Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ФИЗИКА

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и С. М. ЯЗЫКОВА

ИНТЕНСИВНОСТИ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ И «МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ» МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 6 V 1955)

Интенсивности и поляризации в спектрах комбинационного рассеяния и в инфракрасных спектрах молекул, не содержащих сопряженных связей, могут рассматриваться на основе теории, предложенной одним из нас (1). Эта теория, исходящая из валентно-оптической схемы — аддитивности тензоров поляризуемостей и векторов дипольных моментов связей, неприменима к сопряженным системам. Влияние сопряжения связей на интенсивности в комбинационных спектрах весьма велико и, как это было установлено еще в 1941 г. (2), выражается в резком повышении интенсивностей. Эти явления были подробно изучены П. П. Шорыгиным (3), показавшим, в частности, что при добавлении каждой C = C-связи к цепи сопряжения интенсивность комбинационной линии возрастает примерно в 10 раз. Повышение интенсивностей объясняется делокализацией, подвижностью π-электронов и, может быть, связано со сдвигом их энергетических уровней и увеличением вероятностей перехода между ними (4, 5).

Мы предприняли попытку расчета интенсивностей, исходя из «металлической» модели молекулы, т. е. из рассмотрения поведения π-электронов в одномерном потенциальном ящике с бесконечными стенками, размеры которого определяются размерами молекулы. Эта модель, впервые предложенная Бейлисом (6) и Куном (7), с успехом применялась к расчету частот и интенсивностей в электронных спектрах сопряженных систем (см., например, (8, 9)), диамагнитных восприимчивостей (10) и т. д. Метод потенциального ящика представляет собой вариант метода молекулярных орбит, имеющий преимущества физической наглядности и отказа от применения атомных волновых функций. Упрощенная форма потенциала обоснована достаточно надежно и позволяет пользоваться этим методом в приближенных расчетах. В частности, М. Г. Веселов и Т. Н. Рекашева (11) показали, что применение такой модели дает достаточно хорошие результаты, которые не улучшаются при замене бесконечных стенок ящика конечными, что приводит к большому усложнению расчетов. Поляризуемость π-электронов в ящике может быть вычислена при помощи дисперсионной формулы

$$a = \frac{1}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{|\mu_{N,\,N+k}|^2 \nu_{N,\,N+k}}{\nu_{N,\,N+k}^2 - \nu^2} \text{ а. е.}, \qquad (1)$$

где N — число уровней, занятых π-электронами; суммирование производится по всем свободным уровням k; $\mu_{N,N+k}$ — вероятность; $\nu_{N,N+k}$ — частота перехода; ν — частота падающего света.

Учет переходов $N - 1 \to N + 1$, $N + 2$, ...практически не влияет на значение a, так как для ящика с бесконечными стенками (1) быстро сходится. По этой же причине можно ограничиться первым членом сум-

мы (1). Подстановка значений $\mu_{N,N+k}$ и $\nu_{N,N+k}$ дает (при $\nu = 0$)

$$a \cong \frac{2^9 L^4 N^2}{3\pi^6} \frac{(N+1)}{(2N+1)^5}, \qquad (2)$$

где L — ширина ящика, которую можно приравнять сумме длин единичных и двойных связей и двух ковалентных радиусов атомов углерода на концах цепи. Расчет по формуле (2) дает удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями молекулярных поляризаций в ряду полиенов. Надо отметить, что аналогичный расчет, исходящий из вариационного метода Кирквуда, такого согласия не дает.

Интенсивность линии комбинационного рассеяния, отвечающей полносимметричному колебанию цепи, пропорциональна квадрату величины

$$\frac{\partial a}{\partial Q} = \frac{\partial a}{\partial L} \omega \sqrt{\frac{2N-1}{k}},$$

где Q — нормальная координата колебания; ω — его частота; k — динамический коэффициент. При этом можно показать, что часть производной $\partial a/\partial Q$, связанная не с π-, а с σ-электронами, относительно мала, и пренебречь ею. Расчет дает отношение интенсивностей в ряду этилен, бутадиен, гексатриен, равное 1 : 8 : 120, в согласии с данными П. П. Шорыгина ([3]), нашедшего 1 : 10 : 1000 (см. также ([12])).

