

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.375.5

ИЗМЕНЕНИЕ РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МОЛЕКУЛ
В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ПРИ КОМБИНАЦИОННОМ
РАССЕЯНИИ СВЕТА

Н. К. Сидоров и Л. С. Стальмахова

Большинство исследований спектров комбинационного рассеяния (КР) производится в жидкой фазе, тогда как формула для интенсивности линий КР, полученная Плачеком в рамках теории поляризуемости, строго говоря, справедлива в применении лишь к газам и парам. Мерой интенсивности линии КР является величина $(5b'^2 + 13g'^2)$, $(b'$ и g' — след и анизотропия тензора производной поляризуемости), которая характеризует рассеивающую способность (РС) изолированной молекулы при j -м нормальном колебании.

В растворе при малых концентрациях излучающая молекула находится под воздействием окружающих молекул растворителя, влияние которых может привести к существенному изменению ее рассеивающей способности по сравнению с чистой жидкостью, когда излучающую молекулу окружают одноименные молекулы.

В настоящее время можно считать установленными ряд закономерностей в поведении интенсивности линий КР в растворах.

1. При переходе от чистой жидкости к раствору произвольной концентрации наблюдается увеличение (уменьшение) РС молекул одного компонента при одновременном уменьшении (увеличении) РС второго компонента по сравнению с РС чистых жидкостей.

2. Исследование концентрационной зависимости РС показало, что РС молекул данного вещества в растворе изменяется симбатно с показателем преломления раствора.

3. При заданной концентрации раствора с повышением температуры смеси интенсивность стоксовых линий КР обоих компонентов уменьшается. (Для чистой жидкости ход температурной зависимости интенсивности линии КР аналогичен).

Эти правила относятся ко всем линиям КР данного вещества независимо от их степени деполаризации, т. е. независимо от типа и формы колебаний молекулы, и, следовательно, являются результатом межмолекулярного взаимодействия. Первые две закономерности впервые были замечены Бобовичем с сотрудниками [1, 2], а третья — Соколовской [3]. Число исключений из указанных закономерностей сравнительно невелико. Из проанализированных нами экспериментальных данных для 148 линий КР, взятых из работ [1, 4-10], число исключений из первого правила составляет около 15%, причем большинство исключений приходится на работы [6] и относится к растворам фурана и растворам этилового спирта; число исключений из второго правила составляет около 8%.

Эти закономерности, естественно, не могут быть описаны формулой Плачека, полученной для не взаимодействующих молекул. Однако если в формулу Плачека ввести коррелирующий множитель, учитывающий влияние внутреннего поля в диэлектрике на изменение поляризуемости при колебании молекулы, то качественно эти закономерности легко объясняются.

Если рассмотреть величину относительной рассеивающей способности молекулы

$$B_j = \frac{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{раств.}}}{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{чист.}}},$$

которая учитывает изменение РС при j -м нормальном колебании в растворе по сравнению с чистой жидкостью, то для этой величины разными авторами предложены различные формулы

$$B_j^{(1)} = \left[\frac{3}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^2 \quad (1)$$

$$B_j^{(2)} = \left[\frac{3}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4 \left[\frac{2n_p^2 + 1}{2n^2 + 1} \left(\frac{n}{n_p}\right)^2 \right]^2 \quad (2)$$

$$B_j^{(3)} = \left[\frac{3}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4, \quad (3)$$

где n и n_p — показатели преломления чистой жидкости и раствора. Экспериментально величина B_j может быть определена по измеряемому значению $(I_{j \text{ раств.}} / I_{j \text{ чист.}}) (1/c) (n_p/n)^2$, где $I_{\text{набл.}}$ — наблюдаемая интенсивность линии КР, c — молярная концентрация.

