

КИЕВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

ЖУМАБОВЕВ АБДУВАХИД

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ ПО СПЕКТРАМ
РЕЛЕЕВСКОГО И КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ**

Специальность 01.04.14—теплофизика и молекулярная
физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

К И Е В—1993



00802363 (M)

AB 28.144

Работа выполнена в проблемной лаборатории кафедры оптики и спектроскопии физического факультета Самаркандского государственного университета им. А. Навои

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корр. АН Украины, **ПРИСЯЖНЫЙ В. Д.**
(Институт общей и неорганической химии АН Украины, г. Киев)

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник
ГОРЕЛИК В. С. (ФИАН России, г. Москва)

доктор физико-математических наук,
проф. **ШИМАНСКИЙ Ю. И.** (Киевский университет)

Ведущая организация — Институт физики АН Украины

Защита состоится 5 октября 1993 г. в
часов на заседании специализированного совета Д. 068.1822
при Киевском университете им. Тараса Шевченко по адресу:
252022, г. Киев-22, проспект академика Глушкова 6,
физический факультет Киевского университета, аудитория
500.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Киевского университета им. Тараса Шевченко

Автореферат разослан «31 августа» 1993 г.

Ученый секретарь

ЛНБ ім. В. Стефаника
спеціалізованого совета
АН України

доц. ВЕРЛАН Э. М.

Актуальность. Теоретические и экспериментальные исследования строения и свойств жидкостей и растворов являются одной из важных задач современной физики. Отсутствие завершенной строгой теории жидкого состояния делает необходимым последовательное и разностороннее экспериментальное изучение жидкого состояния вещества.

Современные теории удовлетворительно объясняют свойства только простых жидкостей. Строение и свойства сложных (с многоатомными молекулами) жидкостей и растворов до сих пор изучены мало. Далекое представление об особенностях теплового движения молекул и характере межмолекулярного взаимодействия в таких жидкостях. Вместе с тем решение этих вопросов имеет важное значение для развития молекулярной физики, химии, молекулярной акустики, биологии и других естественных наук, а также для потребностей производства.

Для изучения физических свойств жидкостей и растворов применяются различные методы: оптические, методы рассеяния медленных нейтронов, акустические, рентгенографические, и др. Эффективными оптическими методами являются методы молекулярного релеевского и комбинационного рассеяния света, с помощью которых можно успешно исследовать строение и свойства жидкостей и растворов, а также тепловое движение молекул в них.

В чистых жидкостях и растворах молекулярное релеевское рассеяние света возникает за счет флуктуаций плотности, ориентации анизотропных молекул и флуктуаций концентрации. Изменение во времени этих флуктуаций приводит к тому, что спектр рассеяния отличается от спектра возбуждающего света. Флуктуациями ориентации анизотропных молекул жидкостей и растворов обуславливается деполаризованное рассеяние света, спектральный состав его содержит богатую информацию о структуре жидкости и тепловом движении молекул. Применение лазерной техники позволило обнаружить в спектре релеевского анизотропного рассеяния тонкую структуру крыла (ТСК). Открытие обусловило большой интерес к спектральному составу релеевского рассеяния.

Изучение комбинационного рассеяния света (КРС) дает возможность провести анализ колебаний атомов в молекулах и проследить за изменением этих колебаний при взаимодействии молекул. Ширина и форма изотропной составляющей линии комбинационного рассеяния определяется динамикой колебательного движения, ширина деполаризованной составля-

шей линии—скоростью поворотного движения молекул.

В настоящее время не решен полностью вопрос о молекулярных процессах в конденсированных средах, определяющих спектральный состав анизотропных составляющих линии релеевского и анизотропной и изотропной составляющей линии комбинационного рассеяния света. Имеющиеся теоретические исследования еще недостаточно проверены опытом. В связи с этим исследования спектральных проявлений молекулярных процессов в жидкости представляют большой интерес для молекулярной физики и спектроскопии конденсированных сред.

Актуальность исследований спектральных проявлений молекулярных процессов в жидкостях и растворах определяется значимостью экспериментальных данных для развития последовательной молекулярной теории жидкого состояния веществ и выявления новых оптических проявлений молекулярных процессов в жидкостях. Выяснение молекулярной картины всех оптических проявлений молекулярных процессов значительно расширит наши представления о структуре и свойствах жидкостей и растворов.

Цель работы и основные задачи. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование молекулярных процессов в чистых жидкостях и растворах, формирующих контуры линии релеевского и комбинационного рассеяния света, получение новых данных о проявлении в спектрах межмолекулярных взаимодействий включая образование межмолекулярной водородной связи.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

-С целью углубления наших представлений о молекулярных процессах, ответственных за формирование ТСК изучить наличие и условие существования тонкой структуры крыла линии Релея в растворах с растворителями различной вязкости при изменении температуры и концентрации смеси. Провести на основе молекулярных теорий, разработанных для чистых жидкостей, расчет ТСК для двух- и трехкомпонентных растворов.

- Изучить по спектрам комбинационного рассеяния света и релеевского рассеяния характер поворотного движения молекул для жидкостей и растворов при различных условиях. Эти данные позволят получить более полное представление о тепловом поворотном движении молекул и его видоизменениях с изменением внешних условий. Провести анализ существующих теорий с точки зрения адекватности последних описаниям реальных процессов, связанных с переориентационными движениями молекул в жидкостях.

- По спектрам комбинационного рассеяния света проследить за изменением ширины и формы линий при образовании ассоциатов с целью обнаружения новых спектральных проявлений образования таких межмолекулярных ассоциатов, а также с целью определения влияния образования простых и сложных ассоциатов на характер переориентации молекул.

- Изучить ширину и форму поляризованных линий КР, определить корреляционные функции колебательных релаксаций молекул при различных условиях с целью выяснения вклада различных молекулярных механизмов (ударная дефазировка, энергетическая релаксация, резонансное взаимодействие и т.д.) в определение времени колебательной релаксации.

- Установить роль взаимодействия тождественных молекул с одинаковым набором колебательных уровней в определении положения и формы изотропных и анизотропных составляющих линий комбинационного рассеяния.

Научная новизна диссертационной работы определяется новыми экспериментальными результатами, полученными методами комбинационного и релеевского рассеяния, устанавливающими связь между формой контура линий с внутри- и межмолекулярными процессами в конденсированной фазе.

- В работе исследовалась ТСК линии Релея в случае двухкомпонентных растворов. Впервые эта структура обнаружена и исследована в случае трехкомпонентных растворов с сильно вязкими растворителями.

Установлено, что путем изменения температуры и концентрации раствора можно создать условия для наблюдения тонкой структуры крыла линии Релея. На основе сопоставления экспериментальных данных ТСК с теорией в случае двух- и трехкомпонентных растворов впервые сделан вывод о возможности применения современных молекулярных теорий к случаю растворов.

- На основе изучения уширяющих факторов поляризованных линий КР для различных объектов предложен метод улучшения спектрального разрешения близлежащих линий путем направленного регулирования их ширины.

Обнаружен различный концентрационный ход ширины поляризованных стоковых и антистоковых линий комбинационного рассеяния для бензола и пиридина. Предложено объяснение наблюдаемого явления.

- Путем подбора соответствующих условий для жидкостей и растворов выявлена роль ударной дефазировки энергетической релаксации и флуктуации поля сжатия в уширении поляризованных линий КР.

- Получены новые спектроскопические данные проявлений в спектрах ИР межмолекулярной водородной связи. Предложен метод, позволяющий в ряде случаев по экспериментальному контуру полос рассчитать времена ориентационной релаксации мономерных молекул, простых и сложных ассоциатов.

Практическая ценность. Основная научная и практическая ценность работы определяется фундаментальным характером полученных результатов исследованных явлений, вносящих определенный вклад в понимание установленных новых спектральных проявлений молекулярных процессов в жидкостях. Полученные результаты совместно с данными других методов необходимы для развития строгой молекулярной теории жидкого состояния вещества. Выявленные в диссертационной работе особенности проявления межмолекулярных взаимодействий, колебательных и ориентационных процессов в форме полос в различных системах могут быть использованы как для дальнейшего развития теоретических вопросов формирования контуров линии, так и создания полной картины релаксационных процессов в средах.

Предложенная для улучшения разрешения близлежащих линий методика может быть использована в научно-исследовательских лабораториях, где занимается вопросами спектроскопических исследований, на практике для решения аналитических задач.

Результаты диссертационной работы найдут применение при точных расчетах скоростей химических реакций, разработке методов прогнозирования свойств различных жидкостей и газов, изучении дипольной релаксации, в расчетах оптических затворов, основанных на явлении двойного лучепреломления в электрическом поле. Результаты могут быть включены в банк Государственной службы стандартных справочных данных (ГСССД), который нуждается в достоверной информации о свойствах газов, жидкостей и твердых тел. Результаты могут быть использованы в курсах лекций для лиц, специализирующихся в области молекулярной физики и оптики.

Защищаемые положения.

1. Спределеляющим фактором формирования контуров тонкой структуры крыла линии Гелея в сильновязких растворах является зависящая от вязкости растворителя ориентационная подвижность молекулы растворенного вещества.

2. Ориентационное движение молекулы и молекулярных комплексов в раст-

ворах с сильновязким растворителем может быть удовлетворительно описано в рамках гидродинамической теории.

3. Механизм колебательной релаксации в растворах с нейтральными растворителями существенным образом определяется структурой окружающей рассеивающей молекулы, в частности, ее парциальным объемом.

