

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ

Н. В. Богачев и О. Г. Боков

Экспериментальные закономерности в температурной и концентрационной зависимости интенсивностей спектров КР в жидкостях и бинарных растворах сравниваются с теорией [4, 5]. Показано, что дополнение теории внутреннего поля в жидкостях учетом влияния ММВ на поляризуемости молекул значительно улучшает совпадение теории с экспериментом,

1. Известная формула Плачека [1] для интенсивности линий КР света справедлива только для газов, поскольку она не отражает влияние межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на спектры плотных сред. Это влияние отражается как на световом поле в среде, так и на спектроскопических характеристиках молекул по сравнению с их значениями в газе [2, 3]. Соответственно двум сторонам влияния ММВ в конденсированных средах выделяются две задачи спектроскопии ММВ.

В работах [4, 5] изучалась первая из указанных задач в применении к интенсивностям спектров КР в чистых жидкостях и растворах. Было показано, что рассеивающие способности (РС) молекул в жидкости и в растворе могут быть выражены через РС молекул в газе с помощью некоторых множителей (см. также [6])

$$PC_{(j)}^* = PC_{(j)} L^{(k)}, \quad (1)$$

$$PC_{(j)}^{раств.} = PC_{(j)}^* B^{(k)}, \quad (2)$$

где j означает номер колебания молекулы. Множители $L^{(k)}$, $B^{(k)}$ ($k=2, 3$ в обозначениях работы [6]) равны [4, 5]

$$L^{(2)} = \left(\frac{2n^2 + 1}{3n^2}\right)^2 \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^4, \quad L^{(3)} = \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^4, \quad (3)$$

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

где n и n_p — показатели преломления чистой жидкости и раствора.

Кроме эффектов светового поля, отраженных в (1), (2) присутствием множителей $L^{(k)}$ и $B^{(k)}$, на PC^* сказывается и вторая сторона влияния ММВ в жидкостях, которая, в частности, выражается в изменении поляризуемости молекулы в жидкости α по сравнению с поляризуемостью α_0 в газе. Последний факт выражается в том, что молярная рефракция в жидкости несколько отличается от молярной рефракции в газе [7]. Вместе с изменением средней поляризуемости при фазовом переходе изменяется и РС молекул.

Запишем связь между поляризуемостями α и α_0 с помощью некоторой функции, зависящей от межмолекулярных расстояний r в жидкости и температуры T

$$\alpha = \alpha_0 k(r, T). \quad (5)$$

Теоретический расчет функции $k(r, T)$ может быть сделан лишь в некоторых приближениях (см., например, [8, 9]) ввиду сложности динамики взаимодействия молекул в жидкостях. Однако для целей настоящей работы достаточно воспользоваться эмпирическим значением этой функции

$$k(r, T) = \frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{3}{4\pi N \alpha_0} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (6)$$

где N — число молекул в единице объема жидкости.

Используя методику вычисления РС^ж и РС^{раств.}, развитую в [4, 5], но различая теперь поляризуемости изолированной молекулы α_0 и молекулы жидкости α , нетрудно показать, что множители $L^{(k)}$ и $B^{(k)}$ должны быть переопределены следующим образом:

$$\tilde{L}^{(k)} = L^{(k)} [k(r, T)]^2, \quad (7)$$

$$\tilde{B}^{(k)} = B^{(k)} \left[\frac{k_p(r, T)}{k(r, T)} \right]^2. \quad (8)$$

Вводя в соотношения (1), (2) факторы $\tilde{L}^{(k)}$ и $\tilde{B}^{(k)}$

$$\text{РС}_{(j)}^{\text{ж}} = \text{РС}_{(j)}^{\text{р}} \tilde{L}^{(k)}, \quad (9)$$

$$\text{РС}_{(j)}^{\text{раств.}} = \text{РС}_{(j)}^{\text{ж}} \tilde{B}^{(k)}, \quad (10)$$

мы тем самым учитываем обе стороны влияния ММВ в чистых жидкостях и растворах на РС молекул. Вид функции $k_p(r, T)$, являющейся в растворах аналогом функции $k(r, T)$, будет установлен ниже.

