



П. А. БАЖУЛИН, Н. Г. БЕКМЕДОВА

## ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Исследована зависимость интегральных интенсивностей ряда полос бензола и циклогексана от агрегатного состояния. Интенсивности различных полос поглощения при переходе вещества из одного состояния в другое изменяются неодинаково. Исследована температурная зависимость интегральной интенсивности инфракрасных полос поглощения в кристаллическом состоянии. Показано, что интенсивность полос поглощения в кристаллическом состоянии не меняется с температурой. Проведено обсуждение полученных результатов.

Изменению интенсивностей инфракрасных полос поглощения при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое за последнее время уделяется все больше внимания. Это связано с тем, что указанные данные позволяют судить о межмолекулярном взаимодействии, структуре молекул, а также могут быть использованы при расчетах электрооптических параметров молекулы. Наибольший интерес представляет интегральный показатель поглощения. Однако число работ, посвященных этим вопросам, очень мало. Особенно мало работ по изучению параметров спектров поглощения веществ в кристаллической фазе.

В более ранних работах авторы [1, 2] обращали внимание в основном на изменение частот, полуширин и интенсивностей в максимуме при фазовых переходах. Лишь в последующих работах [3, 4, 5] стали измерять и интегральный показатель поглощения  $K_{\infty}$ . Однако экспериментальные результаты не имеют однозначного характера. Совершенно недостаточно данных для установления закономерностей температурной зависимости  $K_{\infty}$  и его поведения при фазовых переходах.

Нами были проведены исследования изменения интегральных интенсивностей при переходе жидкость — твердое тело и температурная зависимость  $K_{\infty}$  в кристаллической фазе для бензола и циклогексана.

### Методика

Спектры инфракрасного поглощения снимались на однолучевом инфракрасном спектрометре. Заводская модель прибора была несколько усовершенствована. Фотоэлектрооптический усилитель системы Козырева был заменен усилителем переменного тока, регистрация спектров поглощения производилась потенциометром ЭПП-09. Спектральная ши-

рина щели при записи спектров колебалась от 1,5 до 3,0 см<sup>-1</sup>. Поэтому возможные поправки на щель интегральной интенсивности не превышали 3%.

Рассеянный свет в области свыше 10 м исключался путем записывания линии стопроцентного пропускания с пластинкой LiF перед входной щелью.

Линия фона записывалась таким образом, чтобы она касалась крыльев полосы поглощения и подводилась к крыльям полосы поглощения там, где заведомо не предполагалось наложения соседних полос. Для полос кристаллического циклогексана фон был незначителен и почти не отличался от фона для жидкого циклогексана. Для кристаллического бензола он был несколько больше.

Интегральный показатель поглощения  $K_{\infty} = \frac{1}{cd} \int \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) dv$  измерялся в единицах см<sup>2</sup> · молек<sup>-1</sup> · сек<sup>-1</sup>. Интегральный показатель поглощения и другие параметры измерялись для бензола и циклогексана в двух состояниях: жидком и кристаллическом при температурах, близких к фазовым переходам (температура плавления бензола +5,5°, циклогексана — +6,5°). Жидкость замораживалась азотом в обычной кювете, помещенной в криостате [6, 7]. Температура измерялась термпарой медь—константан, толщина пленки, образованной при замораживании, предполагалась равной толщине жидкого слоя. Измерение спектров поглощения проводили при различных толщинах абсорбционного слоя и разных толщинах пластинок, составляющих кювету; изменяли скорость замораживания, прогревали кювету с веществом до температуры плавления и снова замораживали — во всех случаях результаты отличались друг от друга не больше, чем на 15%. Это показывает, что деформация при образовании кристаллической пленки незначительна, и наше предположение о равенстве толщины кристаллической пленки, толщине замораживаемой жидкости, очевидно, верно.

Для учета отраженного света провели измерения интенсивностей с двумя кюветами по методике, описанной в работе [8]. Поправку на отраженный свет для интенсивности оценили по работе [9]. Оба метода дают увеличение интенсивности на 5—10% при введении поправки на отраженный свет.

Поправка на изменение плотности вещества с температурой не вводилась, так как увеличение плотности при уменьшении температуры на 100° не превышает 5% [10] для молекулярных неполярных кристаллов.

