

Н. И. РЕЗАЕВ, Г. Г. БАУЛА

ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРИНЫ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ

Исследованы эквимольные растворы бензол- CCl_4 , бензол-хлороформ, хлороформ-ацетон, ацетон- CCl_4 . Установлено, что ширины большинства линий не изменяются в растворах. Обнаружено большое уширение линии с частотой 3020 см^{-1} хлороформа в смеси с ацетоном, что объясняется локальным взаимодействием типа водородной связи между группой CH хлороформа и группой $\text{C}=\text{O}$ ацетона.

Исследование параметров линий комбинационного рассеяния в растворах важно как для теории спектров, так и для физики и химии жидкого состояния вещества. Оно необходимо и для молекулярного спектрального анализа. Частоты линий, а в последнее время их интенсивности, изучаются подробно. Между тем ширины линий спектров комбинационного рассеяния в растворах систематически не исследуются.

Измерение ширины линии связано с известными экспериментальными трудностями. Для регистрации контуров линий с малыми искажениями необходимо щель спектрального прибора делать достаточно узкой, что значительно уменьшает световой поток. Из-за этого ширины линий изучены гораздо хуже, чем другие параметры спектров комбинационного рассеяния даже у индивидуальных соединений.

Как было установлено ранее [1—4], в жидкостях деполяризованные линии комбинационного рассеяния в отличие от поляризованных сильно уширяются с ростом температуры. Это объясняется хаотической переориентацией молекул. В связи с этим интересно также исследовать влияние межмолекулярного взаимодействия на ширину линий в растворах.

Настоящая работа посвящена исследованию ширины линий спектров комбинационного рассеяния в некоторых органических растворителях, которые часто используются в молекулярной спектроскопии. Для изучения выбраны бездипольные молекулы бензола и CCl_4 и дипольные молекулы ацетона ($\mu=2,72 \text{ Д}$) и хлороформа ($\mu=1,15 \text{ Д}$). Эти вещества обладают рядом интенсивных линий с различной степенью деполяризации и различными формами колебания, что очень удобно для исследования. Изучались бинарные растворы: бензол- CCl_4 , бензол-хлороформ, хлороформ-ацетон, ацетон- CCl_4 . Концентрации со-

ставлялись таким образом, чтобы в каждом бинарном растворе число молекул обоих компонентов было одинаковым.

Измерения проводились на дифракционном спектрометре по методу, описанному ранее [5]. Точность измерения ширины линий окло 10%.

Ширины линий δ в чистом веществе и в растворе

$\nu, \text{см}^{-1}$		Преимущественная форма колебания	ρ	$\delta_{\text{чист.}}$ см^{-1}	$\delta_{\text{раств.}}$ см^{-1}	
					в CCl_4	в хлороформе
линии бензола	607	C—C деф.	0,88	6,8	5,7	6,3
	992	C—C вал.	0,11	1,9	1,7	1,7
	1178	H—C—C деф.	0,85	10,1	10,3	8,6
	1586	H—C—C деф.	0,81	10,9	10,2	10,6
	1606	H—C—C деф.	0,80	9,9	10,5	10,2
	3047	C—H вал.	0,88	13	13	—
	3062	C—H вал.	0,3	8,0	7,8	7,9
линии CCl_4	217	Cl—C—Cl деф.	0,85	7,7	7,0	7,5
	313	Cl—C—Cl деф.	0,84	8,0	8,3	7,9
	459	C—Cl вал.	0,03	7,5	8,0	7,1
	760	C—Cl вал.	0,82	23	21	—
	790	C—Cl вал.	0,81	25	23	—
линии ацетона	787	C—C вал.	P	11	12	—
	1429	CH_3 деф.	dp	38	34	—
	1707	C=O вал.	P	15	15	15
	2922	CH_3 вал.	P	14	14	13
линии хлороформа	262	Cl—C—Cl деф.	0,77	7,4	7,2	7,6
	366	Cl—C—Cl деф.	0,21	5,1	5,3	5,3
	667	H—C—Cl деф.				
	761	C—Cl вал.	0,10	4,1	4,1	4,2
	3020	C—Cl вал.	0,78	34	—	31
		C—H вал.	0,22	8,3	8,6	14,0