2. На основе соотношений (9), (7) и (6) легко решить вопрос о температурной зависимости интенсивностей линий КР в чистых жидкостях, если воспользоваться формулой для интенсивности КР в жидкостях [6], следующей из теории Плачека

$$I_{(j)}^{\text{ж}}(T) = A_j \text{РС}_{(j)}^{\text{ж}} N_1 f_j(T) \left(\frac{n}{n_0} \right)^{\text{ж}} I_0. \quad (11)$$

Здесь n_0 и n — показатели преломления жидкости на частоте падающего и рассеянного света; I_0 — интенсивность возбуждающего света в воздухе; N_1 — число рассеивающих молекул жидкости; множитель A_j имеет вид

$$A_j = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{h}{8\pi^2 c} \frac{(\nu \mp \nu_j)^4}{\nu_j},$$

где ν и ν_j — частоты возбуждающего света и j -го колебания молекулы, h — постоянная Планка, c — скорость света; $f_j(T)$ — статистический фактор

$$f_j^{\text{г.}}(T) = \left[1 - \exp\left(\frac{-1.44\nu_j}{T}\right) \right]^{-1}, \quad f_j^{\text{ср.}}(T) = \left[\exp\left(\frac{1.44\nu_j}{T}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Отметим, что чисто оптический эффект изменения интенсивностей возбуждающего и рассеянного света при переходах луча из воздуха в жидкость и обратно отражен в (11) введением фактора [10] $(n/n_0)^{\text{ж}}$, который, впрочем, близок к единице ввиду малости дисперсии показателя преломления жидкости на частотах возбуждения и рассеяния.

Подставляя в (11) соотношения (9) и (7) и учитывая, что РС^г определяется лишь электрооптическими параметрами свободной молекулы и не зависит от температуры жидкости, так что в отношении $I_{(j)}^{\text{ж}}(T_1)/I_{(j)}^{\text{ж}}(T_2)$ при разных температурах РС^г исчезает, получим

$$\begin{aligned} \frac{I_{(j)}^{\text{ж}}(T_1)}{I_{(j)}^{\text{ж}}(T_2)} &= \frac{\rho(T_1) f_j(T_1) \text{РС}_{(j)}^{\text{ж}}(T_1)}{\rho(T_2) f_j(T_2) \text{РС}_{(j)}^{\text{ж}}(T_2)} = \\ &= \frac{\rho(T_1) f_j(T_1) L^{(k)}(T_1) [k(r, T_1)]^2}{\rho(T_2) f_j(T_2) L^{(k)}(T_2) [k(r, T_2)]^2} \equiv S^{(k)}(T) R(r, T), \end{aligned} \quad (12)$$

где $\rho(T)$ — плотность жидкости при заданной температуре. Функцию $R(r, T) \equiv [k(r, T_1)/k(r, T_2)]^2$ находим из соотношения (6) (пренебрегая изменением концентрации молекул при изменении температуры)

$$R(r, T) = \left[\frac{(n^2 - 1)_{T_1} (n^2 + 2)_{T_2}}{(n^2 + 2)_{T_1} (n^2 - 1)_{T_2}} \right]^2 \quad (13)$$

Формула (12) сравнивалась с имеющимися экспериментальными данными [11, 12] по температурной зависимости интенсивностей спектров КР

Таблица 1

Температурная зависимость интенсивностей линий КР света в некоторых жидкостях

Жидкость	$\nu_j, \text{см}^{-1}$	$\frac{T_1}{T_2}, \frac{\text{°K}}{\text{°K}}$	$R(r, T)$	$I_{(j)}^{\text{к}}(T_1)/I_{(j)}^{\text{к}}(T_2)$				эксперимент [11, 12]
				теория				
				$S(k)(T)$		$S(k)(T)R(r, T)$		
				$k=2$	$k=3$	$k=2$	$k=3$	
C_6H_6	992 ст.	298	1.107	1.13	1.15	1.25	1.27	1.35
		343						
	3164 обер-тон	301	1.051	1.08	1.09	1.14	1.16	1.24
		313						
CCl_4	217 ст.	253	1.230	1.11	1.11	1.36	1.36	1.33
		343						
	459 ст.	253	1.109	1.08	1.10	1.20	1.22	1.18
		298						
CS_2	459 аст.	298	1.117	0.84	0.86	0.94	0.96	0.92
		343						
	1540 обер-тон	285	1.115	1.14	1.16	1.27	1.29	1.32
		333						
CHCl_3	656 ст.	285	1.145	1.08	1.09	1.20	1.21	1.21
		313						
	366 ст.	223	1.153	1.10	1.12	1.26	1.29	1.16
		298						
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	786 ст.	223	1.254	1.16	1.20	1.45	1.50	1.30
		253						
	623 ст.	203	1.318	1.30	1.35	1.72	1.78	1.47
		323						
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	786 ст.	233	1.184	1.19	1.22	1.41	1.44	1.33
		323						
	623 ст.	203	1.113	1.05	1.07	1.17	1.19	1.11
		233						
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	623 ст.	298	1.065	1.05	1.06	1.12	1.13	1.12
		323						
	623 ст.	263	1.261	1.25	1.29	1.57	1.62	1.32
		373						
623 ст.	298	1.173	1.08	1.09	1.27	1.28	1.21	
	373							