4. Отличие ширины стоксовой и антистоксовой компоненты поляризованных линий КР в растворах определяется типом растворителя. Анализ такого отличия может быть положен в основу нового метода изучения межмолекулярного взаимодействия.

5. Имеется возможность направленного регулирования ширины изотропных составляющих линий КР веществ путем подбора условий. Результат может быть использован для улучшения разрешения близлежащих спектральных линий.

6. Расщепление колебательных линий молекул при образовании межмолекулярной водородной связи может быть исследовано для определения времен релаксаций ориентационной корреляции мономерных молекул и ассоциированных образований.

7. В основе несовпадения положений максимумов изотропных и анизотропных составляющих линий ряда веществ лежит эффект резонансного взаимодействия идентичных молекул, эффективность которого проанализирована на примере ряда новых жидких систем, включая системы с межмолекулярной водородной связью.

Апробация работы. Основное содержание диссертации опубликовано в 35 работах.

Материалы диссертации докладывались на Всесоюзном симпозиуме по водородной связи (Харьков в 1977 г.); II Всесоюзном симпозиуме по акустической и спектроскопии (г. Ташкент, 1978), Всесоюзном съезде по спектроскопии (г. Томск, 1983), Научной сессии АН УзССР, посвященной 50-летию СамГУ (г. Самарканд, 1977) VI-IX, Республиканских школах-семинарах по спектроскопии молекул и кристаллов (г. Черновцы, 1983 г., г. Одесса, 1985 г.), Научном семинаре кафедры молекулярной физики физического факультета КГУ (1979, 1981, 1983 г.), Советско-Польском Научном семинаре по водородной связи (г. Черновцы 1989 г., г. Самарканд 1989 г., г. Познань, 1990 г.), VII Международном симпозиуме по спектроскопии (г. София, 1989 г.), региональном семинаре "Спектроскопия колебательной релаксации и межмолекулярных взаимодействий" (г. Самарканд, 1990 г.), X Всесоюзном совещании по кван-

товой химии (г.Казань, 1991 г.), XX Всесоюзном съезде по спектроскопии (г.Киев, 1988 г.), X Национальной конференции по молекулярной спектроскопии (г. Благоевград, Болгария, 1988), XVI, XIX и X Европейских конгрессах по молекулярной спектроскопии (г. София 1983; г. Дрезден, 1989; г. Загреб, 1991), Всесоюзном семинаре по динамике частиц в жидкой фазе (г. Андижан, 1988), V Советско-Польском симпозиуме по водородной связи (г. Киев, 1988), VII Международной конференции по статической механике химических реакций в жидкостях (г. Новосибирск, 1989), ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава СамГУ (1976-1993 гг.), Заседании Всесоюзной школы по молекулярному рассеянию света (г. Одесса, 1981 г.), I-Украинско-Польском симпозиуме по водородной связи (г. Киев, 1992 г.), XI Украинском школе семинаре "Спектроскопия молекул и кристаллов" (г.Харьков, 1993), Научном семинаре кафедры оптики и спектроскопии СамГУ (г. Самарканд, 1993 г.), Научном семинаре отдела фотоактивности ИФ АН Украина (г.Киев, 1993 г.).

Структура и объем работы. Содержание диссертации изложено на 220 страницах машинописного текста. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографии. Количество иллюстраций - 46, таблиц - 22, цитированной литературы - 240.

Содержание работы. В первой главе кратко излагаются общие сведения о спектральном составе рассеянного света, а также опубликованные в литературе феноменологические и молекулярные теории, описывающие спектральный состав линий анизотропного релеевского и комбинационного рассеяния света. Приведен обзор экспериментальных работ по изучению ширины и формы контура линий деполаризованного релеевского и комбинационного рассеяния света.

Вторая глава содержит сведения об экспериментальных установках по изучению центральной части крыла линии Релея в жидкостях, а также в ней излагается методика регистрации спектров.

Описана собранная на базе дифракционного спектрометра ДФС-12 с фотозлектрической регистрацией установка для изучения спектров комбинационного рассеяния света, с использованием в качестве источника возбуждающего света лазера. Далее рассмотрены методика регистрации спектров комбинационного рассеяния света (с использованием ЗЕМ-ДФС-52).

Описана также методика использования ЗЕМ для нахождения истинной ши-

рины линии рассеянного света, для нахождения энергии активации переориентации молекул, расчета спектров по молекулярным теориям. В конце главы проведен учет ошибок эксперимента.

Третья глава посвящена исследованиям тонкой структуры крыла линии Релея и времени релаксации анизотропии в растворах.

Экспериментальное изучение деполаризованного рассеяния показало, что в растворах хинолина и этанола с соотношением молекул соответственно 4:1, 2:1, 1:1 в I_{yz}^x компоненте рассеянного света наблюдается тонкая структура крыла - отчетливый дублет. С дальнейшим ростом содержания этанола в растворе провал между максимумами исчезает и при соотношениях 1:2, 1:4 в растворах крыло линии Релея представляет собой сплошной спектр без провала в центре.

Согласно модифицированной теории Цейя и Кивельсона, о виде спектра можно судить по величине параметра $k^2\eta/\rho\Gamma_0$, где k - волновой вектор, η - вязкость, ρ - плотность, Γ_0 - полуширина I_{yx} компоненты рассеяния света. При $k^2\eta/\rho\Gamma_0 < 1$ в спектре I_{yz} составляющей должна наблюдаться ТСК, а при $k^2\eta/\rho\Gamma_0 > 1$ тонкая структура должна исчезать.

Были изучены растворы с 30, 50, 70% (концентрация объемная) содержанием хинолина в циклогексаноле. Циклогексанол - это чрезвычайно слабоссеивающая по сравнению с хинолином жидкость, имеет большую вязкость, величина которой при комнатной температуре составляет около 70 спз. Изменения концентрации компонентов раствора и температуры дает возможность менять значение параметра $k^2\eta/\rho\Gamma_0$ в очень широком интервале. При температуре $T = 290$ К во всех указанных растворах хинолина в циклогексаноле ТСК не наблюдается, линия рассеяния представляет собой узкую линию с полушириной I_{yx} - компоненты (без тонкой структуры) равной $0,032 \text{ см}^{-1}$; $0,056 \text{ см}^{-1}$; $0,1 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Величина $k^2\eta/\rho\Gamma_0$ для этих растворов равна 14,5; 4,2; 1,5 т.е. $k^2\eta/\rho\Gamma_0 > 1$. Теоретический расчет спектров на ЭВМ на основе модифицированной теории в Цейя-Кивельсона показывает, что при этой температуре ТСК не должна наблюдаться (рис. I.-а). Для 70% раствора хинолина уже при 298 К, а для 50% раствора при 318-333 К достигается условия, когда должна появиться ТСК, т.е. $k^2\eta/\rho\Gamma_0 < 1$ и эта тонкая структура наблюдается в экспериментах.

Теоретический расчет спектра I_{yz} компоненты на ЭВМ в области 298-333 К и для того и для другого раствора также дает тонкую структуру крыла линии Релея (рис. I.-б).

Большой интерес представляет изучение ТСК в трехкомпонентных растворах. Такие исследования в литературе не описаны. В случае тройных смесей есть возможность получить условия для возникновения ТСК ($k^2\eta/\rho\Gamma_0 < 1$) при постоянной температуре, варьируя концентрации, сильно отличающихся по вязкости компонент. Действительно, проведенные нами эксперименты в тройной смеси хинолин+циклогексанол+CCl₄ (70% хинолина+30 циклогексанола разбавлялись в CCl₄) позволили наблюдать ТСК при изменении концентрации четыреххлористого углерода.

Результаты исследований показывают, что величина параметра $k^2\eta/\rho\Gamma_0$ для раствора 70% хинолина+30% циклогексанола при T=288 K составляет 1,46, т.е. по теории ТСК не должна наблюдаться. С добавлением 10% и 20% CCl₄ достигается условия $k^2\eta/\rho\Gamma_0 < 1$, когда согласно теории ТСК должна появиться. Действительно, экспериментальное исследование и теоретический расчет I_{yz} компоненты показывают, что в смеси 10% и 20% CCl₄ имеется ТСК.

Таким образом, результаты показывают, что переход от чистого вещества к раствору не приводит к коренному изменению ТСК, которая в растворах сохраняется в определенных пределах концентраций и температур. Поведение ТСК в растворах аналогично показанному Фабелинским, Сибировым и Струновым для случая чистой жидкости. ТСК наблюдается лишь при определенных значениях вязкости. Путем изменения концентрации и температуры в растворах можно искусственно создать условия наблюдения ТСК.

ТСК правильно описывается молекулярными теориями Кейса-Кивельсона и Цейя-Кивельсона, и таким образом, молекулярный механизм, положенный в основу теории-взаимодействие поворотного движения молекул со сдвиговыми движениями-в случае растворов оправдывается.

Как известно, I_{xx} компонента рассеянного света не содержит ТКО и согласно теориям полуширина этой компоненты определяется временем релаксации флуктуаций анизотропии.

Изучение последнего позволяет судить о механизме теплового движения молекул, о межмолекулярных взаимодействиях. Время релаксации (τ), определенное по уширению линии, содержит также информацию о возможных корреляциях в перориентациях молекул. Представляет также интерес определить зависимость τ от таких параметров как температура,

природа растворителя, концентрация растворов и т.д.

