

分子间相互作用对联合散射谱带 强度的影响*

于宝善 胡代林 苏滨丽
(中国科学院)

提 要

测量了苯在八种溶液中不同浓度下联合散射谱带 992 cm^{-1} 的积分强度及溶液折射率。研究了谱带强度、浓度、折射率与苯在这些溶液中吸收频率之间的相互关系。结果表明, 谱带强度随浓度的偏离系与溶液折射率与苯折射率之差成正比。在不同溶液中的谱带强度与其折射率成直线关系, 即强度与溶液的性质无关, 只与折射率有关。谱带强度与苯在这些溶液中的吸收频率共振因子成正比关系。从介质对电子吸收谱带的扰动观点以共振联合散射效应讨论了实验结果。

一、引 言

用联合散射光谱法测定分子的浓度是基于这样的假定: 即测量的散射光强度比例于分子的体积浓度 $I = kN$ 。但近几年来注意到联合散射光谱带的强度不与溶液中组分的浓度成直线比例关系。因此无论是利用谱带强度以进行溶液中分子的定量分析或计算化学键的极化率导数时, 都需要考虑在溶液中分子间相互作用对谱带强度的影响。Rea^[1,2] 认为影响联合散射谱带强度测量的因素有两个: 一是折射率的光学或几何效应; 另一个是内场效应。光学效应是当光通过溶液时, 在界面上经受多次不同程度的反射与折射然后到达接收器, 这是同溶液与散射池的折射率有关的。一般说来这个效应的影响是较小的^[1], Соколовская^[3] 的实验表明, 对于一般液体来说, 光学效应所造成的反射损失约占1%。内场效应是同散射光强度依赖于入射光在散射分子处的电场强度的振幅这一事实有关的, 而此场强又依赖于介质的折射率。许多作者研究了溶液折射率同联合散射谱带强度的关系。Bernstein 等人^[4] 首先指出了分子相互作用对谱带强度的影响。Бобович 等人^[5] 认为多数溶液中的强度是降低了, 并且二元溶液中两组分的谱带强度是加和性的。嗣后 Пивоваров 等人^[6,7] 研究了多种二元溶液在不同浓度下谱带强度的反常行为, 有的溶液强度增大了, 有的降低了, 并在氯仿-苯系统观察到 S 形的浓度-强度关系, 并初步将谱带强度与组分折射率联系起来, 他仍以电子跃迁的参数变化来解释这些现象。Rea^[1] 研究了多种二元组分溶液体系的谱带强度与浓度及折射率的关系, 得出二者是近似的直线关系, 但仍是二元体系的单个比较, 而缺少全面的概念。Facer 与 Tompson^[8] 近来在这些工作的基础上研究了 $c = 0$ 谱带在各种溶剂中的强度, 他虽仍然不是二元溶液单个地

* 1965年11月22日收到。

比较而是统一的观察,但由于采用的溶剂折射率都比溶质的低,故只看到强度的降低而没有增高。Minc 等人^[9]从氢键作用观点研究了强度的变化。Bernstein^[10]最近计算了内场效应,同时定量地考虑了分子间的极化作用对谱带强度的影响。综上所述,这些工作多是观察个别现象,而关于溶液的浓度、折射率及电子吸收光谱同联合散射谱带强度的全面关系及内在联系尚不够清楚。本工作试就苯在不同溶剂中谱带强度的变化来讨论上述关系。

二、实 验

测量了苯在八种溶剂中苯的全对称苯环振动992厘米⁻¹谱带的积分强度。溶液的浓度范围是12.5—100%,联合散射光谱是在ИСП-51型三玻璃棱镜摄谱仪上得到,用ПРК-2型汞灯的4358埃线作为激发光源。摄谱仪附有ФЭП-1型光电附加器直接记录下光谱。

当苯的992厘米⁻¹谱带与溶剂的谱带有所迭加时,用图解法扣去溶剂谱带的强度。使用求积仪量出谱带面积,作为积分强度,接收系统的光电倍增管的光谱灵敏度是用一钨丝灯谱校正的。所有测量出的苯谱带强度都与四氯化碳的459厘米⁻¹谱带强度作了比较,以此作为标准。根据Woodward等人^[11]提出的由于溶液的折射率与纯四氯化碳的折射率不同,当散射光从散射池出来时二者的折射情况亦不同。所以摄谱仪所“看”到的散射液体的体积亦不同,因此认为记录下来的散射光应与 n^2 成正比。因为我们的全部测量是在室温下进行的,故没有在另加温度下对谱带强度进行校正。同时因只记录了一条谱带,且这谱带频率未变,故没有在另加频率下校正过。按照下式求出谱带的相对强度为

$$I = \frac{S_{\text{苯}}}{S_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{n_{\text{苯}}^2}{n_{\text{CCl}_4}^2} \cdot \frac{\sigma_{\text{苯}}}{\sigma_{\text{CCl}_4}} \cdot \frac{C_{\text{CCl}_4}}{C_{\text{苯}}}$$