в различных жидкостях (табл. 1). Заметим, что величины $S^{(k)}(T)$ дают теоретические значения отношения $I_{(j)}^*(T_1)/I_{(j)}^*(T_2)$ в теориях [4, 5].

3. Концентрационная зависимость интенсивностей КР в растворах может быть определена на основе выражения для интенсивности в растворе, приведенного в [6],

$$I_{(j)}^{\text{раств.}} = A_j \text{PC}_{(j)}^{\text{раств.}} N_1 f_j(T) (n/n_0)^{\text{раств.}} I_0. \quad (14)$$

На основании (14) и (11) находим с учетом (10) и (8)

$$\frac{I_{(j)}^{\text{раств.}}}{I_{(j)}^*} = \frac{\text{PC}_{(j)}^{\text{раств.}}}{\text{PC}_{(j)}^*} \frac{(n/n_0)^{\text{раств.}}}{(n/n_0)^*} \approx \tilde{B}^{(k)} = B^{(k)} \left[\frac{k_p(r, T)}{k(r, T)} \right]^2. \quad (15)$$

Таким образом, отношение рассеивающих способностей молекул в растворе и чистой жидкости можно непосредственно сравнивать с опытными данными по интенсивностям КР в этих средах.

Для расчета функции $k_p(r, T)$ обобщим соотношение (6) для случая бинарного раствора

$$\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi (N_1 \alpha_1^0 + N_2 \alpha_2^0) k_p(r, T), \quad (16)$$

где α_1^0 и α_2^0 — поляризуемости изолированных молекул растворенного вещества и растворителя, N_1 и N_2 — концентрации тех и других молекул. Объединяя (6) и (16), получим

$$\left[\frac{k_p(r, T)}{k(r, T)} \right]^2 = \left(\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} \right)^2 \frac{(n^2 + 2)^2 [\alpha_2^0 + C (1 - \frac{\alpha_2^0}{\alpha_1^0})]^{-2}}{(n^2 - 1) [\alpha_1^0 + C (1 - \frac{\alpha_2^0}{\alpha_1^0})]^{-2}}, \quad (17)$$

где C — молярная концентрация раствора.