Известно, что время релаксации анизотропии зависит от размеров и формы молекул, а также межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Поскольку ММВ определяет также вязкость, то легко проследить зависимость времени релаксации и от вязкости. Все эти факторы (кроме фактора формы молекул) учтены в формуле Дебая. Для нашего случая эта формула имеет вид

$$\tau = \frac{4}{3} \kappa a^3 \frac{\eta}{kT} \quad (I)$$

Напомним, что формула есть грубое приближение и выведена в предположении, что молекулу можно уподобить шарику, вращающемуся в вязкой среде.

Из формулы (I) видно, что ход времени релаксации в значительной степени определяется температурой и вязкостью жидкости, эксперимент подтверждает это. На рис.2 представлен график зависимости времени релаксации изученных растворов хинолина и циклогексанола от температуры и вязкости. График содержит данные и для чистого хинолина. Видно, что значения τ для чистого хинолина и для растворов хорошо ложатся на прямую линию, отклонения не превышают 5-8%, но эта прямая не пересекает начало координат, как это требуется по формуле Дебая. Аналогичная картина наблюдается и для других двух- и трехкомпонентных растворов.

Из сказанного следует, что в изученных нами случаях время переориентации молекул в растворе целиком зависит от его вязкости. С другой стороны, эта прямолинейная зависимость показывает, что эффект парных корреляций слабо сказывается на времени релаксации анизотропии. Все вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что в изученных случаях чистых жидкостей и растворов центральная часть крыла линии Релея обусловлена переориентациями молекул и зависимость времени релаксации от вязкости соответствует предсказаниям гидродинамической теории.

Четвертая глава посвящена детальным исследованиям влияния различных факторов на параметры контуров изотропных составляющих линий комбинационного рассеяния.

Изучение колебательной релаксации молекул в жидких системах все больше привлекает внимание исследователей. Уже известно, что ширина изотропных составляющих линий комбинационного рассеяния определяется в значительной степени скоростью потери молекулой колебательного кванта.

В жидких системах межмолекулярные процессы (соударения, резонансное взаимодействие, флуктуация поля окружения и т.д.) могут существенно изменить колебательный процесс, что отражается на изменении ширины и формы изотропной составляющей линии комбинационного рассеяния. Свой вклад в релаксационный процесс могут внести также внутримолекулярные взаимодействия. В силу многообразия процессов, определяющих время колебательной релаксации, различие направленности изменения этого времени, соответствующего разным процессам при изменении внешних условий, ясного и полного понимания картины вплоть до настоящего времени нет. Существующие теории не дают полного соответствия с экспериментом. Значительный вклад в уширение линии комбинационного рассеяния в газах может внести ударная дефазировка, этот же механизм должен сохраниться как показали опыты Погорелова В.Е. и Орловой Н.Д. в жидкостях и растворах. В ряде случаев существенным может оказаться резонансная дефазировка. Флуктуация поля окружения, флуктуации концентрации в растворах должны привести к особой форме линии рассеяния.

Для установления факторов, приводящих к уширению линии, целесообразно упростить задачу, сократить число факторов, определяющих уширение линии, до минимума. Это трудно, однако некоторые шаги в этом направлении можно сделать.

С целью дальнейшего установления факторов, определяющих ширину и форму линии и значения времен колебательной релаксации, проведены исследования колебательной релаксации $\nu=992 \text{ см}^{-1}$ бензола, $\nu=1004$ и 1024 см^{-1} хлорбензола и $\nu=520$ и 1004 см^{-1} толуола, а также линии $\nu=1002$, 1021 см^{-1} нитробензола в чистой жидкости и в растворах. Колебания с частотой $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ всех четырех веществ в спектре дают сравнительно узкие линии, все они сильно поляризованы ($\rho=0,04 - 0,05$); линия 520 см^{-1} толуола относится к колебаниям γ (CCC) и имеет сравнительно большой коэффициент деполаризации ($\rho=0,6$). В качестве растворителей были выбраны гексан, нитрометан, четыреххлористый углерод и некоторые другие растворители.

В силу малого значения коэффициентов деполаризации линий 992 , 1002 и 1004 см^{-1} поляризационное разложение этих линий не проводилось и в опытах считалось, что видимая ширина линий определяется изотропной составляющей. Для линии 520 см^{-1} толуола для выделения изотропной составляющей использовался поляризатор и деполаризующий клин, расчет проводился ЭЭМ, управляющей работой спектрометра.

На рис.3 приведена концентрационная зависимость ширины линии комбинационного рассеяния поляризованных линий бензола, хлорбензола и толуола в растворах с гептаном (рис.3. кр.1,4 и 6), а в таблице I приведены ширины этих линий в разных растворителях при содержании растворимого вещества 0,1 м.д. Мы видим из рисунка, что поведение поляризованных линий бензола и его замещенных существенно различаются. Для бензола и хлорбензола характерно сильное уменьшение ширины линии с разбавлением этих веществ в гептане. При сильном разбавлении ширина линии отличается от таковой в чистом веществе в 2 раза. Довольно сильное уменьшение ширины этих линий бензола и хлорбензола наблюдается и в других растворителях, причем, судя по данным таблицы при малом содержании вещества (концентрация 0,1 м.д.), когда взаимодействие однородных молекул практически исключено, налицо проявления роли растворителя. Для разных растворителей предельное значение ширины имеет разное значение. Имеется некоторый параллелизм между предельным значением ширины линии и значением плотности растворителя; чем больше плотность растворителя, тем больше предельное значение ширины линии. Сказанное относится к растворителям, молекулы которых инертны в отношении образования межмолекулярной водородной связи и имеют сравнительно небольшой (не более 2 Д) дипольный момент. Аналогичная картина наблюдалась в случае растворов пиридина.

В отличие от бензола и хлорбензола для толуола мы имеем несколько другую картину. Для того же рода растворителей, как и в случае C_6H_6 и C_6H_5Cl , линия 1004 см^{-1} толуола практически не изменяет свою ширину даже при сильном разбавлении. Это означает, что особенности колебания молекул таковы, что межмолекулярные механизмы, приводящие к увеличению времени колебательной релаксации молекул C_6H_6 и C_6H_5Cl оказываются для толуола малоеффективными. По-видимому, ширина поляризованной линии 1004 см^{-1} толуола в основном определяется внутримолекулярными процессами. Аналогично ведет себя и линия 520 см^{-1} толуола, разбавление в бензоле и в гептане не приводит к существенному изменению ширины линии.

Однако нельзя сказать, что это колебание толуола, а также колебание с частотой 1004 см^{-1} совершенно нечувствительно к межмолекулярным процессам. Эта чувствительность проявляется, например, при растворении толуола в диметилсульфоксиде.

Таблица I

Полуширина (см^{-1}) поляризованных линий комбинационного рассеяния бензола, толуола и хлорбензола (содержание 0,1 м.д., температура $29\text{B}\pm 2\text{ K}$)

Вещество	чистый	растворители				
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}$	CCl_4	CHCl_3	ацетон	гептан
Бензол						
$\nu=992\text{ см}^{-1}$	2,45	2,9	1,9	1,7	1,6	1,1
хлорбензол						
$\nu=1002\text{ см}^{-1}$	1,35	2,4	1,0	1,0	1,7	0,70
толуол						
$\nu=1004\text{ см}^{-1}$	1,45	2,3	1,45	1,5	1,6	1,3

Опыт показал, что ширина линии 520 см^{-1} толуола в этом растворителе увеличивается. Судя по данным таблицы и рис.3 в этом растворителе увеличивает свою ширину и линия 1004 см^{-1} , а также поляризованные линии 992 см^{-1} бензола и $1002, 1024\text{ см}^{-1}$ хлорбензола. Особенностью молекул диметилсульфоксида является большой дипольный момент, который равен $3,96\text{ Д}$. На наш взгляд, этим обстоятельством и обусловлено уширяющее влияние диметилсульфоксида на ширину поляризованных линий комбинационного рассеяния растворенных веществ. Тесное взаимодействие молекул в этом случае способствует более быстрой потере колебательного кванта. Так как мы не заметили существенных изменений в ширине для линий 1004 см^{-1} и 520 см^{-1} при разбавлении толуола в растворителях с недипольными или малодипольными молекулами, то следует предположить, что наблюдаемый эффект уширения этих линий в случае растворов с диметилсульфоксидом обусловлен скорее всего единственным фактором, связанным с влиянием большого дипольного момента молекулы растворителя.

Представляет огромный интерес исследование в спектрах рассеяния растворов линий обертонов и составных частот, а также линий в стоксовой и антистоксовой частях спектра.

Для бензола были изучены обертоновые линии и линии составных частот с волновыми числами 1938 см^{-1} , 1989 см^{-1} и 2025 см^{-1} для толуола - линии 1023 см^{-1} , 1062 см^{-1} и 2035 см^{-1} . Все указанные линии и бензола и толуола сильно поляризованы, линии обертонов имеют большую

ширину, линии составных частот гораздо более узкие. В растворах с гептаном для бензола и для толуола наблюдается смещение полос обертонов в сторону меньших частот и сильное уменьшение ширины линии. Для бензола это изменение ширины гораздо более сильное чем для полосы основного тона $\nu=992 \text{ см}^{-1}$. Почти также сильно изменение ширины линии 1929 и 1962 см^{-1} толуола в растворе с гептаном. Линии составных частот бензола (2025) и толуола (2035) не претерпевают каких либо изменений в положении полосы и в ее ширине (табл.2).

