

РАЗНОСТИ ЭНЕРГИЙ ПОВОРОТНЫХ ИЗОМЕРОВ 2-ХЛОРБУТАНА

О. Д. Ульянова и Ю. А. Пентин

Ранее [1] нами был выполнен расчет частот и форм нормальных колебаний для всех принципиально возможных равновесных ядерных конфигураций молекул 2-хлорбутана и 2-бромбутана. С помощью этого расчета были выявлены и интерпретированы, в частности в спектре 2-хлорбутана, полосы средней интенсивности — 464 см^{-1} и 525 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям С—С—С и принадлежащие поворотным изомерам ТГ (или I) и ГГ (или III) соответственно (первая буква обозначает взаимное расположение метильных групп, вторая — относительное положение атома галогена и метильной группы).

Указанные полосы хорошо разрешены (рис. 2), что позволило нам проверить значения

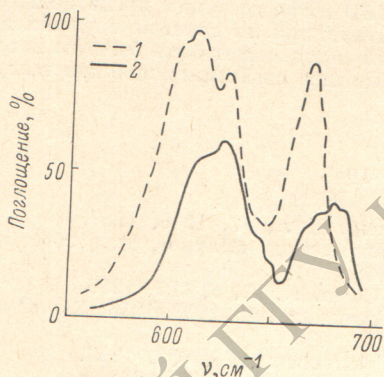


Рис. 1. Полосы валентных колебаний С—Сl в ИК спектре 2-хлорбутана.

1 — жидкость, 2 — газ.

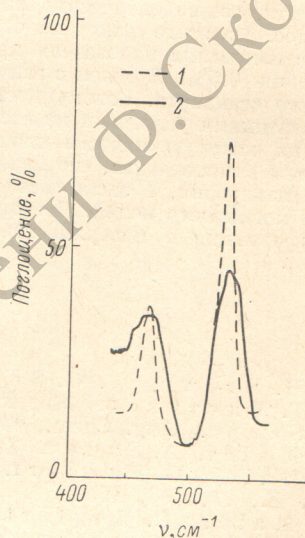


Рис. 2. Полосы деформационных колебаний С—С—С в ИК спектре 2-хлорбутана.

1 — жидкость при комнатной температуре, 2 — газ при температуре 50°C .

разностей энергий $\Delta E_{\text{III-I}}$ в газовой фазе, полученные с помощью приближенных методов [2, 4], путем непосредственного исследования температурной зависимости относительных интенсивностей этих полос в максимуме поглощения.

В жидкой фазе также было проведено аналогичное определение $\Delta E_{\text{III-I}}$. В этом последнем случае были сопоставлены значения $\Delta E_{\text{III-I}}$, полученные по паре полос валентных колебаний С—Сl (609 и 629 см^{-1} , рис. 1) и по указанной выше паре полос деформационных колебаний (рис. 2).

Исследование температурной зависимости относительных интенсивностей полос 464 и 525 см^{-1} проводилось при трех температурах: 26 , 42 и 60°C для жидкого состояния и 50 , 75 и 95°C — для газообразного состояния. Для каждой температуры и для

Метод	$\Delta E_{\text{III-I}}$ (жидк.), кал./моль	$\Delta E_{\text{III-I}}$ (газ.), кал./моль
Непосредственные измерения по паре ИК полос 464 и 525 см^{-1} [4]	760 ± 300	810 ± 100
Непосредственные измерения по паре ИК полос 609 и 629 см^{-1} [3]	650 ± 300	—
По уравнению Пентина и Татевского [5, 2]	—	700 ± 350

каждого отдельного опыта было записано по 5—6 ИК спектров с хорошей воспроизводимостью. Для жидкого 2-хлорбутана получены следующие средние значения разностей энергий ΔE_{II-I} : для первого опыта 777 кал./моль, для второго опыта 745 кал./моль. Таким образом, ΔE_{II-I} (средн.) составляет 760 кал./моль. Для газообразного 2-хлорбутана полученная величина ΔE_{II-I} (средн.) равна 810 кал./моль. В таблице сопоставлены значения разностей энергий поворотных изомеров ТГ и ГГ для жидкого и газообразного состояний, полученные по различным методам и оцененные с помощью приближенных методов.

Величины ΔE_{II-I} (газ), приведенные в таблице, хорошо согласуются между собой, что может служить критерием надежности приближенных методов [2, 4, 5].

Литература

- [1] Г. Керестури, О. Д. Ульянова, Ю. А. Пентин. Опт. и спектр., 26, 711, 1969.
- [2] А. И. Карелин, Ю. А. Пентин, О. Д. Ульянова. Ж. физ. химии, 41, 2681, 1967.
- [3] Л. П. Мелихова, Ю. А. Пентин, О. Д. Ульянова. Ж. структ. химии, 4, 535, 1963.
- [4] О. Д. Ульянова. Канд. дисс., М., 1969.
- [5] Ю. А. Пентин, В. М. Татевский. Ж. физ. химии, 31, 1830, 1957.

Поступило в Редакцию 16 июня 1969 г.

УДК 535.4+621.376

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФРАКЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 10.6 МКМ НА СТОЯЧЕЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ВОЛНЕ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Л. П. Кругликова и В. Е. Терентьев

1. С переходом от видимой области к инфракрасной мощность модулирующего напряжения, необходимая для получения той же глубины модуляции с помощью дифракционного модулятора, растет [1] пропорционально квадрату волны излучения.

В данном сообщении приведены результаты экспериментального исследования возможности снижения мощности возбуждающего напряжения за счет увеличения длины пути излучения в ультразвуковом поле при многократных отражениях от зеркальных покрытий, нанесенных на грани твердотельной акустической среды.

Интенсивность излучения в нулевом дифракционном максимуме зависит от размера ультразвукового поля в направлении распространения излучения l_0 , согласно выражению [1-3]

$$I \sim 1 - \frac{n^6 p^2 l_0^2 u^2}{\rho v^3 \lambda^2}. \quad (1)$$

Здесь n — показатель преломления, ρ — плотность, p — упругооптическая постоянная акустической среды, v — скорость звука, λ — длина волны излучения, u — амплитуда возбуждающего напряжения на излучателе ультразвука.

Выражение (1) выведено в предположении малости величины $\frac{2\pi \Delta n l_0}{\lambda}$, где Δn — амплитуда изменения показателя преломления.

Можно полагать, что при N проходах излучения через ультразвуковое поле для получения той же интенсивности дифракционного максимума достаточно в N^2 меньшей мощности возбуждающего напряжения.

Увеличение длины пути излучения в ультразвуковом поле при наклонном падении на ультразвуковую волну ограничено явлением фазовой демодуляции при пересечении излучением областей ультразвуковой волны, в которых изменения показателя преломления Δn имеют разные знаки [1].

Оптимальное значение числа проходов для рассматриваемого случая малой интенсивности ультразвука может быть рассчитано из условия равенства половины длины волны ультразвука величине смещения луча в плоскости, проходящей через направления распространения луча и ультразвука, в результате отклонения отражающих граней от взаимной параллельности в указанной плоскости на угол γ . С учетом расходимости излучения, составляющей угол 2η , оптимальное число проходов определится выражением

$$N_{\gamma, \eta} = \left\{ \frac{2\lambda}{[l_0 (2\gamma + \eta)]} \right\}^{1/2}, \quad (2)$$