Т а б л и ц а 2

Концентрационная зависимость интенсивностей линий КР света в некоторых жидкостях

Растворенное вещество	Растворитель	$\nu_j, \text{см}^{-1}$	$C, \%$	$\text{PC}_{(j)}^{\text{раств.}} / \text{PC}_{(j)}^*$				эксперимент [13, 14]	
				теория					
				$B(k)$		$\tilde{B}(k)$			
$k=2$	$k=3$	$k=2$	$k=3$						
$\text{CS}_2, \alpha_1^0=8.74$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}, \alpha_2^0=6.33$	665	13.25	0.68	0.61	0.49	0.44	0.40	
			40.33	0.75	0.68	0.56	0.51	0.55	
			71.14	0.85	0.80	0.71	0.67	0.70	
			83.28	0.90	0.82	0.80	0.78	0.77	
$\text{CHCl}_3, \alpha_1^0=8.23$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	667	16.64	0.89	0.85	0.90	0.92	0.87	
			56.30	0.95	0.91	0.93	0.92	0.94	
			79.88	0.96	0.94	0.95	0.93	0.98	
$\text{C}_6\text{H}_6, \alpha_1^0=10.3$	$\text{CCl}_4, \alpha_2^0=10.5$	992 (p), 606 (dp)	20	0.95	0.94	0.87	0.86	0.80	0.79
			40	0.98	0.96	0.91	0.90	0.84	0.80
			60	0.97	0.97	0.93	0.93	0.90	0.84
			80	0.99	0.98	0.96	0.95	0.95	0.86
$\text{CCl}_4, \alpha_1^0=10.5$	$\text{C}_6\text{H}_6, \alpha_2^0=10.3$	459 (p), 313 (dp)	20	1.04	1.06	1.13	1.16	1.43	1.32
			40	1.03	1.04	1.10	1.12	1.26	1.15
			60	1.01	1.02	1.05	1.06	1.16	1.04
			80	1.01	1.01	1.03	1.03	1.10	1.00
C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_{12}, \alpha_2^0=10.87$	992 (p), 606 (dp)	20	0.92	0.89	0.76	0.73	0.63	0.72
			40	0.93	0.91	0.79	0.78	0.68	0.74
			60	0.94	0.93	0.84	0.83	0.74	0.77
			80	0.97	0.96	0.88	0.91	0.81	0.84
C_6H_{12}	C_6H_6	802 (p), 1445 (dp)	20	1.07	1.11	1.30	1.35	1.25	0.60
			40	1.04	1.07	1.20	1.23	1.02	0.85
			60	1.03	1.04	1.12	1.14	1.00	0.94
			80	1.01	1.02	1.05	1.06	1.00	0.95

С помощью (15), (4) и (17) рассчитывались величины $\hat{B}^{(k)}$ ($k=2, 3$), которые сравнивались с опытными данными [13, 14] по концентрационной зависимости интенсивностей спектров КР в бинарных растворах (табл. 2).

4. Результаты сравнения теории с экспериментом, представленные в табл. 1, 2, показывают, что учет влияния ММВ на поляризуемости молекул в жидкостях, дополняющий теорию Онзагера для внутреннего поля, в большинстве случаев позволяет лучше объяснить экспериментальные закономерности в интенсивностях спектров КР в чистых жидкостях и растворах. Это обстоятельство объясняется, очевидно, тем, что множители $\tilde{L}^{(k)}$ и $\tilde{B}^{(k)}$ в отличие от факторов $L^{(k)}$ и $B^{(k)}$, введенных в [4, 5], содержат информацию не только о макроскопических свойствах жидкости, но и о микроскопических характеристиках взаимодействия молекул (в частности, об их поляризуемостях).

Отметим, что факторы $\tilde{L}^{(k)}$ и $\tilde{B}^{(k)}$ одинаковы для всех линий спектра КР молекулы. Это связано с тем, что теория, предложенная в [4, 5] и развитая здесь, не учитывает тензорных свойств поляризуемости анизотропных молекул и типов симметрии их колебаний.

Более детальная теория для интенсивностей КР света в жидкостях, в которой вместо средней поляризуемости молекул α_0 рассматривается тензор α_{ij}^0 , будет развита в следующих работах.

Авторы благодарны Н. К. Сидорову за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

- [1] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
- [2] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Опт. и спектр., 24, 691, 1968.
- [3] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [4] В. М. Пивоваров. Опт. и спектр., 9, 266, 1960.
- [5] P. Mirone. Spectrochim. Acta, 22, 1867, 1966.
- [6] Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова, Н. В. Богачев. Опт. и спектр., 30, 693, 1971.
- [7] В. Браун. Диэлектрики. ИЛ, М., 1961.
- [8] L. Jansen, P. Mazur. Physica, 21, 193, 208, 1955.
- [9] О. Г. Боков. Опт. и спектр., 34, 479, 996, 1973.
- [10] G. Eckhardt, W. G. Wagner. J. Mol. Spectr., 19, 407, 1966.
- [11] А. И. Соколовская. Тр. ФИАН, 27, 63, 1964.
- [12] Л. С. Стальмахова, Н. К. Сидоров, В. И. Курьшин. Изв. вузов, физика, № 5, 75, 1967.
- [13] G. Fini, P. Mirone, P. Pattella. J. Mol. Spectr., 28, 144, 1968.
- [14] Л. П. Кадашников, Н. К. Сидоров. Опт. и спектр., 28, 260, 1970.

Поступило в Редакцию 9 ноября 1972 г.