Для стоксовых и антистоксовых линий одних и тех же колебаний бензола (992 см^{-1}) и пиридина (992 см^{-1}) в растворах обнаружен различный концентрационный ход ширины линий

Таблица 2

Полуширина ($\Delta\nu$, см^{-1}) и положение линий (ν , см^{-1}) обертонов и составных частот бензола и толуола в растворах с гептаном

концен. веществ.	чист.вещест.		0,8 м.д.		0,6 м.д.		0,5 м.д.		0,4м.д.		0,3 м. .	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
бензол	1938	15,0	1936	11,5	-	-	1934	10	-	-	1933	7,5
	1989	14,0	1987	12,5	-	-	1986	10	-	-	-	-
	2025	5,5	2025	5,5	-	-	2025	5,5	-	-	2025	5,5
толуол	1929	15,0	1928	13,5	1927,5	9	-	-	1927	8	1926	7,0
	1962	19,0	1960	17,5	1958,5	16,5	-	-	1958	9,5	1956	8,5
	2035	5,5	2035	5,5	2035	5,5	-	-	-	-	-	-

Изучено влияние межмолекулярного взаимодействия на процессы молекулярной релаксации на примере тиофена и его растворов. В качестве исследуемой в спектре комбинационного рассеяния тиофена была выбрана линия $\nu=1080 \text{ см}^{-1}$ (степень деполяризации $\rho=0,45$). Опыт показал, что в чистом тиофене параллельная и перпендикулярная составляющие полосы сдвинуты относительно друг друга на $2,2 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$. При объяснении эффекта несовпадения компонент спектра КР было сделано предположение о резонансном характере межмолекулярного взаимодействия, которое подтверждается тем, что при разбавлении тиофена в ацетонитриле, циклогексане и четыреххлористом углеороде величина расщепления изотроп-

ной и анизотропной компонент уменьшается сначала медленно, а при большом разбавлении резко. Выводы сделанные в данной работе согласуются с существующими теоретическими объяснениями эффекта несовпадения анизотропной и изотропной компонент спектра КР. Поведение ширины линии 1080 см^{-1} тиафена в растворах ведет себя сложным образом в зависимости от свойств растворителя (рис. 4).

Представленный выше экспериментальный материал и предложенное его обсуждение свидетельствует о сложности картины формирования контуров поляризованных линий комбинационного рассеяния. Колебательная релаксация молекул в конденсированных средах в значительной степени определяется окружением молекул и изменением окружения со временем.

Пятая глава посвящена исследованиям межмолекулярной водородной связи и колебательной релаксации в растворах хинолина, хлороформа и пиридина.

Были изучены поляризованная линия 3022 см^{-1} хлороформа и 2256 см^{-1} дейтерохлороформа (соответственно С-Н и С-Д колебания) в чистых жидкостях и растворах с гептаном, нитробензолом, ацетонитрилом, дейтеровацетонитрилом и диметилсульфоксидом. Указанные линии имеют слегка асимметричную форму. Полосы сильно поляризованны (коэффициент деполаризации $\rho=0,1$). Это означает, что вклад деполаризованной составляющей в общую интенсивность полосы незначителен. Полосы С-Н и С-Д колебаний довольно широкие, полуширина их составляет 9,1 и 5,9 см^{-1} соответственно.

При разбавлении CHCl_3 и CDCl_3 в гептане, а также во взаимном растворе CHCl_3 и CDCl_3 полуширина С-Н и С-Д колебания едва заметно уменьшается. Так, при соотношении компонент 1:10 CHCl_3 в гептане ширина полосы С-Н колебаний уменьшается до 7,6 см^{-1} .

Следует обратить внимание на то, что имеется различие между положениями анизотропной и изотропной составляющих линий. Для С-Н колебаний это различие составляет 1,8 см^{-1} , а для С-Д колебаний 1,1 см^{-1} . Таким образом, для чистого хлороформа имеет место как и для тиафена эффект резонансного взаимодействия колебаний. Как и в других случаях, различие частот изотропной и анизотропной составляющих уменьшается при разбавлении хлороформа в растворителе. Поведение положения максимумов полос для случая разбавления хлороформа в дейтеровацетонитриле представлено в табл.3. Здесь суммарная полоса С-Н

колебаний по мере разбавления хлороформа смещается в сторону больших частот, причем скорость смещения изотропной составляющей несколько больше чем анизотропной. При сильном разбавлении и анизотропная и изотропная составляющие полосы смещаются до значения частоты 3025,2 см⁻¹. В данных растворах происходит "подтягивание" максимума изотропной полосы к максимуму анизотропной составляющей.

Таблица 3

концентрация СНСl ₃ (м.д.з.)	$\nu_{\text{аниз}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{изотр}}$ см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{кол}}$ см ⁻¹	$\delta\nu = \nu_{\text{аниз}} - \nu_{\text{изотр}}$ см ⁻¹
1,0	3023,2	3021,4	9,1	1,8
0,9	3023,0	3021,4	9,6	1,6
0,8	3023,8	3022,4	10,5	1,2
0,7	3024,1	3023,1	10,4	1,0
0,5	3024,8	3024,4	9,4	0,4
0,3	3025,2	3025,0	8,6	0,2
0,2	3025,2	3025,2	8,2	0,0

На основании работы Сузуки по форме линии изотропного рассеяния можно оценить характер модуляции молекулярных колебаний столкновениями молекул. Это можно сделать путем сопоставления полуширины одних и тех же колебаний изотопно замещенных молекул. Для отношения полуширин линий, с учетом сходства свойств жидких СНСl₃ и СДСl₃, теория дает в случае медленной модуляции

$$\frac{\Delta\nu_{\text{вн}}}{\Delta\nu_{\text{вд}}} = \frac{\Delta\omega_{\text{н}}}{\Delta\omega_{\text{д}}} \quad (2)$$

в случае быстрой модуляции

$$\frac{\Delta\nu_{\text{вн}}}{\Delta\nu_{\text{вд}}} = \frac{\Delta\omega_{\text{н}}^2}{\Delta\omega_{\text{д}}^2} \quad (3)$$

Такой расчет был проведен нами в случае чистых СНСl₃ и СДСl₃, их растворов в гептане и взаимных растворах. Оказалось, что отношение полуширин линий приблизительно равно отношению квадратов частот, что свидетельствует о наличии быстрой модуляции. В случае раствора с гептаном и растворов СНСl₃ и СДСl₃ изменение полуширины невелико, следовательно, и в растворах преобладает механизм быстрой модуляции.

Своеобразно ведет себя изотропная часть полосы. В таких раство-

рителях как нитробензол, ацетонитрил наблюдается концентрационный сдвиг полосы С-Н колебаний в сторону больших частот на $4-8 \text{ см}^{-1}$, причем с разбавлением хлороформа ширина полосы сначала увеличивается, проходит через максимум и далее уменьшается. Подобное поведение полосы можно было бы объяснить в соответствии с теорией Фишера и Кнапа флуктуациями концентрации разнородных молекул в окружении данной. Однако особое поведение С-Н полосы можно связать с наличием в растворах полосы ассоциатов и полосы мономеров. Другими словами, широкая полоса С-Н (С-Д) колебаний в указанных растворах есть результат наложения широкой полосы мономерных молекул (низкочастотная часть) и широкой полосы ассоциированных молекул (высокочастотная часть), что дает наблюдаемую на опыте полосу. Предельные значения ширины полосы в чистом хлороформе и в разбавленном растворе с ацетонитрилом и дейтероацетонитрилом дают представления о ширине и положении линий ассоциатов и мономеров. Большая полуширина полос и малое их смещение (4 см^{-1}) не позволяет разрешить их отдельно. Изменение соотношения количества мономерных и ассоциированных молекул с изменением концентрации смеси приводит к кажущемуся смещению полосы в сторону больших частот и к такому своеобразному ходу ширины суммарной полосы.

Для более детального изучения структуры полосы был применен предложенный нами метод тройных смесей с использованием гептана в качестве нейтрального растворителя. При выборе такой методики мы исходили из следующих соображений:

- а) в тройной смеси появляются большие возможности для варьирования числа молекул доноров и акцепторов протонов при изменении концентрации.
- б) при больших концентрациях нейтрального растворителя исключается или ослабляется резонансное взаимодействие колебаний с одинаковым набором молекул, что должно привести к сужению линии.
- в) сужение поляризованных линий должно привести к улучшению разрешения близлежащих спектральных линий.

В тройной смеси при большом избытке нейтрального растворителя (гептан) существенно может уменьшиться ширина линии ассоциатов. Это должно привести, хотя и к несильному но все же улучшению разрешения структуры линии в случае растворов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ -нитробензол-гептан. Действительно, из рис. 5 и 6 видно, что в тройной смеси разрешение структуры полосы улучшилось, вид спектрограмм показывает наличие,

по крайней мере, двух полос. По концентрационной зависимости соотношения интенсивностей полос можно сделать вывод, что низкочастотная полоса относится к мономерным молекулам, а высокочастотная - ассоциатам. Приближенная оценка показывает, что в случае SnCl_3 -нитробензол-гептан расстояние между компонентами полос составляет 8 см^{-1} , а в случае CDCl_3 -нитробензол-гептан 6 см^{-1} .

