

ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ НИТРАТОВ

С. А. Кириллов

Интегральная интенсивность линии $\nu_1(I)$ в спектрах комбинационного рассеяния расплавленных нитратов лития, натрия и калия существенно зависит от температуры. Скорость изменения I с температурой не удается связать с параметрами броуновского поворотного движения нитрат-иона в ионной жидкости. Предполагается, что это обусловлено влиянием на температурную зависимость I нескольких факторов, в том числе переориентационного (корреляционного) и полевого. Обсуждается вопрос о возможности оценки степени ковалентности связи азот—кислород в нитрат-ионе по данным измерения I .

Введение

Температурная зависимость интенсивности линий (I) в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) (основные тона, стоксова область) выражается формулой, предсказывающей рост I с температурой [1]

$$I \propto \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\nu}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (1)$$

Эта формула удовлетворительно качественно, а в ряде случаев и количественно, описывает зависимость I от температуры для ионных кристаллов [2, 3]. Для стекол поведение I многообразно: она может уменьшаться при нагревании, увеличиваться и быть постоянной [4]. Для жидкостей формула (1) находится в резком противоречии с опытом: I , как правило, для них при возрастании температуры падает [3, 5, 6].

Вид зависимости $I=f(T)$ для жидкостей не определен однозначно, а теория вопроса пока не существует. Соколовская установила [5], что эта зависимость линейна. С другой стороны, Кондиленко и Бабич показали [6], что после некоторого уменьшения I возможно наличие участка, где $I \neq f(T)$, т. е. практически постоянна. Однако последние данные получены при температурах более высоких, чем температуры кипения изучавшихся жидкостей, а потому могут быть подвержены влиянию неизобаричности экспериментальных условий.

О причинах невыполнения для жидкостей теоретической зависимости (1) выдвигались различные точки зрения. Многие авторы склонны считать, что особую роль в этом играют межчастичные взаимодействия. Так, Бобович и Тулуб [3, 4] полагают, что изменения I обусловлены изменениями внутреннего поля в жидкости. Соколовская [5] связывает уменьшение I при нагревании с корреляционными взаимодействиями, которые проявляются главным образом благодаря наличию в жидкости флуктуаций ориентации оптически анизотропных частиц.

Если закономерности изменений I в кристаллах и молекулярных жидкостях изучены более или менее подробно, то для такого класса объектов, как ионные расплавы, экспериментальный материал весьма ограничен [7-10]. Продолжение исследований в этом направлении представляет несомненный интерес. Действительно, для ионных расплавов должны проявляться все

закономерности, присущие жидкостям. Тем не менее во многих исследованиях отмечалось близкое родство расплавленных солей и соответствующих им кристаллов [11-14].

В настоящей работе приводятся результаты измерений температурной зависимости I в СКР расплавленных нитратов лития, натрия и калия. Некоторые из этих веществ уже изучены в кристаллическом состоянии Числером [2], обнаружившим, что $I=f(T)$ подчиняется уравнению (1).

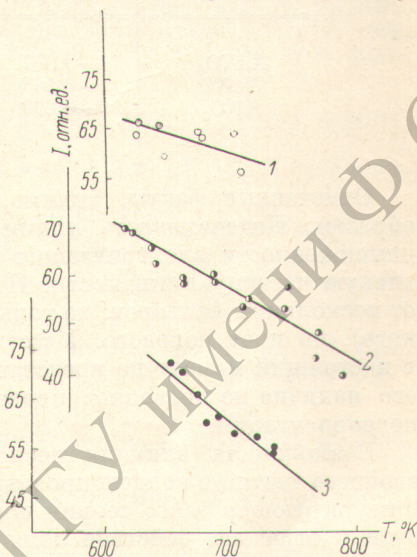
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследовали I линии ν_1 , отвечающей полносимметричному колебанию нитрат-иона. Спектры регистрировали при помощи двойного решеточного монохроматора ДФС-12 с фотоэлектрической записью в условиях возбуждения линией Hg-e (лампа ДРС-600А), как описано в [15]. Использовали печь и кювету, конструкция которых дана в [16]. Измерения I проводили так же, как и в работе [9]. Относительную молярную интегральную интенсивность рассчитывали согласно [5], вводя данные [17] по плотности и [18] по показателю преломления исследуемых расплавов. Спектральная ширина щели составляла 1.5 см^{-1} при ширине линии порядка 20 см^{-1} , скорость сканирования — $4.18 \text{ см}^{-1} \text{ мин}^{-1}$. Для каждого вещества на рисунке приведены результаты, полученные на одной и той же ступени усиления электронной схемы регистрации, хотя в действительности температурный интервал исследования был более широк. Данные аппроксимированы прямыми, рассчитанными по методу наименьших квадратов. Как видно, I для расплавленных нитратов существенно зависит от температуры и уменьшается при нагревании вещества.