В работе изучались следующие полосы поглощения бензола и циклогексана:

Вещество	$\nu_{cm^{-1}}$	Тип колебания
бензол C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1036	δ (HCC)
	3060	
	3047	ν (CH)
	3080	ν (CH)
циклогексан C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	865	ν (CC)
	902	δ (HCH)
	1270	δ (HCC)

Все вещества для исследования брали химически чистыми и дополнительно подвергались тщательной перегонке.

## Результаты и их обсуждение

Результаты измерений интегральной интенсивности для жидкого и кристаллического бензола вблизи фазового перехода приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены результаты аналогичных измерений для циклогексана. Наши результаты для бензола, как видно из табл. 1, хорошо согласуются с данными работы [3] и в два раза отличаются от результатов работы [11]. В табл. 3 приводятся отношения интегральных интенсивностей жидкость—кристалл. Эти данные показывают, что интегральные интенсивности разных полос поглощения претерпевают неодинаковые изменения даже для одного вещества. Необходимо отметить, что наибольшие изменения интегральной интенсивности для бензола при переходе из жидкого в кристаллическое состояние наблюдаются для валентных СН-колебаний. В циклогексане наибольшее изменение происходит для валентных СН-колебаний кольца. В первом случае интенсивность уменьшается более чем в два раза, во втором — увеличивается в два раза. Полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям как бензола, так и циклогексана, изменяются значительно меньше.

Так как в молекулярных, неполярных кристаллах, как известно [12], показатель преломления не зависит от температуры и почти не меняется при переходе из жидкого состояния в кристаллическое, то изменение интенсивности нельзя объяснить лишь теорией внутреннего поля Лорентца, тем более что величина эффекта неодинакова для различных полос одного и того же вещества.

Очевидно, необходимо учитывать влияние изменения динамических характеристик молекулы при переходе в кристаллическое состояние.

Бензол ( $K_{\infty} \cdot 10^8$ )

Таблица 1

Агрегатное состояние	$\nu, \text{см}^{-1}$			Литературные источники
	1036	3060	3047 3060 3080	
Жидкость	5,8 5,9 8,9	3,0 2,7 —	24,8 24,9 41,8	Данные авторов [22] [21]
Кристалл	7,6 6,9 3,3	1,5 1,4 1,0	10,0 11,1 5,7	Данные авторов [3] [13]

Циклогексан ( $K_{\infty} \cdot 10^8$ )

Таблица 2

Агрегатное состояние	$\nu, \text{см}^{-1}$			Литературные источники
	870	902	1270	
Жидкость	2,4 2,2	1,6 1,5	— 2,0	Данные авторов [23]
Кристалл	4,7	2,5	2,4	Данные авторов

Таблица 3

Вещество	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\frac{K_{\text{ож}}}{K_{\text{окр}}}$
Бензол $\text{C}_6\text{H}_6$	1036	0,76
	3060	2,0
	3047	2,5
	3060	
	3080	
Циклогексан $\text{C}_6\text{H}_{12}$	870	0,5
	902	0,64
	1270	0,83

В кристаллической фазе полосы поглощения бензола  $\nu=1036 \text{ см}^{-1}$ ,  $3047 \text{ см}^{-1}$  и  $3080 \text{ см}^{-1}$  расщепляются на две полосы. Расстояние между максимумами соответственно составляют  $6 \text{ см}^{-1}$ ,  $6 \text{ см}^{-1}$  и  $4,5 \text{ см}^{-1}$ . Отношение интенсивностей расщепленных полос  $\nu=1033 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu=1039 \text{ см}^{-1}$  равно 2,2; с изменением температуры это соотношение не меняется.