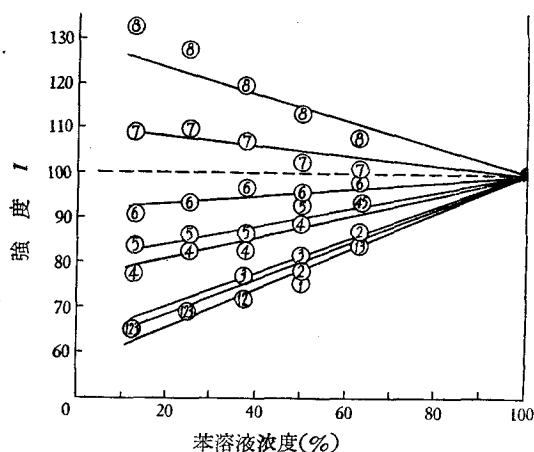
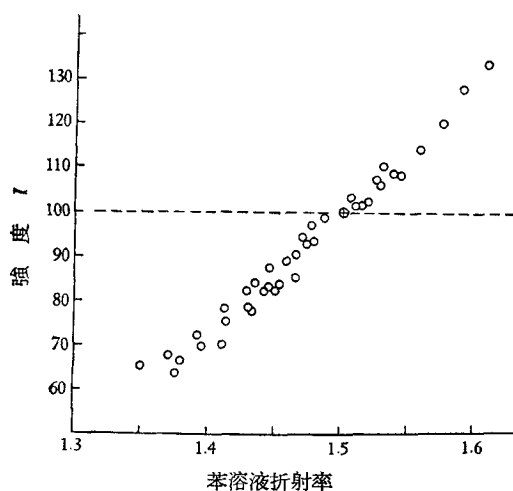
式中 S 为测量出的谱带面积, n 为折射率, σ 为光电倍增管的灵敏度, C 为克分子浓度。“溶”字表示溶液的, CCl_4 表示四氯化碳的。为了能够便于比较各种溶液中苯992厘米⁻¹谱带的强度,每种溶剂中各个浓度的溶液的强度都以100%苯的谱带强度作为100,与之作比较。这样测量出强度的误差约在10%左右。

三、结果与讨论

测出的苯在八种溶剂中992厘米⁻¹谱带强度与溶液的浓度及折射率关系表明在表1上,图1画着强度与浓度的关系。由此看出,各种溶液的浓度与强度的关系中,溶液强度远远偏离于纯苯的强度。对于所有的溶液,浓度越小其偏离越大,随着浓度的增大,溶液强度逐渐接近于纯苯的强度。各种溶液谱带强度的浓度行为基本上同Rea和Tompson的工作一样,是接近直线的平滑曲线。但同Пивоваров的工作不一致,在文献[6]中当浓度趋于零时,谱带强度也接近于纯苯的强度。同时在氯仿-苯系统中也没有观察到S形曲线。在 CS_2 及四氢萘溶液情况下则观察到强度的增大。在此八种溶剂中最大与最小的强度(当浓度在12.5%以下)相差一倍。在溶剂为甲醇时强度为65,而在 CS_2 中为137。由表1看出,各种溶液强度偏离的程度取决于溶液的折射率与苯的折射率的对比关系:当溶液折射率小于苯的时候,谱带强度偏低,反之则偏高。对于二硫化碳及四氢萘,它们的

表 1 苯在各种溶剂中不同浓度下 992 厘米⁻¹ 谱带强度(*I*)及溶液折射率值(n_D^{20})