Таким образом, полоса C-H и C-D колебаний хлороформа в нитробензоле сложная и состоит по крайней мере из двух полос, которые удается разрешить в тройной смеси с участием нейтрального растворителя - гептана. Низкочастотную полосу мы связываем с мономерными молекулами, высокочастотную - с ассоциатами. В бинарной смеси большая ширина полос и малое расстояние между ними вызывает сильное наложение полос, в результате чего какую-либо структуру в суммарной полосе обнаружить не удается. Изменение соотношения интенсивностей полос мономеров и ассоциатов в бинарной смеси приводит к кажущемуся смещению максимума суммарной полосы в сторону более высоких частот при разбавлении хлороформа нитробензолом, ацетонитрилом и дейтероацетонитрилом.

Были также изучены спектры комбинационного рассеяния пиридина и его растворов в метаноле и изопропаноле. Измерялись параметры линии пиридина 992 см^{-1} с коэффициентом деполаризации 0,04. При переходе от чистого пиридина к раствору в спиртах линия 992 см^{-1} расщепляется на линии с частотой около 1000 см^{-1} и 992 см^{-1} . Последняя относится к мономерным молекулам пиридина (колебание кольца), а линия 1000 см^{-1} - к ассоциатам в растворе. Наблюдается перераспределение интенсивности между линиями 992 и 1000 см^{-1} при изменении концентрации смеси, что характерно для образования водородной связи.

Ширина и положение линии мономера (992 см^{-1}) с изменением концентрации метанола почти не меняются. Линия ассоциатов (1000 см^{-1}) ведет себя иначе. Вначале с увеличением концентрации метанола (вплоть до 0,6 м.д.) линия уширяется, с дальнейшим увеличением концентрации спирта ширина линии уменьшается. Наибольшее уширение линии достигается при концентрации 0,6 мольной доли спирта, а наибольшее сужение достигается при концентрации 0,96 мольной доли метанола. Соответственно с увеличением концентрации метанола положение линии ассоциатов смещается в сторону высоких частот относительно линии мономеров от 6 см^{-1} до 9 см^{-1} .

Для более детального изучения формы контура линий мономеров

992 см^{-1} и ассоциатов $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ мы предприняли дополнительные исследования. Для этой цели решили использовать метод тройной смеси. Были изучены спектры КР растворов пиридина в метиловом спирте, разбавленных нейтральным растворителем — гептаном. Как уже было изложено выше, ширина поляризованных составляющих линий комбинационного рассеяния в ряде случаев очень чувствительна к разбавлению вещества нейтральным растворителем. В этом случае наблюдается уменьшение ширины линии рассеяния. Это обстоятельство как и в случае растворов хлороформа может быть использовано для улучшения разрешения близлежащих поляризованных линий КР, которые в чистой жидкости не разрешаются из-за большой полуширины.

Были приготовлены растворы следующих концентраций (в мол.д. пиридина, метилового спирта и гептана соответственно): 0,02 — 0,02 — 0,96; 0,02 — 0,06 — 0,92; 0,01 — 0,09 — 0,9; Во всех растворах содержание гептана велико, а пиридина и спирта достаточно мало, что приводит к ослаблению взаимодействия однородных агрегатных единиц, следовательно, условия для разрешения структуры линий должны быть значительно улучшены. Как и следовало ожидать, в растворах ширина линии 992 см^{-1} сильно уменьшилась. Если в чистом пиридине наблюдаемая ширина этой линии 2,6 см^{-1} , то в растворах эта ширина 1,5 см^{-1} . Ослабление взаимодействия одинаковых молекул пиридина привело к уменьшению ширины линии. Обратим теперь внимание на линию ассоциатов $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$. Эта линия имеет сложную структуру и состоит из двух близлежащих линий. Расстояние между ними 2,5 см^{-1} . Разрешить эти линии удалось только благодаря уменьшению ширины линий из-за присутствия большого количества гептана. При малых содержаниях метилового спирта превалирует интенсивность низкочастотной линии 998,0 см^{-1} , с увеличением содержания метанола интенсивность линий 998 и 1000,5 см^{-1} сначала выравнивается (концентрация 0,02—0,06—0,92), затем интенсивность высокочастотной линии 1000,5 см^{-1} превалирует. Мы полагаем, что линия с волновым числом 998,0 см^{-1} соответствует ассоциатам пиридин-метанол 1:1, а линия 1000,5 см^{-1} — более сложным ассоциатам. Аналогичная картина наблюдается для тройных растворов пиридин-изопропиловый спирт-гептан (см. рис. 7.). Наличие сильного межмолекулярного взаимодействия между молекулами пиридина и спиртов подтверждается и данными по интегральной интенсивности релеевского рассеяния. Согласно полученным нами данным, простые и сложные ассо-

шиаты образуются также и в растворах хиолина с протондонорными растворителями.

Таким образом, предложенный метод тройных смесей с инертным растворителем, дающим большой эффект возрастания времени колебательной релаксации (уменьшение ширины поляризованных линий), позволяет в ряде случаев улучшить разрешение близлежащих линий в спектрах КР и судить о структуре линий с большей уверенностью.

В шестой главе представлены результаты исследования времен релаксации ориентационной корреляции молекул в жидкостях и растворах.

Успешное развитие спектроскопии комбинационного рассеяния и применение лазеров как источников возбуждения рассеяния дало возможность раздельно исследовать контуры изотропной и анизотропной составляющих сильно поляризованных линий. Это упрощает задачу и позволяет раздельно изучать вклады колебательной и ориентационной релаксации в контур линии комбинационного рассеяния. Такие исследования сделали возможным вычисление автокорреляционных временных функций ориентационной релаксации, а изучение времени ориентационной релаксации позволяет нам судить о механизме теплового движения молекул.

С целью определения времени ориентационной релаксации и сопоставления его с данными релеевского рассеяния нами были исследованы некоторые сильно поляризованные линии комбинационного рассеяния света жидких пиридина, тиофена, циклогексана, толуола, хлороформа, нитрометана и ряда растворов.

Из контуров были определены анизотропная $I_{anis}^{(\omega)}$ и изотропная $I_{is}^{(\omega)}$ компоненты:

$$\begin{cases} I_{is}^{(\omega)} = I_{VV}^{(\omega)} - \frac{4}{3} I_{VH}^{(\omega)} \\ I_{anis}^{(\omega)} = I_{VH}^{(\omega)} \end{cases} \quad (5)$$

Из полученных контуров $I_{is}^{(\omega)}$ и $I_{anis}^{(\omega)}$ можно с помощью электронно-вычислительных машин (ЭВМ) получить изотропную $G_{is}(t)$ и анизотропную $G_{anis}(t)$ корреляционные функции. Расчет значений времен релаксации ориентационной корреляции производился двумя способами: по полуширине линии ($\tau_{1/2}$) с учетом ширины изотропной составляющей линии и по временному ходу корреляционной функции (по времени, когда значение этой функции уменьшается в e раз). Полученные значения табл. 4 с учетом погрешностей ($\pm 0,2 \cdot 10^{-12}$ с) мало различаются. Принимая во внима-

ние этот факт, а также экспоненциальный ход временной зависимости корреляционной функции ориентационной релаксации, можно прийти к выводу, что в изученных нами случаях распределение интенсивности в анизотропных составляющих линий близко к лоренцевскому.

Как видно из таблицы, для выбранных нами жидкостей и растворов время релаксации ориентационной корреляции составляет величину порядка нескольких пикосекунд. Только для трех веществ симметрия молекул и форма выбранных колебаний позволяет определить оси, вокруг которых происходит переориентация молекул. Это бензол, CHCl_3 и CDCl_3 . Для всех этих молекул приведенные в таблице значения $\tau_{\text{ор}}$ характеризуют переориентацию вокруг оси, перпендикулярной оси высшего порядка. Можно отметить очень хорошее соответствие найденных нами значений $\tau_{\text{ор}}$ с приведенными в литературе для этих веществ, а также со значениями, определенными по спектрам релеевского рассеяния. Симметрия молекул и форма колебаний остальных молекул не позволяет связать найденное значение $\tau_{\text{ор}}$ с переориентациями вокруг какой-либо главной оси момента инерции. Здесь мы имеем, по-видимому, некоторое эффективное значение $\tau_{\text{ор}}$, вклад в который дают переориентации вокруг разных осей.

В изученных случаях в растворах с нейтральными растворителями время релаксации ориентационной корреляции уменьшается. Это имеет место, например, в случае растворов тιοфен-гептан, причем, имеется параллелизм между уменьшением $\tau_{\text{ор}}$ и вязкостью смеси.

Для растворов с межмолекулярной водородной связью картина особая. К таким системам относятся растворы хлороформа в тιοфене. Между молекулами компонент в этих системах образуются межмолекулярные ассоциаты за счет водородной связи. Правда, эти ассоциаты относятся к числу слабых. Для молекул тιοфена, являющихся акцептором протонов в данной смеси, изменения τ характерны. Эффективное значение $\tau_{\text{ор}}$ увеличивается (несмотря на малую вязкость смеси), отражая тем самым затруднения переориентации молекул за счет образования комплексов. Аналогичные результаты получены для растворов хлороформа в ацетонитриле.

Представляет большой интерес изучение параметров ориентационного движения различных агрегатных образований в том случае, когда между молекулами в жидкостях образуются Н-связь. Данные релеевского светорассеяния и результаты изучения спектров КР жидкостей показывают,

что образование ассоциатов обычно сопровождается уменьшением ширины деполаризованной составляющей линии рассеяния, время релаксации поворотного движения (τ_p и τ_{op}) увеличивается. Однако поскольку ширина этих составляющих релеевского и комбинационного свето-

Таблица 4.