Учитывая неполную эквивалентность сопряженных связей путем введения прямоугольных потенциальных барьеров на дне ящика в местах расположения единичных связей, мы получаем возможность вычисления относительных интенсивностей для линий, отвечающих различным валентным колебаниям цепи. Принимая вслед за М. Г. Веселовым и Т. Н. Рекашевой высоту барьера равной 0,04 а. е. и ширину его 2,76 а. е. = 1,54 Å и пользуясь валентно-силовой системой при решении механической задачи колебаний, мы получим для отношения интенсивностей линий 1635 и 1200 $см^{-1}$ в комбинационном спектре бутадиена величину 3,8. Экспериментальная оценка на основе визуально определенных почернений фотопластинки дает 2,5.

Аналогичные расчеты были проведены для галогеноэтиленов. Здесь мы воспользовались моделью, примененной М. Г. Веселовым и Т. Н. Рекашевой ([13]) для расчета дипольных моментов. Наличие электроотрицательного атома галогена моделируется прямоугольным углублением в ящике, глубина которого приравнена половине разности электроотрицательностей атома галогена и углерода.

Таблица 1

Молекула	Частота колебаний в $см^{-1}$		J_{C-Hal}/J_{C-Cl}		$J_{C=C}/J_{C-Hal}$	
	C—Hal	C=C	теория	опыт	теория	опыт
C_2H_3Cl	706	1601	(1)	(1)	1,0	1,7
C_2H_3Br	598	1593	1,8	2,3	0,8	0,6
C_2H_3J	535	1581	3,4	4,0	0,6	0,5

В табл. 1 приведены вычисленные относительные интенсивности и соответствующие экспериментальные значения по визуальной оценке почернений ([14]).

Последовательность экспериментальных значений удовлетворительно воспроизводится расчетом.

Подобный же расчет относительных интенсивностей в инфракрасном спектре C_2H_3Cl показывает, что, в согласии с опытом, интенсивность по-

лосы, отвечающей колебанию связи C — Cl, значительно превосходит интенсивность полосы связи C = C.

Несмотря на большое число упрощающих предположений и необходимость проведения более строгих расчетов (в частности, строгого решения задачи механики колебаний), полученные результаты доказывают возможность применять «металлическую» модель молекулы к расчетам интенсивностей в колебательных спектрах сопряженных систем.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
и Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
11 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, 1949. [2] М. В. Волькенштейн, ЖФХ, 17, 62 (1943); Acta Physicochim. URSS, 16, 20 (1941). [3] П. П. Шорыгин, Докторская диссертация; Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 276 (1946). [4] М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ, 18, 44 (1948). [5] П. П. Шорыгин, ЖФХ, 21, 1127 (1947). [6] N. Bayliss, J. Chem. Phys., 16, 287 (1948); 17, 1353 (1949); 18, 292 (1950). [7] H. Kuhn, J. Chem. Phys., 16, 840 (1948); 17, 1198 (1949); Experientia, 9, 41 (1953). [8] K. Ruedenberg, C. Sherr, J. Chem. Phys., 21, 1565 (1953). [9] М. В. Волькенштейн, Л. А. Боровинский, ДАН, 85, 737 (1952). [10] М. В. Волькенштейн, Л. А. Боровинский, ДАН, 85, 977 (1952). [11] М. Г. Веселов, Докторская диссертация, ЛГУ, 1952; Т. Н. Рекашева, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1954; ЖФХ, 28, 1129 (1954). [12] М. Д. Зепе, Кандидатская диссертация, Инст. физ. АН ЛатвССР, 1953. [13] М. Г. Веселов, Т. Н. Рекашева, Изв. АН СССР, сер. физ., 18, № 6, 711 (1954). [14] К. В. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952.