Не следует переоценивать такого рода подход: внутреннее поле в диэлектрике, выражающееся через макроскопические свойства среды (показатель преломления), учитывает по существу лишь универсальные межмолекулярные взаимодействия, т. е. коллективные взаимодействия молекулы со всеми окружающими. Специфические же

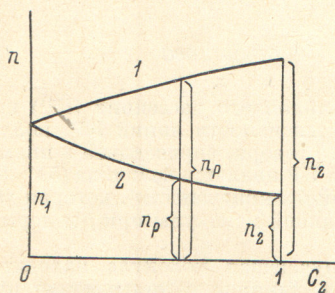


Рис. 1. Зависимость показателя преломления раствора от концентрации.

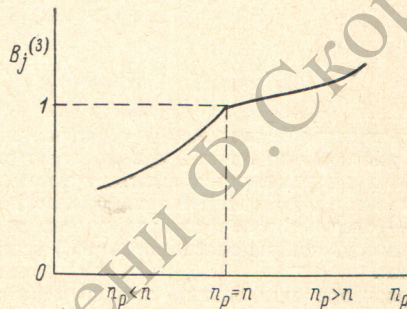


Рис. 2. Зависимость относительной рассеивающей способности в растворе по формуле (3).

Для формул (1) и (2) характер зависимости такой же, но она менее крутая.

взаимодействия, обычно локализованные на группе молекул и часто играющие преобладающую роль, не учитываются в рамках представлений о внутреннем поле. Поэтому большое количество исключений из описанных закономерностей следует ожидать для систем с сильным специфическим взаимодействием. В случае же, когда специфические взаимодействия проявляются как слабый фон на уровне универсальных, влияние внутреннего поля также может быть определяющим.¹

Все эти формулы качественно хорошо описывают указанные закономерности. Действительно, чаще всего n_p — монотонно возрастающая или убывающая функция концентрации (рис. 1). Тогда при смешении двух жидкостей с различными показателями преломления n_1 и n_2 показатель преломления раствора n_p обычно имеет промежуточное значение между показателями преломления смешиваемых жидкостей. Если $(n_1/n_p) < 1$, а $(n_2/n_p) > 1$ (кривая 1 на рис. 1), то, согласно формулам (1)–(3), $B_{j1} > 1$, а $B_{j2} < 1$; если же $(n_1/n_p) > 1$, а $(n_2/n_p) < 1$ (кривая 2 на рис. 1), то $B_{j1} < 1$, а $B_{j2} > 1$, т. е. при переходе от чистой жидкости к раствору увеличение РС одного компонента должно сопровождаться уменьшением РС всех линий КР другого компонента, или наоборот. Как отмечалось, это чаще всего и наблюдается на опыте.

Если показатели преломления смешиваемых жидкостей отличаются незначительно, то $B_{j1} \approx B_{j2} \approx 1$; в этом случае из-за значительных ошибок измерений интенсивностей линий КР (~10%) трудно сказать, что же больше — B_{j1} или B_{j2} , — и могут возникнуть кажущиеся исключения из первого правила.

В растворе с сильным специфическим межмолекулярным взаимодействием между компонентами (для которых кривая зависимости n_p от концентрации в отдельных случаях имеет максимум или минимум), строго говоря, нельзя использовать формулы (1)–(3) для описания поведения РС в спектрах КР. Механическое же применение формул (1)–(3) к таким растворам может приводить к результатам, не согласующимся с первой закономерностью, т. е. к «исключениям». На самом деле это не исключения,

¹ В связи с этим следует отметить, что укоренившееся представление, что при наличии специфических взаимодействий они всегда намного превосходят универсальные, в последнее время подвергается сомнению [7]. Наоборот, указывается, что в большинстве случаев универсальные взаимодействия могут существенно превосходить специфические. Только при наличии сильных специфических взаимодействий донорно-акцепторного типа они играют преобладающую роль.

а неправильное использование формул там, где они заведомо неприменимы. Действительно, наблюдаемые исключения относятся главным образом к растворам, компоненты которых образуют сильные водородные связи.