Частоты ν , полуширины $\Delta\nu$ и времена ориентационной и колебательной релаксации веществ при 23 К

Вещество	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{аниз}}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{\text{кол}}$, см ⁻¹	По полушири-		По exp спаду		τ_p , пс
				τ_{op} , пс	$\tau_{\text{кол}}$, пс	τ_{op} , пс	$\tau_{\text{кол}}$, пс	
Пиридин	992	6,2	2,0	2,5	5,3	2,8	5,8	2,9
Бензол	992	6,2	2,1	2,6	5,1	2,9	5,6	1,8
Нитрометан	917	7,8	1,7	1,7	6,2	1,6	-	-
Дихлорметан- - d ₂	678	13,1	8,4	2,2	1,3	1,4	3,8	-
	2201	10,0	3,1	1,6	3,4	1,9	4,8	-
Толуол	1004	4,5	2,0	4,2	5,3	4,7	7,0	3,7
CHCl ₃	3019	16,4	9,1	1,5	1,2	1,6	1,5	1,8
CDCl ₃	2254	12,5	5,6	1,6	1,8	1,7	-	-
Тиофен	1080	12,0	4,5	1,4	2,4	-	-	1,3
Тиофен-CHCl ₃ (0,5-0,5)	1080	9,0	2,9	1,7	3,6	-	-	2,3
Тиофен-CHCl ₃ (0,33-0,67)	1080	7,7	2,4	2,0	4,4	-	-	2,0
Тиофен-Гептан (0,33-0,67)	1080	14,7	2,6	0,9	4,1	-	-	-
Бензол-Гептан (0,02-0,98)	992	-	1,1	-	9,6	-	-	-
Бензол-CHCl ₃ (0,02-0,98)	992	-	1,7	-	6,2	-	-	-

рассеяний (в случае отсутствия расщепления линии на линии мономерных молекул и линию ассоциатов) определяется и поворотами как мономерных молекул, так и ассоциированных, вклады которых разделить невозможно. Определяемое значение времени релаксации ориентационной корреляции характеризует некоторое эффективное значение, обусловленное как мономерными, так и ассоциированными молекулами.

На наш взгляд, есть возможность определить время релаксации ориентационной корреляции отдельно для мономерных и отдельно для ассоциированных молекул, используя те случаи, когда вследствие образования ассоциатов происходит расщепление линий КР на линию

мономерных и линии ассоциированных молекул. В этом случае изучая форму контура деполаризованной и колебательной составляющих линий ассоциатов и линии мономеров можно определить ход корреляционной функции ориентационного движения и молекул мономеров и молекул ассоциатов. Такая возможность представляется в случае растворов пиридина в протонодонорных растворителях. Как уже было сказано здесь линия 992 см^{-1} пиридина состоит из трех компонент: линии 998 см^{-1} простых ассоциатов и линий 1001 см^{-1} сложных ассоциатов. При большом избытке протонодонорных растворителей в смеси можно судить о форме и ширине полосы сложных ассоциатов (1001 см^{-1}), при большом избытке пиридина можно судить о ширине и форме линии простых ассоциатов. В этих предельных случаях достаточно подробно можно исследовать линию (изотропную и анизотропную составляющие) мономерных молекул, сложных ассоциатов (с погрешностью) и простых ассоциатов. Результаты определения времен релаксации ориентационной корреляции для водных и спиртовых растворов приведены в таблице 5.

Как уже было сказано коэффициент деполаризации линии 992 см^{-1} пиридина равен $\rho=0,04$. Наши опыты показали, что полосы ассоциатов $998,5$ и 1001 см^{-1} , также сильно поляризованы, хотя их коэффициент деполаризации несколько больше ($0,08$ при соотношении пиридина и спирта $0,85-0,15$ м. д.). Последний факт указывает на то, что образование ассоциатов изменяет анизотропную производную тензора поляризуемости по нормальной координате для этого колебания пиридина. Таким образом, оказывается возможным по ширине анизотропной и изотропной составляющих указанных линий определить времена релаксации ориентационной корреляции мономерных молекул пиридина и его простых и сложных ассоциатов в протонодонорных растворителях.

Данные таблицы показывают, что образование ассоциатов приводит к резкому увеличению времен релаксаций ориентационной корреляции. Можно отметить малое изменение в растворах времени релаксации ориентационной корреляции мономерных молекул, которое находится в соответствии с изменением вязкости. В $1,5$ раза больше это время для простых ассоциатов (линия $998,8 \text{ см}^{-1}$) в водных растворах, в свою очередь это время в 2 раза меньше значения τ определенного по линии сложных ассоциатов 1003 см^{-1} . Этот факт понятен. Размеры ассоциированных комплексов простых ассоциатов больше размеров мономерных молекул и следовательно переориентация этих комплексов должна осу-

шестывляться медленнее. Сложные ассоциаты должны иметь еще большие

Таблица 5

Концентрационная зависимость положения и ширины изотропной составляющей линии мономеров, ассоциатов и времени релаксации ориентационной корреляции пиридина в растворах

концентрация смеси м.д.	линия мономеров 992 см ⁻¹		линия простых ассоциатов			линия сложных ассоциатов		
	$\Delta\nu$ кол см ⁻¹	$\tau_{ор}$ пс	ν см ⁻¹	$\Delta\nu$ кол см ⁻¹	$\tau_{ор}$ пс	ν см ⁻¹	$\Delta\nu$ кол см ⁻¹	$\tau_{ор}$ пс
пиридин	2,6	3						
0,8-0,2	3,0	4,0	998,5	5,6	6,0	-	-	-
0,63-0,33	2,9	4,0	998,5	5,8	6,0	-	-	-
0,15-0,85	-	-	-	-	-	1003,0	6,0	12,3
0,10-0,9	-	-	-	-	-	1003,4	6,2	11,0
пиридин-изопропиловый спирт								
0,8-0,2	2,4	5,3	999,0	5,0	11	-	-	-
0,63-0,37	2,6	5,3	999,0	5,5	10	-	-	-
0,15-0,85	2,6	-	-	-	-	1001,5	5,0	21,0
0,1-0,9	2,6	-	-	-	-	1001,5	4,7	22,0
0,05-0,95	2,6	-	-	-	-	1001,5	4,6	21,0
пиридин-изопропиловый спирт-гептан								
0,04-0,01-0,95	2,0	-	999,0	4,4	-	-	-	-
0,02-0,02-0,96	1,7	-	999,0	3,6	-	-	-	-
0,01-0,15-0,84	1,7	-	-	-	-	1001,5	4,2	-
0,01-0,26-0,73	1,8	-	-	-	-	1001,5	3,8	-

размеры, им должно соответствовать большое значение времени релаксации ориентационной корреляции. Можно обратить внимание и на тот факт, что и для простых комплексов и для сложных ассоциатов время τ для растворов пиридин-изопропиловый спирт существенно больше, чем для растворов пиридин-вода. Этот факт также легко объяснить размеры молекул изопропилового спирта значительно больше чем молекул воды, следовательно, размеры комплексов в растворах пиридин-изопропиловый спирт должны быть больше чем в растворах пиридин-вода, следовательно больше должна быть и величина $\tau_{ор}$.

Несколько слов о времени колебательной релаксации. В таблице 5 приведены полуширины изотропных составляющих линий мономеров и ассоциатов. Время колебательной релаксации должно быть обратно пропорционально этой величине. В растворе с изопропиловым спиртом мы не заметили какого-либо изменения ширины изотропной составляющей

линии 992 см^{-1} мономеров во всей области концентраций, линии ассоциатов имеют значительно большую ширину. Увеличение скорости колебательной релаксации для ассоциатов частично связано, по-видимому, с конечным временем существования этих комплексов, что должно приводить к уширению линии. В водных растворах картина аналогична с той лишь разницей, что по сравнению с линией 992 см^{-1} в чистом пиридине линия мономеров несколько уширена.

В заключение некоторые данные о колебательной релаксации молекул в тройных растворах. При разбавлении бинарной смеси пиридин-изопропиловый спирт в гептане с увеличением концентрации гептана ширина линии мономеров и линия простых ($999,0\text{ см}^{-1}$) и сложных ($1001,5\text{ см}^{-1}$) ассоциатов уменьшается, что связано с малой плотностью гептана. И в тройной смеси, как и в случае бинарной смеси (пиридин-спирт), линии простых и сложных ассоциатов почти вдвое шире линии мономеров, что можно связать с конечным временем существования комплексов, что должно приводить к уширению их линии. Система пиридин-метанол-гептан ведет себя аналогично.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При определенных условиях тонкая структура крыла линии релеевского рассеяния наблюдается как в однокомпонентных жидкостях, так и в растворах. Определяющим фактором формирования контура тонкой структуры крыла является зависящая от вязкости ориентационная подвижность молекулы раствора. Для жидкостей из анизотропных молекул при значениях вязкости системы, когда взаимодействие переориентаций молекул со сдвиговыми движениями в жидкости становится существенным, в центре линии рассеяния должна наблюдаться тонкая структура.
2. Показано, что теория Цейля-Кивельсона, разработанная для однокомпонентных жидкостей адекватно описывает закономерности в поведении тонкой структуры крыла линии рассеяния в многокомпонентных растворах.
3. Определен ход корреляционной функции и вычислены времена релаксации ориентационной корреляции для ряда чистых жидкостей и растворов. В растворах с нейтральными растворителями время релаксации ориентационной корреляции уменьшается, причем имеется параллелизм между уменьшением τ и вязкостью смеси. Данные по временам релаксации ориентационной корреляции сопоставлены с данными, полученными по анизотропным составляющим линий Релея. Сделан вывод об особенностях

проявления поворотов молекул в спектрах комбинационного и релеевского рассеяния света и о роли парных корреляций и их проявлений в спектрах релеевского рассеяния. В случае изученных веществ характер зависимости времен релаксаций анизотропии и времен релаксаций ориентационной корреляции от вязкости жидкости соответствует предсказаниям гидродинамической теории.