编号	溶 剂	12.5		25.0		37.5		50.0		75.0		100	
		n_D^{20}	<i>I</i>	n_D^{20}	<i>I</i>	n_D^{20}	<i>I</i>	n_D^{20}	<i>I</i>	n_D^{20}	<i>I</i>	n_D^{20}	<i>I</i>
1	苯-甲醇	1.3498	65	1.3710	67	1.3920	72	1.4131	75	1.4564	90	1.5004	100
2	苯-丙酮	1.3761	63	1.3936	69	1.4111	70	1.4291	78	1.4642	96	1.5004	100
3	苯-乙醇	1.3783	65	1.3953	70	1.4127	78	1.4295	82	1.4642	92	1.5004	100
4	苯-环己烷	1.4336	77	1.4418	82	1.4503	82	1.4595	89	1.4789	97	1.5004	100
5	苯-氯仿	1.4522	83	1.4586	86	1.4650	85	1.4718	93	1.4854	95	1.5004	100
6	苯-CCl ₄	1.4654	90	1.4707	93	1.4760	97	1.4812	96	1.4910	100	1.5004	100
7	苯-四氢萘	1.5360	109	1.5309	110	1.5257	107	1.5208	102	1.5105	101	1.5004	100
8	苯-CS ₂	1.6085	133	1.5909	128	1.5742	120	1.5573	114	1.5277	106	1.5004	100

图 1 苯在各种溶剂中 992 厘米⁻¹ 谱带强度与浓度关系 (溶剂编号与表 1 同)图 2 苯在各种溶剂中不同浓度下 992 厘米⁻¹ 谱带强度与溶液折射率关系

折射率都大于苯的, 其强度亦大于苯的强度。而对于其余的六种溶液, 它们的折射率都小于苯的, 其强度普遍低于纯苯的强度。强度偏离的程度则与溶液折射率大于或小于纯苯的折射率的数值成比例。将不同浓度下所有溶液的折射率同其谱带强度作图 (见图 2), 则所有的点子基本上都落在一条近似的直线上。这表明苯在溶液中的强度只依赖于折射率, 而与溶剂的性质无关或关系较小。谱带强度与溶液浓度的依赖关系是通过折射率的作用表现出来的。作者在另一组实验中测量了苯甲醛在不同溶剂中联合散射光谱的 $C=C$ 与 $C=O$ 振动谱带强度及溶液折射率, 得到了与图 1 及图 2 完全类似的强度与溶液浓度及折射率的关系。看来这现象可能如 Пивоваров 提出的是由于介质对电子吸收带的扰动而引起的, 而不是个别化学键间的特殊作用。为了进一步明确这点, 须要查明苯溶液在真空紫外吸收频率与强度的关系。因为没有这样的数据, 且象苯这样的大共轭体系分子的吸收移向近紫外区, 现看一看所得联合散射谱带强度与苯在这些溶液中的近紫外吸收谱带频率的关系。

根据半经典强度理论^[13], 联合散射强度比例于极化率对简正坐标的微商的平

方,它可用下式代表:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 \sim K' q' (P_{0e})^2 \frac{\nu_e^2 + \nu^2}{(\nu_e^2 - \nu^2)^2},$$

式中 ν_e 为对应于该联合散射的电子振动跃迁的真实频率; P_{0e} 为该电子跃迁的偶极矩矩陣元,它同电子吸收谱带积分强度有关; ν 为激发光频率; q' 为分子基态和激发态平衡距离之差; K' 为激发态下分子振动的准弹性系数,代表吸收谱带的形状。 K' , q' 两值同谱带的真实频率有直接的联系,会引起 ν_e 的移动。 P_{0e} 则主要决定电子振动谱带的强或弱。后一个因子称为共振因子,当激发频率同电子跃迁频率接近时,发生强度的共振增大。由于联合散射谱带强度与共振因子的平方成比例,更使得微小的频率变化会引起强度有显著的增加。所以联合散射谱带的强度主要地取决于电子跃迁的真实谱带。

现将所得联合散射谱带强度与用苯在这些溶液中近紫外吸收频率计算出的共振因子的关系画在图 3 上。这里所用的吸收频率是从 Свєрдлова^[12] 的图上读出的。这些频率是在 1% 的苯溶液中测定的。可惜缺少苯在二硫化碳及四氢萘中的频率数据,大概是由于这两个溶剂在紫外区有吸收的缘故。尽管如此,图 3 表明,在此频率范围内随着吸收向低频方向移动联合散射强度逐渐增大,即强度与共振因子有着直线的关系。Шорыгин^[14] 的一系列研究表明,大共轭分子的紫外吸收频率接近激发线时,强度发生强烈的共振增大,即共振联合散射效应。由以上的实验说明在分子间相互作用对联合散射的影响中共振联合散射效应同样地表现出来。