Результаты измерения приведены в таблице. Указаны частоты (волновые числа) линий $\nu, \text{см}^{-1}$. Значения частот взяты из литературных данных для чистых жидкостей. Как показали измерения, в растворах эти частоты не претерпели изменений в пределах точности измерений $\pm 2 \text{см}^{-1}$. В таблице приведены формы колебания, степени депolarизации линий ρ , ширины линий в чистом (индивидуальном) веществе $\delta_{\text{чист.}}$ и в растворе $\delta_{\text{раств.}}$. Ширины линий выражены в см^{-1} .

Из таблицы видно, что ширины большинства линий как поляризованных, так и депolarизованных в исследуемых растворах не изменяются. Небольшие изменения ширины наблюдаются у линии с частотой 607см^{-1} бензола в смеси с CCl_4 и у линии с частотой 1173см^{-1} бензола в смеси с хлороформом. Однако обращает на себя внимание

сильное уширение линии с частотой 3020 см^{-1} валентного колебания СН-группы хлороформа в смеси с ацетоном.

Исследования по интенсивностям инфракрасных полос поглощения [6—10], ядерному магнитному резонансу [11], а также по интенсивностям линий комбинационного рассеяния [12] дали возможность заключить, что в системе хлороформ-ацетон осуществляется водородная связь типа $\text{СН}\dots\text{О}=\text{С}$. Но эта водородная связь несколько необычна, поскольку не наблюдается заметного изменения частоты колебания группы СН хлороформа.

Значительное изменение ширины линии комбинационного рассеяния с частотой 3020 см^{-1} хлороформа в смеси с ацетоном подтверждает выводы о том, что в данной системе возникает водородная связь между группой $\text{С}=\text{О}$ ацетона и группой СН хлороформа. Как следует из таблицы, в смеси хлороформа с бензолом, где межмолекулярное взаимодействие, по-видимому, меньше влияет на группу СН хлороформа, линия с частотой 3020 см^{-1} не изменяет своей ширины при переходе от чистого вещества к раствору. Водородная связь, заметно уширяя линию валентного колебания СН-группы хлороформа, не оказывает никакого влияния на ширину линии валентного колебания группы $\text{С}=\text{О}$ ацетона.

Итак, в исследованных растворах только в одном случае, а именно, когда группа СН хлороформа вступает в локальное взаимодействие наблюдается сильное уширение линии.

В заключение выражаем благодарность П. А. Бажулину за постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резаев Н. И. «Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии», 1. Изд-во Львовского ун-та, 1957, стр. 230.
2. Резаев Н. И. «Вестн. моск. ун-та», сер. мат., мех., астроном., физ., химии, № 2, 145, 1957.
3. Резаев Н. И., Андреев Н. С. «Оптика и спектроскопия», 7, 119, 1959.
4. Раков А. В. «Оптика и спектроскопия», 7, 202, 1959.
5. Резаев Н. И., Бажулин П. А. «Оптика и спектроскопия», 1, 715, 1956.
6. Huggins C. M., Pimentel G. C. J. Chem. Phys., 23, 896, 1955.
7. Lord R., Nolin B., Stidham H. J. Amer. Chem. Soc., 77, 1365, 1955.
8. Чулановский В. М., Бургова М. П. «Оптика и спектроскопия», 2, 330, 1957.
9. Чулановский В. М. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 22, 1103, 1958.
10. Денисов Г. С., Семенова А. Е. Сборник по молекулярной спектроскопии. Изд-во Лен. ун-та, 1960, стр. 100.
11. Huggins C. M., Pimentel G. C., Schoolery J. N., J. Chem. Phys., 23, 1244, 1955.
12. Бородько Ю. Г., Сыркин Я. К. «ДАН СССР», 131, № 4, 868, 1960.

Поступила в редакцию
14. 4 1962 г.

Кафедра
оптики