В кристаллическом циклогексане до  $-85^\circ$  изученные полосы поглощения не расщеплялись на компоненты. Но при  $-85^\circ$ , согласно данным ряда работ, в частности [13], происходит переход во вторую кристаллическую фазу. В этой области температур мы наблюдали заметное расщепление полосы поглощения  $\nu=902 \text{ см}^{-1}$  на два компонента с расстояниями между максимумами  $4 \text{ см}^{-1}$ . Однако интегральные показатели поглощения этой полосы в первой и второй кристаллических фазах не отличаются друг от друга. Авторы работы [2], исследовавшие циклогексан в четырех состояниях, в том числе и двух кристаллических, не обнаружили расщепления полосы  $\nu=902 \text{ см}^{-1}$  во втором кристаллическом состоянии. Однако это можно объяснить большой спектральной щелью, с которой снимались спектры поглощения.

Представляет также интерес изучение температурной зависимости вещества в кристаллическом состоянии и сопоставление этих данных с существующей теоретической работой Стрижевского [14]. Необходимо отметить, что литературные данные по этому вопросу не дают возможности судить о закономерностях изменения интенсивности с температурой. Так, в работах [15—18] наблюдается как уменьшение, так и увеличение интенсивности с температурой. В то же время для полос поглощения некоторых веществ температурная зависимость интенсивности не обнаружена. Величина эффекта в этих работах различна и не превышает 20% при изменении температуры на  $100^\circ$ . Однако даже для одной полосы, например,  $1036 \text{ см}^{-1}$  бензола, литературные данные имеют противоречивый характер. Так, в работе [19] уменьшение температуры от  $-17$  до  $-170^\circ$  приводит к снижению интенсивности на 40 относительных единиц. В работе же [3] зависимости интенсивности от температуры не обнаружено.

Мы провели исследования температурной зависимости интенсивностей для ряда линий бензола и циклогексана в кристаллическом состоянии в интервале температур от  $-10$  до  $-170^\circ$ . Результаты наших измерений приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, в указанном интервале температур интенсивности полос остаются неизменными. Наши данные для бензола находятся в согласии с работой [3].

Анализируя все экспериментальные результаты, необходимо отметить, что интегральная интенсивность, как правило, линейно связана с температурой. При этом с увеличением температуры показатель поглощения в максимуме ( $K_{\max}$ ) уменьшается, а полуширина полосы увеличивается. На рис. 2 приводится зависимость полуширины полос циклогексана от температуры.

Все приведенные экспериментальные результаты находятся в основном в согласии с теоретическими работами [20, 14]. В [14] исследована температурная зависимость поглощения света в молекулярных

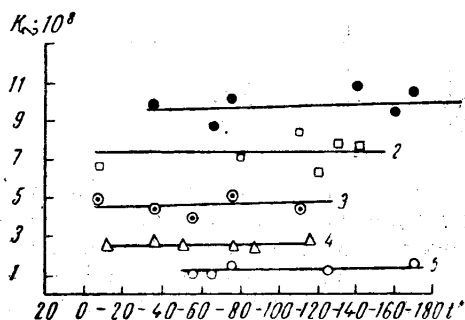


Рис. 1. Температурная зависимость интегрального показателя поглощения кристаллического бензола и циклогексана: 1 — 3030 — 3060 — 3080  $\text{см}^{-1}$  бензола, 2 — 1036  $\text{см}^{-1}$  бензола, 3 — 807  $\text{см}^{-1}$  циклогексана, 4 — 902  $\text{см}^{-1}$  циклогексана, 5 — 3060  $\text{см}^{-1}$  бензола.

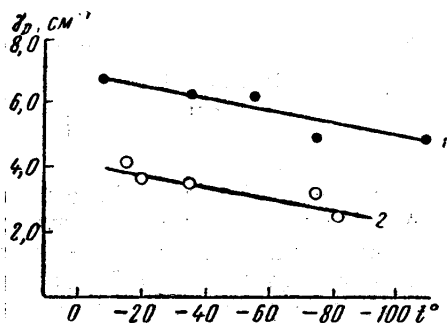


Рис. 2. Зависимость полуширины полос поглощения кристаллического циклогексана от температуры: 1 — 870  $\text{см}^{-1}$ , 2 — 902  $\text{см}^{-1}$ .

кристаллах для случая слабого экситон-фононного взаимодействия. Зависимость показателя поглощения от температуры выражается следующей формулой:

$$K_{\nu} = \frac{\frac{\alpha g T}{4\omega\sqrt{n}}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{g^2 T^2}{4}},$$

где  $\omega$  — частота монохроматической электромагнитной волны,  $T$  — абсолютная температура,  $n$  — показатель преломления;  $g$  и  $\alpha$  определяют соответственно формулами (10) и (15) работы [14].