4. Анализ экспериментальных данных, полученных по спектрам комбинационного рассеяния света в жидкостях и растворах, показывает, что механизм молекулярной колебательной релаксации веществ в растворах с нейтральными растворителями существенным образом определяется структурой окружения рассеивающей молекулы, в частности ее локальным объемом. Взаимодействие молекул и структура окружения являются факторами, формирующими в значительной степени форму контура и ширину поляризованных линий комбинационного рассеяния.

5. Разработан метод направленного регулирования ширины поляризованных линий комбинационного рассеяния — метод тройных растворов, позволяющий улучшить в ряде случаев разрешение спектральных линий, установить сложную природу полос колебаний и идентифицировать компоненты этих полос.

6. Обнаруженное различие концентрационной зависимости ширины поляризованных линий стоковой и антистоксовой колебаний молекул определяется в значительной степени взаимодействием молекул. Рассмотрен молекулярный механизм, объясняющий концентрационный ход стоковых и антистоксовых линий. Результат может быть положен в основу нового метода изучения межмолекулярных взаимодействий.

7. На основании изучения уширения поляризованных линий хлороформа и дейтерохлороформа сделан вывод о характере модуляции колебаний молекул межмолекулярными взаимодействиями и ударной дефазировкой. Установлено, что в чистых жидкостях CHCl_3 и CDCl_3 реализуется механизм быстрой модуляции. В предельно разбавленном растворах CHCl_3 — CDCl_3 процесс быстрой модуляции сохраняется.

8. Показано, что в случае систем со слабой межмолекулярной водородной связью между молекулами компонент (хлороформ—ацетонитрил, хлороформ—нитробензол) образование ассоциатов находит своеобразное проявление в спектрах КР. Ширина и положение полосы C—H (O—D) колебаний с концентрацией смеси изменяется сложным образом. Указанный выше метод тройных смесей позволил в ряде случаев решить вопрос о структуре этих полос и обнаружить для этих систем спектроскопичес-

кие признаки образования Н-связи и на колебаниях молекул -акцепторов протонов.

9. Найдены новые спектральные проявления образования межмолекулярной водородной связи азотосодержащих молекул (пиридин, хинолин) с молекулами донорами протонов (спирты, вода), свидетельствующие о наличии простых и сложных ассоциатов в смеси. По анизотропным составляющим линий определены времена релаксации ориентационной корреляции мономерных молекул, простых и сложных ассоциатов в смеси.

10. Найдено различие между частотами изотропной и анизотропной составляющими некоторых полос хлороформа и тиофена. В растворах, с увеличением концентрации растворителя это различие уменьшается. Результаты объясняются эффектом резонансного взаимодействия.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАН В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Тухватуллин Ф.Х., Нишанов С.А. Ширина и форма деполаризованных линий спектров комбинационного рассеяния бензола и ацетонитрила при высоких температурах // ДАН УзССР. - 1978. - №5. - С.30-31.
2. Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ганиев Ф.С., Атаходжаев А.К. Спектры комбинационного рассеяния спиртовых растворов хинолина // Изв. АН УзССР. - 1978. - №3. - С.67-70.
3. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Нишанов С.А. Соотношение распределения интенсивности в линиях релеевского и комбинационного рассеяния // Материалы II Всесоюз. симпоз. по акустич. спектроскопии: - Ташкент; 1978. - С.174-176.
4. Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Атаходжаев А.К., Клейнер И.П. Соотношение распределения интенсивности в линиях релеевского и комбинационного рассеяния растворов циклогексана // В сб. Исследования по теоретической, молекулярной, ядерной физике и физике твердого тела: - Самарканд; 1979. - С.25-30.
5. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ганиев Ф.С. Тонкая структура крыла линии Релея растворов хинольдина в вязком растворе // ДАН УзССР. - 1979. - №5. - С.34-36.
6. Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Ганиев Ф.С., Тухватуллин Ф.Х. Изучение водородной связи в спиртовых растворах хинолина по спектрам комби-

- национного рассеяния // Всесоюзный симпозиум по водородной связи: Тезисы докл.-Харьков;1977.-С.72.
7. Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Тухватуллин Ф.Х., Остапчук Л.Н., Погорелов В.Е. Исследование ориентационного движения молекул циклогексана с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния // ДАН УзССР.- 1980.- №9.- С. 34-36.
 8. Жумабоев А. Структура крыла линии Релея в растворах кинолина в циклогексаноле // ДАН УзССР.-1981.- №11.-С.28-30.
 9. Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Тухватуллин Ф.Х., Ганиев Ф.С. Тонкая структура крыла линии рассеяния трехкомпонентных растворов // ДАН УзССР.-1982.- №11.-С.25-28.
 10. Атаходжаев А.К., Файзуллаев Ш.Ф., Маломуж Н.П., Жумабоев А. Исследование дальних крыльев спектров молекулярного рассеяния света жидкостями из анизотропных молекул // Оптика и спектр.-1983.-Т.55.- вып.4.-С.787-789.
 11. Jumaboyev A., Atackojayev A.K., Tuckvatullin F.H., Faizullaev Sh.F., Ganiev F.S. The study of the fine structure in Rayleigh line of multicomponent solutions // 16th European congress on molecular spectroscopy. Abstracts of papers. Sofia, 1983, p.83.
 12. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А. Исследование тонкой структуры крыла линии рассеяния жидкостей и растворов // Изв.АН УзССР.-1986.- №1.-С.24-28.
 13. Атаходжаев А.К., Маломуж Н.П., Жумабоев А., Файзуллаев Ш.Ф. Структура крыла линии Релея в растворах замещенных бензола // XX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Часть I: Киев;1988.-С.449-450.
 14. Atackojayev A.K., Jumaboyev A., Tuckvatullin F.H., Faizullaev Sh.F., Osmanov S., Kleynier I.P. The investigation of the intermolecular interaction in solutions and molecular light scattering // 10th national conf. of molec. spectrosc. Bulgaria, 1988, p.50.
 15. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Жумабоев А. Релаксационные колебательные процессы и ширина стоксовой и антистоксовой линии 992 см^{-1} КР бензола в растворах // ДАН УзССР:-1989.- №12.-С.21-23.
 16. Atackojayev A.K., Tuckvatullin F.H., Jumaboyev A., Tashkenboev U.N. About the width polarized line of Raman scattering of benzene in solution // 7th annual EMLC confer. Statistical mechanics of chem. reacting liquids. 1989, p.76. Novosibirsk.
 17. Атаходжаев А.К., Маломуж Н.П., Файзуллаев Ш.Ф., Жумабоев А. О природе высокочастотных асимптотик спектров молекулярного рассеяния в

- жидкостях и газах, состоящих из анизотропных молекул // ДАН УзССР. - 1989. - № . - С. 32-34.
18. Tuckvatullin F.N., Atackojayev A.K., Jumaboyev A., Kleyner I.P., Tashkenboev U.N. The width of Raman scattering line of pyridine and benzene in solutions // Spectroscopy post XXVI simp. Abstr. Sofia, 1989, p. 4.
19. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н. Структура поляризованных линий КР света в тройной смеси // ЖПС. - 1990. - Т. 51. - вып. 10. - С. 509-511.
20. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н. Колебательная релаксация молекул в жидком бензоле и хлороформе // ДАН УзССР. - 1990. - № . - С. 24-26.
21. Atackojayev A.K., Tuckvatullin F.N., Jumaboyev A., Tashkenboev U.N. Molecular light scattering spectra in pyridine solutions // XIX European cong. on molecular spectrosc. Abstr., Dresden, 1989, p. 125.
22. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Османов С., Ташкенбаев У.Н. Флуктуации концентрации и ширина линий КР света растворов пиридина в бутаноле // ЖПС. - 1990. - Т. 52. - вып. 5. - С. 790-795.
23. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А. Исследование межмолекулярного взаимодействия в растворах циклогексана // Тез. докл. конф. по Спектроскопии конденсированных сред: г. Ульяновск, 1989.
24. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Османов С. Интенсивность концентрационного светорассеяния и ширина поляризованных линий КР света пиридина в растворе с гептаном // Журн. хим. физ. - 1990. - Т. 9. - № . - С. 686-689.
25. Atackojayev A.K., Tuckvatullin F.N., Jumaboyev A., Tashkenboev U.N., Light scattering molecular spectra of pyridine mixtures // J. Mol. Liquids. - 1990. - V. 45. - P. 49-55.
26. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Османов С.А., Ташкенбаев У.Н. Интенсивность концентрационного светорассеяния и ширина поляризованных линий КР в растворах // В сб. Спектроскопия конденсированных сред: Самарканд; 1991. - С. - 41-46.
27. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Муродов Г. Спектры комбинационного рассеяния комплексов с водородной связью в растворах хлороформа // ЖПС. - 1991. - Т. 56. - № . - С. 1029.
28. Ташкенбаев У.Н., Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А. Исследование времени ориентационной релаксации бензола, пиридина и других

