

Я. С. БОБОВИЧ и В. М. ПИВОВАРОВ

**К ВОПРОСУ О СВЯЗИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ХОДА
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
С МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ**

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

1. Температурная зависимость интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния света первого порядка, наблюдаемая на опыте, является одним из немногих фактов, которые не могут быть объяснены на основе существующей теории явления. Поэтому естественно, что этому вопросу посвящено довольно много экспериментальных исследований ⁽¹⁾. Истолкование наблюдаемых отступлений от теоретической зависимости до сих пор отсутствует, лишь в работе Реслера ⁽²⁾ сделана попытка объяснить опытные факты.

Согласно Реслеру, наблюдаемая аномалия температурной зависимости является кажущейся. Дело заключается в том, что рассеяние света конденсированной средой сопряжено с лорентцовым (ударным) уширением линий, которое не всегда учитывается в эксперименте при выборе ширины щелей. Следовательно, констатируемое уменьшение интенсивности комбинационных линий при повышении температуры в принципе можно было бы отнести за счет перераспределения энергии по их контуру. Расчет по методу теории возмущений, рассматривающей энергию в момент столкновения как малую величину, произведенный Реслером, показал, что в крыльях линии на расстоянии приблизительно 15 см^{-1} от ее центра тяжести вследствие соударений может сосредоточиться до 20% энергии — величина, позволяющая объяснить наблюдаемую аномалию в температурной зависимости.

Соображения Реслера основаны на допущении, что при известных обстоятельствах эффективность соударений может быть очень велика. Это, однако, противоречит данным Х. Е. Стерина ⁽³⁾, полученным при интерферометрическом исследовании полуширины некоторых линий комбинационного рассеяния в жидкой и парообразной фазах.

В свою очередь, выводы, сделанные Х. Е. Стериним в цитированной работе, касающиеся времени жизни колебательного состояния, находятся в противоречии с известными данными, полученными, например, П. В. Слободской ⁽⁴⁾ для инфракрасных спектров. Поэтому предположение Реслера о величине эффективности соударений нельзя считать неправоподобным, тем более, что оно соответствует некоторым фактам, наблюдаемым при исследовании вещества в газовой фазе ⁽⁵⁾.

Насколько лорентцово уширение линий или уширение, вызванное любыми другими причинами, влияет на результаты измерений при исследовании температурной зависимости интенсивностей, можно непосредственно установить, если изучать распределение интенсивностей по контуру линий. Проведение подобных измерений, однако, встречает значительные трудности. Вместо этого можно сопоставить между

собой результаты, полученные при разной ширине щелей, вплоть до ширины достигающей несколько десятков обратных сантиметров.

Другой, косвенный ответ на данный вопрос может дать сопоставление температурной зависимости интенсивности с каким-либо иным проявлением межмолекулярного взаимодействия, например со смещением частот соответствующих линий. Так как интенсивности линий, будучи связаны с формой колебаний, вообще говоря, более чувствительны к межмолекулярному взаимодействию, чем частоты, то последние опыты, казалось бы, способны помочь установлению связи интересующей нас аномалии с межмолекулярным взаимодействием, если она вообще существует*.

2. Нами измерены в узком интервале температур (14—55°) интенсивности линий комбинационного рассеяния ряда твердых порошкообразных веществ, обнаруживающих в сильной степени эффект смещения частот при пе-