В максимуме, т. е. при  $\omega = \omega_0$

$$K_{\max} = \frac{\text{const}}{T},$$

т. е. показатель поглощения в максимуме с повышением температуры уменьшается. В области крыльев, где  $|\omega_0 - \omega| \ll \frac{gT}{2}$ , показатель поглощения становится пропорциональным температуре  $K_{\nu} \sim T$ . А для полос поглощения, близких по форме к дисперсионным, т. е. со слабой зависимостью  $g$  от  $\omega$ , величина интегрального поглощения очень слабо зависит от температуры. Ожидается, что температурная зависимость  $K_{\infty}$  будет значительной, если контур не дисперсионный.

Наши измерения показали, что полосы поглощения  $\nu = 3060 \text{ см}^{-1}$  бензола и  $\nu = 902 \text{ см}^{-1}$  циклогексана имеют симметричный дисперсионный контур. Другие полосы поглощения обладают контуром, промежуточным между дисперсионным и гауссовским. Однако  $K_{\infty}$  всех полос

не проявляет зависимости от температуры. Для более точных выводов указанной зависимости необходимо знать, как меняется  $\gamma$  от  $\omega$ . Величина  $\gamma$  определяется формулой (10) работы [14].

Итак, полученные результаты по температурной зависимости параметров спектров поглощения в кристаллическом состоянии качественно согласуются с выводами работы Стрижевского [14], однако в настоящее время теория не дает еще возможности оценить величину эффекта количественно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Halford R. S., Schaeffer Q. O. J. Chem. Phys., 14, 141, 1946.
2. Carpenter G. B., Halford R. S. J. Chem. Phys., 15, 2, 1947.
3. Hollenberg J. L., Dows D. A. J. Chem. Phys., 34, 1061, 1961.
4. Dows D. A., Hollenberg J. L. J. Chem. Phys., 32, 1581, 1960.
5. Person W., Swenson C. J. Chem. Phys., 33, 56, 1960.
6. Смирнов В. Н. «Вестн. Моск. ун-та», сер. мат., механ., астрон., физ., химии, № 1, 61, 1959.
7. Никитин. «Приборы и техника эксперимента», № 1, 116, 1957.
8. Лисица М. П., Малинко В. Н. «Оптика и спектроскопия», 4, вып. 4, 455, 1968.
9. Shiro Macda, Schatz P. N. J. Chem. Phys., 35, 1617, 1961.
10. Кожин В. М., Китайгородских А. И. ЖФХ, 29, 2074, 1955.
11. Person W., Swenson C. J. Chem. Phys., 33, 233, 1960.
12. Браун В. Диэлектрики. ИЛ, М., 1961.
13. Andrew E. R., Eedes R. G. Proc. Roy. Soc., 216, 398, 1953.
14. Стрижевский В. Л. «Оптика и спектроскопия», 8, вып. 5, 623, 1960.
15. Лисица М. П., Малинко В. Н. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 22, вып. 9, 1117, 1958.
16. Лисица М. П., Халиманова И. Н. «Оптика и спектроскопия», 11, вып. 2, 332, 1961.
17. Вакуленко О. В., Кирей Г. Г., Лисица М. П. «Оптика и спектроскопия», 11, вып. 2, 196, 1961.
18. Лисица М. П., Малинко В. Н., Халиманова И. Н. «Оптика и спектроскопия», 7, вып. 5, 638, 1959.
19. Mair R. D., Horning R. F. J. Chem. Phys., 17, 1236, 1949.
20. Давыдов А. С. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Изд-во АН УССР, Киев, 1951.
21. Schatz P. N. J. Chem. Phys., 32, 894, 1960.
22. Hisatsune J., Jajadewarra E. C. J. Chem. Phys., 32, 565, 1960.
23. Бажулин П. А., Смирнов В. Н. «Оптика и спектроскопия», 6, вып. 6, 745, 1959.

Поступила в редакцию  
7. 5 1963 г.

Кафедра  
оптики