Сопоставим полученные результаты с данными других работ. В [7, 10] для расплавленных нитратов одновалентных металлов зафиксированы изменения интенсивности, подобные наблюдавшимся в [6] для некоторых молекулярных жидкостей. После некоторого спада на участке порядка 50° начиная от температуры плавления I стабилизируется и оказывается практически постоянной. Причины расхождения этих данных с нашими неясны. Тем не менее укажем, что приводимые здесь величины для NaNO_3 очень хорошо согласуются с наблюдениями Бобовича и Тулуб [3], получивших $I_{825^\circ \text{K}}/I_{640^\circ \text{K}} = 0.60$, тогда как по нашим измерениям $I_{825^\circ \text{K}}/I_{640^\circ \text{K}} = 39/66 = 0.59$.

Таким образом, экспериментальные температурные зависимости I для расплавленных нитратов резко отклоняются от предсказываемых формулой (1), справедливой для этих веществ в кристаллическом состоянии [2], т. е. являются типичными для жидкостей.

Если на изменение I с температурой влияет броуновское поворотное движение ионов, то она должна зависеть от величины потенциального барьера их переориентации [5]. Мы рассчитали высоту этого барьера U_z для исследуемых расплавов [15, 19, 20] по температурной зависимости ширины линии ν_1 , используя теорию Валиева [21] и разработанный нами метод [22], однако связи между dI/dT и U_z обнаружить не удалось (см. таблицу).



Температурная зависимость интенсивности линии ν_1 в СКР расплавленных нитратов.

1 — нитрат лития, 2 — нитрат натрия, 3 — нитрат калия.

Так как броуновское поворотное движение характеризуется, согласно формуле

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\tau}{RT}\right), \quad (2)$$

несколькими параметрами, мы предположили, что более правильно было бы связывать dI/dT с величиной, отражающей время корреляции в жидкости, т. е. с τ или $d\tau/dT$. Но и в этом случае желаемой связи между рассчитанными величинами не наблюдается (см. таблицу).

Температурный коэффициент интенсивности (dI/dT), энергия активации переориентации (U_τ) и времена переориентации (τ) для нитратов одновалентных металлов

Соль	dI/dT , усл. ед./°К	U_τ , ккал./моль	$\tau_{пл}$, псек.	$\tau_{638^\circ K}$, псек.
LiNO ₃	-0.082	4.2	7.4	3.7
NaNO ₃	-0.143	2.7	3.0	2.5
KNO ₃	-0.206	4.8	4.3	3.4

Отмеченные факты, видимо, можно попытаться объяснить следующим образом. Интенсивность линии в спектре, согласно [23, 24], зависит от напряженности электрического поля, действующего на спектрально активную частицу в жидкости. Поэтому величина dI/dT , в общем, зависит от нескольких факторов: не только от переориентационного (корреляционного), но и от полевого. Учесть изменение последнего с температурой в настоящий момент не представляется возможным, но, очевидно, именно его наличие не позволяет провести сопоставление dI/dT с параметрами переориентации.

Возможность влияния нескольких факторов на спектроскопические свойства частиц в конденсированных средах была указана и Валиевым [25]. Фигурирующая в его теории ширины линии [21] «остаточная ширина» по сути и отражает действие поля других частиц на избранную.