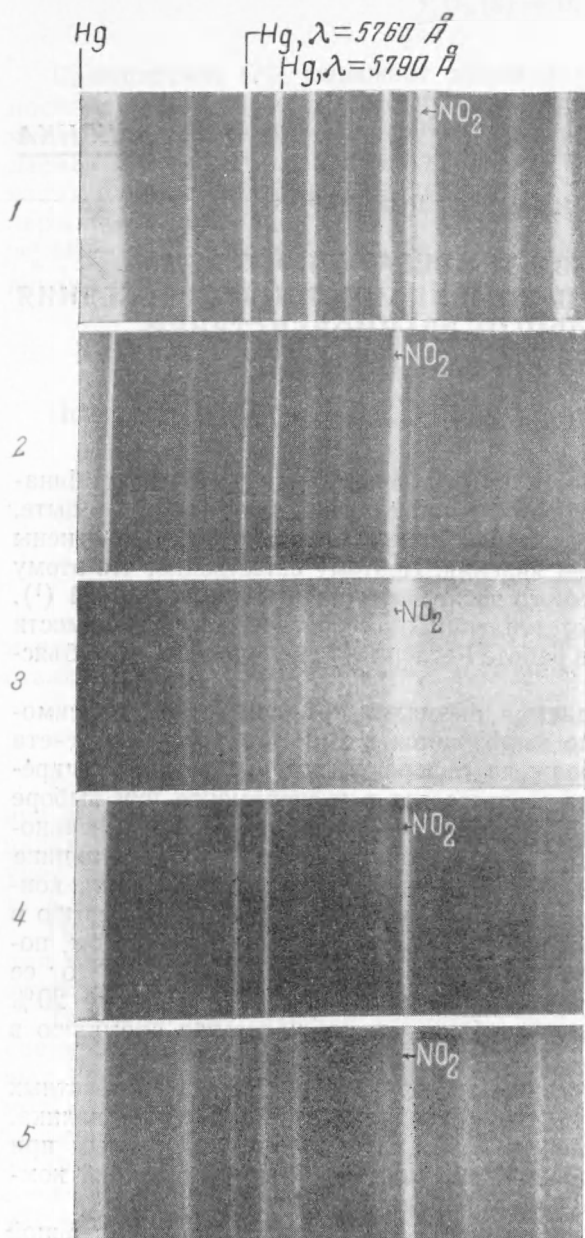


Рис. 1. Спектры некоторых ароматических нитросоединений в твердом состоянии и в растворе. 1—*p*-нитрофенетол, порошок; 2—*p*-нитроанилин, порошок; 3—*p*-нитроанилин, раствор в ацетоне; 4—*p*-нитрофенол, порошок; 5—*p*-нитрофенол, раствор в спирте. Показаны ртутные линии. Остальные линии — линии комбинационного рассеяния

реходе от растворенного к твердому состоянию. В качестве объектов выбраны *p*-нитротолуол, *p*-нитрофенол, *p*-нитрофенетол и *p*-нитроанилин**. Для исследования порошков была применена методика диффузного отражения с дополнительными фильтрами, описанная одним из нас

* Произведенные одним из нас и Д. К. Архипенко (1) опыты, состоящие в сравнении температурного хода интенсивностей в твердом и растворенном веществе, не являются доказательными, потому что поверхность порошкообразного вещества при нагревании может испытывать изменения, существенно влияющие на результаты измерений.

** Авторы признательны П. П. Шорыгину, любезно предоставившему для исследования *p*-нитрофенетол.

Частоты спектров некоторых ароматических нитросоединений в твердом состоянии и в растворе

Вещество	Частоты линий в см^{-1}
<i>n</i> -Нитроанилин (порошок)	864, 1107, 1174, <u>1282, 1314, 1335</u>
То же, раствор в ацетоне	865, 1112, 1176, <u>1322</u>
<i>n</i> -Нитрофенол (порошок)	1112, 1232, 1277, 1320, 1579
То же, раствор в спирте	1113, 1288, 1332, 1590
<i>n</i> -Нитрофенетол (порошок)	1110, 1253, <u>1326, 1337</u> , 1590
То же, раствор в CCl_4	1110, 1262, <u>1340</u> , 1590
<i>n</i> -Нитротолуол (порошок)	1377, 1593
То же, раствор в CCl_4	1343, 1593

совместно с М. М. Пахомовой ⁽⁶⁾. Частоты линий порошков сравнивались с соответствующими данными для растворов этих же веществ в четыреххлористом углероде, ацетоне и спирте. Помимо перечисленных объектов методом фотоэлектрической регистрации спектров с той же целью был исследован чистый ацетон и смесь ацетона с трихлоруксусной кислотой, в которой также наблюдается смещение некоторых линий.