另一方面,电子吸收谱带频率随溶剂的不同而引起的变化是同溶液的折射率有着直接的关系,在这方面 Bayliss^[15]、Свєрдлова^[12] 及 Bovey^[16] 做过详细的研究。例如 Bayliss 曾提出电子吸收谱带的位移:

$$\Delta\nu \sim -\frac{P_{0e}}{r^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1},$$

r 为分子球面半径。由此看来,联合散射谱带强度受电子吸收的扰动而随折射率变化。

由上述讨论看来,用联合散射光谱进行定量分析时最好选用与被分析物质折射率相同的化合物作为溶剂,以减少强度的误差。

本工作得到吴学周先生和朱晋钊先生的指导与关怀,特此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Rea, D. G., *J. Mol. Spectrosc.*, **4** (1960), 507.
- [2] Rea, D. G., *J. Opt. Soc. Am.*, **49** (1959), 90.
- [3] Соколовская, А. И. и Раутиан, С. Г., *Оп. и Спектр.*, **6** (1959), 51.

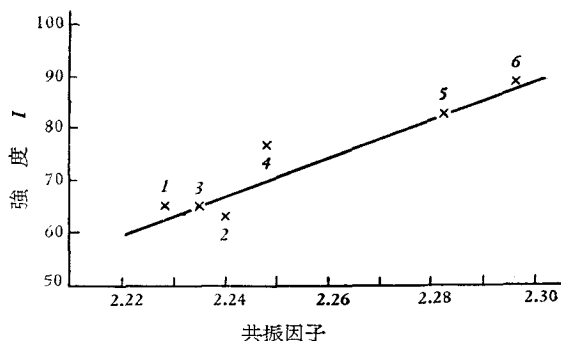


图 3 苯在各种溶剂中联合散射谱带强度与共振因子的关系 (溶剂编号与表 1 同)

- [4] Bernstein, H. J., Allen, G., *J. Opt. Soc. Am.*, **45** (1955), 237.
- [5] Бобович, Я. С. и Тулуб, Т. П., *ЖЭТФ*, **30** (1956), 189.
- [6] Пивоваров, В. М. и Кисловский, Л. Д., *Опт. и Спектр.*, **5** (1958), 252; Пивоваров, В. М. и Бобович, Я. С., *Опт. и Спектр.*, **3** (1957), 134.
- [7] Пивоваров, В. М., *Опт. и Спектр.*, **6** (1959), 101.
- [8] Facer, G. H. J., Thompson, H. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A268** (1962), 79.
- [9] Minc, S., et al., *Spectrochimica Acta*, **19** (1963), 353.
- [10] Bernstein, H. J., *Pure & Appl. Chem.*, **4** (1962), 23.
- [11] Woodward, L. F., George, J. H. B., *Nature*, **167** (1951), 193.
- [12] Свердлова, О. В., *Опт. и Спектр.*, **6** (1959), 349.
- [13] Волькенштейн, М. В., Ельяшевич, М. А., Степанов, Б. И., *Колебание молекул*, том 2, (1949).
- [14] Иванова, Т. М., Яновская, Л. А., Шорыгин, П. П., *Опт. и Спектр.*, **18** (1965), 206.
- [15] Bayliss, N. S., *J. Chem. Phys.*, **18** (1950), 292; *Austral. J. Chem.*, **6** (1953).
- [16] Bovey, F. A., Yanari, S. S., *Nature*, **186** (1960), 1042.

THE EFFECT OF INTERMOLECULAR INTERACTION ON THE RAMAN BAND INTENSITY

YU BAO-SHAN HU DAI-LIN SU BIN-LI

(Academia Sinica)

ABSTRACT

The correlations between the Raman band intensities, concentrations, refractive indices and the absorption frequency of benzene were studied by measuring the integrated intensities of the Raman band 992 cm^{-1} of benzene in 8 solutions of different concentrations and the refractive indices of the solutions. It is shown that the intensity deviation is proportional to the difference between the refractive index of the solution and that of pure benzene. The band intensities of different solutions depend linearly on their refractive indices, that is, the intensity does not depend on the nature of the solvent, but on its refractive index. The relationship between the band intensities and the resonance frequency factors of benzene in the solutions is also linear. The experimental results are discussed from the point of view of perturbation of the medium on the electronic absorption band.