О спектроскопическом критерии ковалентности связи азот—кислород в нитратных расплавах

На основании измерения I линии ν_1 в СКР расплавленных нитратов в работе [7] были сделаны выводы о степени ковалентности связи азот—кислород в нитрат-ионе. Авторы [7] полагали, что I в расплавах не зависит от температуры, и сравнивали данные, полученные для каждого конкретного расплава при разных температурах. Существование температурной зависимости I заставляет с осторожностью относиться к их выводам о прямой корреляции между ковалентностью связи в анионе и поляризующей способностью катиона. В самом деле, наши данные показывают (см. рисунок), что при температуре 600° К I (а, значит, и ковалентность связи N—O) возрастает от нитрата лития к нитрату калия. При температурах выше 750° К этот ряд обращается. Тот факт, что в «гомологическом ряду» нитратов температурная зависимость I выражается пересекающимися линиями, к сожалению, лишает нас оптического критерия степени ковалентности связи в указанных расплавах.

Наконец, можно полагать, что аналогичные зависимости могут иметь место и для молекулярных жидкостей или растворов. Поэтому представляется, что теоретическое описание изменения интенсивности линий при помещении молекулы из газа в раствор, из одного раствора в другой, а также при рассмотрении влияния ионного фона на молекулярные спектры различных растворителей и т. д. должно учитывать температурный фактор.

- [1] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Изд. «Наука», М., 1969.
- [2] Э. В. Числер. ФТТ, 7, 279, 1586, 1965; 11, 1272, 1969; Опт. и спектр., 22, 572, 1967.
- [3] Т. П. Тулуб, Я. С. Бобович. Опт. и спектр., 9, 669, 1960.
- [4] Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб. Опт. и спектр., 9, 747, 1960.
- [5] А. И. Соколовская. Тр. ФИАН, 27, 63, 1964.
- [6] И. И. Кондиленко, И. Л. Бабиц. УФЖ, 5, 532, 1960.
- [7] D. W. James, W. H. Leong. Chem. Commun., 1415, 1968; Trans. Farad. Soc., 66, 1948, 1970.
- [8] K. Balasubrahmaniam, G. J. Janz. J. Chem. Phys., 57, 4089, 1972.
- [9] Ю. К. Делимарский, С. А. Кириллов. ДАН УРСР, сер. Б, 247, 1973.
- [10] A. Eluard, K. Balasubrahmaniam, G. J. Janz. J. Chem. Phys., 59, 2756, 1973.
- [11] Н. Я. Клинов. Укр. хим. ж., 37, 1211, 1971; 38, 759, 1972; 39, 148, 1973.
- [12] А. А. Артамонов, А. В. Сечкарев. Изв. вузов, физика, № 7, 77, 1968.
- [13] G. H. Wegdam, R. Bonn, J. van der Elsken. Chem. Phys. Lett., 2, 182, 1968.
- [14] J. H. R. Clarke. Chem. Phys. Lett., 4, 39, 1969.
- [15] Ю. К. Делимарский, С. А. Кириллов. ДАН УРСР, сер. Б, 1071, 1972.
- [16] Ю. К. Делимарский, В. Д. Присяжный, С. П. Баранов. Укр. хим. ж., 39, 134, 1973.
- [17] Справочник по расплавленным солям, т. 1. Изд. «Химия», Л., 1971.
- [18] H. R. N. Jindall, G. W. Harrington. J. Phys. Chem., 71, 1688, 1967.
- [19] С. А. Кириллов. Автореф. канд. дисс., ИОНХ АН УССР, Киев, 1973.
- [20] Ю. К. Делимарский, С. А. Кириллов. Теор. и эксп. химия, 10, 201, 1974.
- [21] К. А. Валиев. Опт. и спектр., 12, 758, 1962.
- [22] С. А. Кириллов, И. Я. Ривелис. Ж. прикл. спектр., 19, 936, 1973.
- [23] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [24] А. З. Гаджиев. Ж. прикл. спектр., 16, 740, 1972; 18, 437, 1973.
- [25] К. А. Валиев. Опт. и спектр., 11, 465, 1961; ЖЭТФ, 42, 503, 1962; 43, 1154, 1963.

Поступило в Редакцию 11 декабря 1973 г.