Учет влияния внутреннего поля также хорошо объясняет и вторую закономерность. Если данная жидкость с показателем преломления n смешивается с другой жидкостью, показатель преломления которой либо больше, либо меньше n , то в первом случае $n_p > n$, во втором же $n_p < n$. При плавном изменении концентрации смеси монотонно возрастает n_p , а значит, согласно формулам (1)–(3), монотонно меняется и V_j , в первом случае возрастая от единицы и выше, а во втором — от значения меньшего единицы до единицы (рис. 2). В точке $n_p = n$ всегда имеет место излом кривой, так как изменение V_j от значения меньшего единицы до значения большего единицы, т. е. переход через значение $V_j = 1$, соответствующее чистой жидкости, означает перемену растворителя.

Наконец, третья закономерность также может быть объяснена учетом влияния внутреннего поля. В самом деле, интенсивность линии КР в растворе $I_{\text{раств.}}$ может быть выражена через интенсивность ее в газе $I_{\text{газ}}$ следующим образом:

$$I_{\text{раств.}} = I_{\text{газ}} P_j, \quad (4)$$

или

$$\frac{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{раств.}}}{(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{газ}}} = P_j,$$

причем аналогично формулам (1)–(3) соответственно имеем

$$P_j^{(1)} = \left[\frac{n^2 + 2}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^2, \quad (5)$$

$$P_j^{(2)} = \left[\frac{n^2 + 2}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4 \left[\frac{2n_p^2 + 1}{3n_p^2} \right]^2, \quad (6)$$

$$P_j^{(3)} = \left[\frac{n^2 + 2}{\left(\frac{n}{n_p}\right)^2 + 2} \right]^4. \quad (7)$$

(При $n_p = n$ мы получаем коррелирующие множители для перехода от газа к чистой жидкости).

Как известно, с повышением температуры уменьшается показатель преломления жидкости (раствора), а значит, уменьшаются и $P_j^{(1)}$, $P_j^{(2)}$, $P_j^{(3)}$. С другой стороны, согласно формуле Плачека, $J_{\text{газ}}$ для стоксовых линий КР растет с температурой. Однако, как показывает расчет, темп уменьшения $P_j^{(1)} \div P_j^{(3)}$ значительно превосходит быстроту роста $J_{\text{газ}}$, так что, согласно формуле (4), $J_{\text{раств.}}$ уменьшается с возрастанием температуры, что и наблюдается на опыте.

Для антистоксовых линий КР имеет место обратная картина: быстрый рост с температурой величины $J_{\text{газ}}$ превосходит температурное уменьшение P_j , а потому интенсивность антистоксовых линий КР в растворах увеличивается с увеличением температуры.

Попутно заметим, что $J_{\text{раств.}} > J_{\text{газ}}$, т. е. $(5b'^2 + 13g'^2)_{\text{раств.}} > (5b'^2 + 13g'^2)_{\text{газ}}$, ибо $P_j > 1$ (так как всегда $n_p > 1$).

Авторы благодарны М. Л. Кацу за интерес к работе.

Литература

- [1] Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб. ЖЭТФ, 30, 189, 1956.
- [2] В. М. Пивоваров, Я. С. Бобович. Опт. и спектр., 3, 134, 1957.
- [3] А. И. Соколовская. Тр. ФИАН, 27, 63, 1964.
- [4] Юй Бао-шань, Ху Дай-линь, Су Бинь-ли. Ульскоэбао. Acta Phys. Sinica, 22, 714, 1966.
- [5] G. Fini, P. Mironе, P. Patella. J. Mol. Spectr., 28, 144, 1968.
- [6] Л. П. Калашникова, Н. К. Сидоров. Опт. и спектр., 28, 260, 1970; 29, 421, 1970.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 42, 1969.
- [8] W. S. Mallard, J. W. Straley. J. Chem. Phys., 27, 877, 1957.
- [9] В. М. Пивоваров. Опт. и спектр., 6, 401, 1959; 9, 266, 1960.
- [10] P. Mironе. Spectrochim. Acta, 22, 1897, 1966.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1972 г.