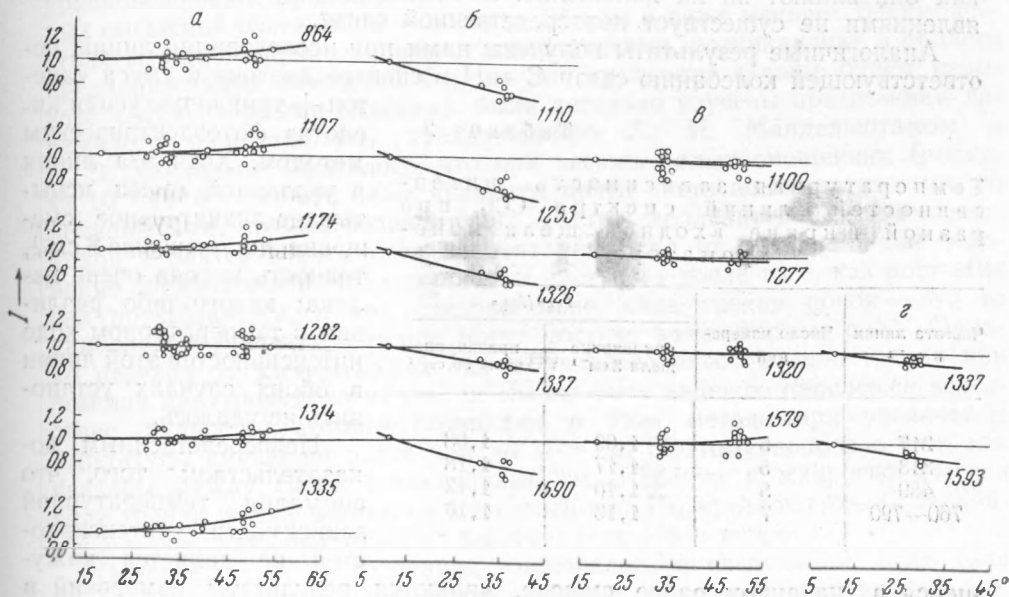


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивностей некоторых линий порошкообразных ароматических нитросоединений. Данные получены методом фотографической фотометрии для 2 и 3 температурных точек. *a* — *n*-нитроанилин; *b* — *n*-нитрофенол; *v* — *n*-нитрофенетол; *z* — *n*-нитротолуол

Влияние ширины щели на температурную зависимость интенсивности изучено фотоэлектрическим методом на примере спектра CCl_4 . Спектры регистрировались на фотоэлектрической установке. Термостатирование вещества производилось водой, нагнетаемой турбинкой центробежного типа.

3. Сопоставление частот твердых веществ и их растворов приведено в табл. 1.

С целью наглядности на рис. 1 приведены увеличенные репродукции некоторых спектров.

Мы видим, что при переходе исследованных веществ от растворенного к твердому состоянию некоторые линии спектров испытывают значительные изменения. Особенно существенное и закономерное влияние силы межмолекулярного взаимодействия оказывают на линию полносимметричного колебания нитрогруппы. Так например, в *n*-нитроанилине при этом наблюдается уменьшение ее частоты на 40 см^{-1} , исчезают компоненты 1314 и 1335 см^{-1} , линия же приобретает сильно диффузный характер. Вместе с тем некоторые линии в пределах точности измерений не меняются вовсе.

Температурная зависимость интенсивностей в спектрах этих же веществ, полученная в результате большого числа измерений, показана на рис. 2. Так как все вещества имеют более или менее интенсивную желтую окраску, то направление изменения интенсивности носит условный характер. Это не имеет существенного значения, потому что интерес представляет лишь относительное поведение различных линий в пределах одного и того же спектра.

Из сопоставления приведенных кривых с данными табл. 1 видно, что между температурным ходом интенсивностей линий и смещением их частот нет параллелизма. В одном лишь спектре *n*-нитроанилина линия 1282 см^{-1} полносимметричного колебания нитрогруппы обнаруживает иное поведение, чем остальные линии. Отсюда можно было бы сделать вывод, что только очень сильные межмолекулярные поля способны влиять на ход температурных изменений интенсивности линий так же, как они влияют на их положение. В общем же случае между обоими явлениями не существует непосредственной связи.

Аналогичные результаты получены нами при исследовании линии, соответствующей колебанию связи $\text{C} - \text{H}$ в спектре ацетона и смеси «аце-

тон + трихлоруксусная кислота» фотоэлектрическим методом. Хотя эта линия в указанной смеси испытывает значительное смещение, достигающее 8 см^{-1} , точность метода очень велика; какого-либо различия в температурном ходе интенсивностей этой линии в обоих случаях установить не удалось.

Непосредственным доказательством того, что аномалия температурной зависимости интенсивностей не является кажущейся

в указанном ранее смысле, являются результаты измерений в спектре CCl_4 , произведенные с узкой и весьма широкой входной щелью монохроматора (соответственно, 2 и $\sim 50\text{ см}^{-1}$). В табл. 2 приведены данные, выведенные из нескольких спектров.

Авторы признательны В. К. Прокофьеву за постоянный интерес к настоящей работе.

Поступило
15 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. С. Бобович, Д. К. Архипенко, ДАН, 86, 247 (1952). ² F. C. Roesler, Acta Phys. Austriaca, 5, 477 (1952). ³ X. E. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 411 (1950). ⁴ П. В. Слободская, там же, 12, 656 (1948). ⁵ J. Франк, A. Eucken, Zs. phys. Chem., B, 20, 460 (1933). ⁶ Я. С. Бобович, М. М. Пахомова, ДАН, 92, 947 (1953).