учитывающие отклонения от этого закона для эталонной линии циклогексана (1442), должны составлять, по приблизительной оценке, при возбуждении спектра линией *c* –5%, линией *k* +2%, линией *q* +7% (принимая, что для линии *e* коррекции равны 0). Эти коррекции введены во все опытные данные табл. 1. Возможно, что использование линий ~ 1450 у ацетона, диизобутилена и метилацетата требует вне-

сения несколько больших коррекций; поэтому полученные цифры в этих случаях, возможно, менее точны.

После внесения вышеуказанных небольших коррекций в отношения $I/I_{\text{эт}}$ и учета небольших различий в множителях $(\nu - \omega_n)^4$ у двух сравниваемых линий комбинационного рассеяния мы получаем для каждого вещества величины $I/I_{\text{ид}}$ (для 3 или 4 возбуждающих частот ν), которые показывают, насколько интенсивность исследуемой линии I изменяется с изменением ν быстрее, чем интенсивность «идеальной линии» $I_{\text{ид}}$, строго подчиняющейся закону $I \sim (\nu - \omega_n)^4$. Для удобства сравнения мы умножили полученные при разных частотах ν величины $I/I_{\text{ид}}$ для каждого вещества на такой коэффициент, который приводит $I/I_{\text{ид}}$ при $\nu = 22938 \text{ см}^{-1}$ точно к единице. Полученные цифры приведены в табл. 1 в графе $I/(\nu - \omega_n)^4$.

В таблице приведены: колебательные частоты ω_n , соответствующие исследованным линиям комбинационного рассеяния; коэффициенты интенсивности этих линий $K_{\text{инт}}$ в шкале, в которой интегральная интенсивность линии CCl_4 313 см^{-1} принята за 100 единиц/моль (при возбуждении спектра линией e); отнесение линий к колебаниям определенных связей молекулы; частоты максимумов (ν_e в см^{-1}) ближних интенсивных полос в спектре поглощения (по литературным данным); в скобках приведены приближенные значения силы осциллятора f .

Данные таблицы показывают, что интенсивность линий несопряженных кратных связей возрастает при увеличении ν в $1^{1/2}$ —2 раза быстрее, чем по соотношению $I \sim \nu^4$, а интенсивность линий сопряженных связей возрастает еще быстрее. Отклонения от закона $I \sim \nu^4$ отражают зависимость α' от ν .

По данным об интенсивности I для двух значений ν можно вычислить по уравнению (1) ν_e (обозначим вычисленные таким путем величины ν_e^*), но только тогда, когда для интенсивности данной линии комбинационного рассеяния решающее значение имеет только один уровень электронного возбуждения, а остальными уровнями можно пренебречь. Тогда в уравнении (1) можно опустить суммирование по e . Если несколько электронных уровней имеют существенное значение, то вычисленное таким способом ν_e^* будет лежать обычно между действительными значениями ν_e .

Если допустить, что действительная зависимость $I = f(\nu)$ выражается первым членом уравнения (1), то расчет дает явно заниженные значения ν_e^* , попадающие в область спектра значительно ближе начала полос поглощения, т. е. неправдоподобные результаты. Вычисление ν_e^* по второму члену уравнения (1) (см. табл. 1) дает более правдоподобные значения ν_e^* , лежащие в области первых полос поглощения. Это можно рассматривать как подтверждение того, что второй член в уравнении (1) для исследованных линий имеет доминирующее значение. Тем самым полученные результаты говорят о том, что общепринятое в литературе соотношение $I \sim (\nu - \omega_n)^4 (\nu_e^2 - \nu^2)^{-2}$ и его предпосылки неудовлетворительны.

Значения ν_e^* в табл. 1 вычислены по данным об изменении интенсивности линий комбинационного рассеяния I в интервале $e - k$ или $e - q$. Значения ν_e^* , вычисленные по изменению I в интервале $s - e$, отличаются на 1000 — 5000 см^{-1} (в сторону больших значений); это не превышает возможной ошибки в определении ν_e^* . Исключения составляют диизобутилен, нитробензол и бензонитрил, где отличия значительно больше (до 14000 см^{-1}). Объясняются ли эти различия неточностью определения, или тем, что при удалении от полос поглощения преобладание ближних электронных уровней ослабевает, или другими причинами — сказать пока трудно.

Таблица 1

Структурная формула вещества	ω_n см ⁻¹	$K_{\text{инт.}}$	Хим. связь	$I/(\nu-\omega_n)^4$ при возбужде- нии спектра к. р. линиями ртути				Первые полосы поглоще- ния ν_e (в скобках — сила осцил- лятора)			ν_e^* см ⁻¹
				c	e	h	q				
CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NO ₂	1382	25		0,63	1	1,25	—	34500 (0,0005)	>47000 (>0,08)		50000
	1346	700		0,59	1	1,6	—	29000 (0,003)	35000 (~0,01)	40000 (0,21)	38000
CH ₃ ·C(CH ₃) ₂ ·CH ₂ ·(CH ₂)C = CH ₂	1650	30	C = C	0,79	1	—	1,6	56000 (0,3)			57000
CH ₂ = CH — CH ₂ — CH ₂ — CH = CH ₂	1639	60	C = C	0,71	1	—	1,5	56000 (0,6)			59000
	1576	25	C = C	0,72	1	1,25	1,6	52000	67000	79000	57000
CH ₂ = C(CH ₃) — CH = CH ₂	1639	260	C = C	0,64	1	—	1,9	44000 (0,48)			50000
CH ₃ ·CO·CH ₃	1720	14	C = O	0,72	1	—	1,6	36000 (0,0003)	53000 (0,012)	66000	58000
CH ₃ ·CO·OCH ₃	1730	14	C = O	0,72	1	—	1,6	48000 (0,002)	52500 (0,02)		55000
CH ₃ CN	2250	29	C ≡ N	—	1	1,25	1,9	60000	77000		50000
	2230	200	C ≡ N	0,66	1	1,5	2,6	37000 (0,005)	45000 (0,2)		41000

Различие в значениях ν_e^* у изопрена и моноолефина должно было бы согласно уравнению (1) обусловить при прочих равных условиях различие в коэффициентах интенсивности линий комбинационного значения в 3 раза. Так как интенсивность полосы поглощения у изопрена в 1,6 раза больше, чем у диизобутилена, то это может увеличить различие в интенсивности I еще в 3 раза. Таким образом, линия изопрена должна быть в 9 раз интенсивнее линии диизобутилена (это близко к данным опыта). Что касается различий в значениях $d\nu_e/dQ_n$, то, судя по приблизительным оценкам, они имеют в данном случае меньшее значение.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
21 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков, 1935. ² М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степанов, Колебания молекул, 2, 1949.
³ П. Шорыгин, ЖФХ, 21, 1125 (1947); Усп. хим., 19, 419 (1950).