- жидкостей по спектрам КР света // Узб. Физич. журн. - 1992. - №5. - С. 75-78.
29. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Османов С., Ташкенбаев У.Н. Исследование ширины и формы линий контура колебательных спектров КР хлороформа в растворах с нитробензолом и гептаном // Изв. вузов. Физика. - 1991. - №4. - С. 31-33.
30. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Османов С., Ташкенбаев У.Н. Межмолекулярная водородная связь и спектры рассеяния растворов хлороформа // X Всесоюзное совещание по квантовой химии: Тез. докл. Казань. - 1991. - С. 40.
31. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Клейнер И.П. Уширение поляризованных линий в СКР растворов бензола и нитробензола // Журн. физ. химии. - 1992. - Т. 66. - №2. - С. 493-497.
32. Жумабоев А., Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К., Ташкенбаев У.Н. Межмолекулярная водородная связь в растворах пиридина с хлороформом и дейтеродихлорметаном по спектрам КР света // I Украинско-польский симпозиум по водородной связи: Одесса; 1992. - С. 66.
33. Жумабоев А., Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Ташкенбаев У.Н. Межмолекулярная водородная связь и времена релаксации ориентационной корреляции мономеров и ассоциатов в растворах // Оптика и спектр. - 1992. - Т. 73. - вып. 1. - С. 114-116.
34. Tuxvatullin F.H., Atakhojayev A.K., Jumaboyev A., Tashkenbaev U.N., Kleynier I.P., Osmanov S. The study of spectra of chloroform O-H vibrations in liquids // J. Mol. Liquids. - 1992. - v. 54. - P. 19-25.
35. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Турсункулов О. Межмолекулярная Н-связь и время релаксации ориентационной корреляции молекулярных образований в растворах пиридин метиловый спирт по спектрам КР света // XI Украинская школа-семинар Спектроскопия молекул и кристаллов: Харьков; 1993. - С. 119.

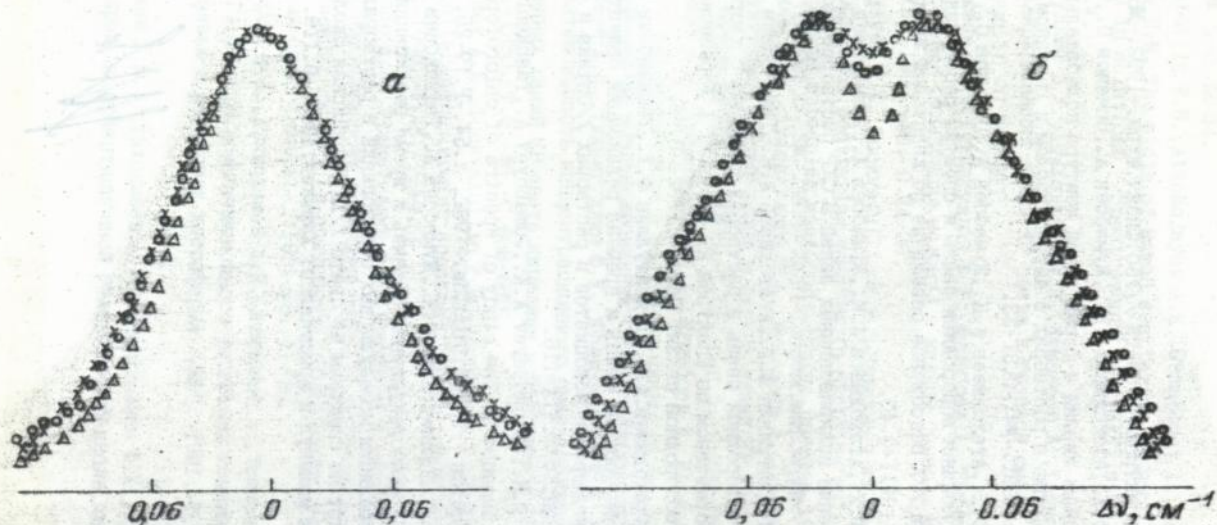


Рис. I. I_{yz} - компонента 50% раствора хинолина в циклогексаноле при а) - 290°К, б) - 333°К,
 Δ - истинный контур, x - наблюдаемый контур, 0 - свертка истинного контура с
 аппаратной функцией

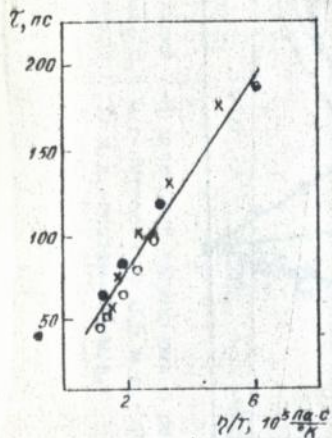


Рис. 2. Зависимость времени релаксации от вязкости при различных температурах и концентрациях раствора. \circ - 100°, \circ - 70°, \times - 50° и \bullet - 30° соответственно.

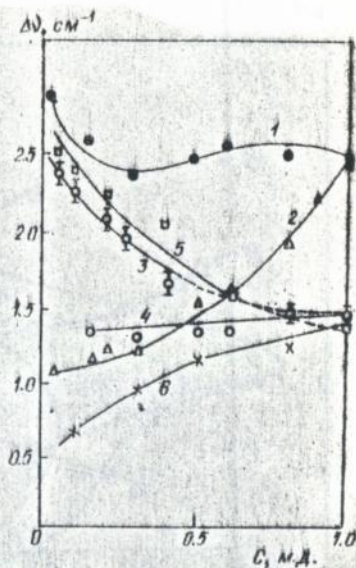


Рис. 3. Концентрационная зависимость ширины линий 992 см^{-1} бензола (1,2), 1004 см^{-1} толуола (3,4) и 1002 см^{-1} хлорбензола (5,6) в растворах с диметилсульфоксидом (1,3,5) и гептаном (2,4,6). Пунктирная линия - область расщепления.

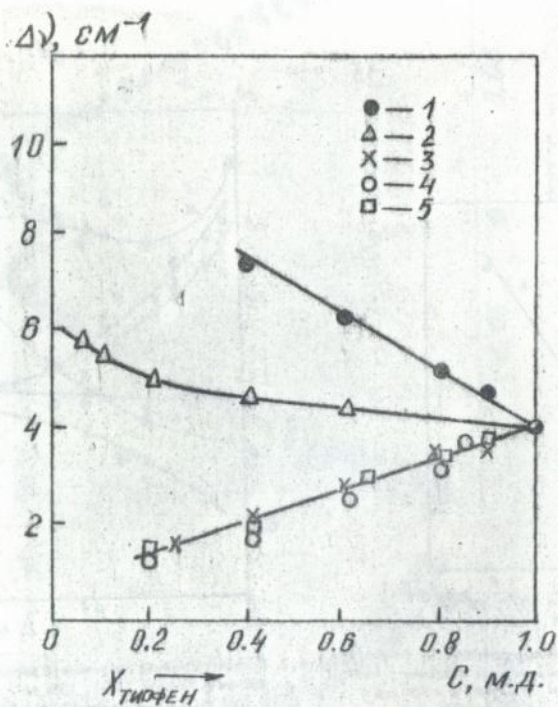


Рис. 4. Концентрационная зависимость ширины ($\Delta\nu$) изотропной составляющей линии 1080 см^{-1} тиафена в растворах с 1 - диметилсульфоксидом, 2 - ацетонитрилом, 3 - циклогексаном, 4 - четыреххлористым углеродом, 5 - хлороформом.

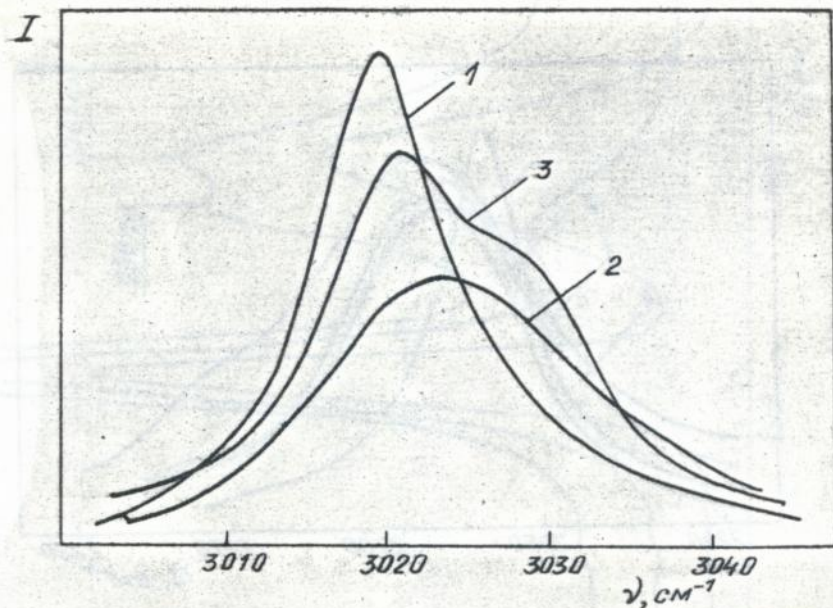


Рис. 5. Форма линий С-Н колебаний хлороформа в растворах: 1 - CHCl_3 ; 2 - CHCl_3 0,5 м.д.-нитробензол 0,5 м.д.; 3 - CHCl_3 0,05 м.д.-нитробензол 0,35 м.д.-гептан 0,6 м.д.

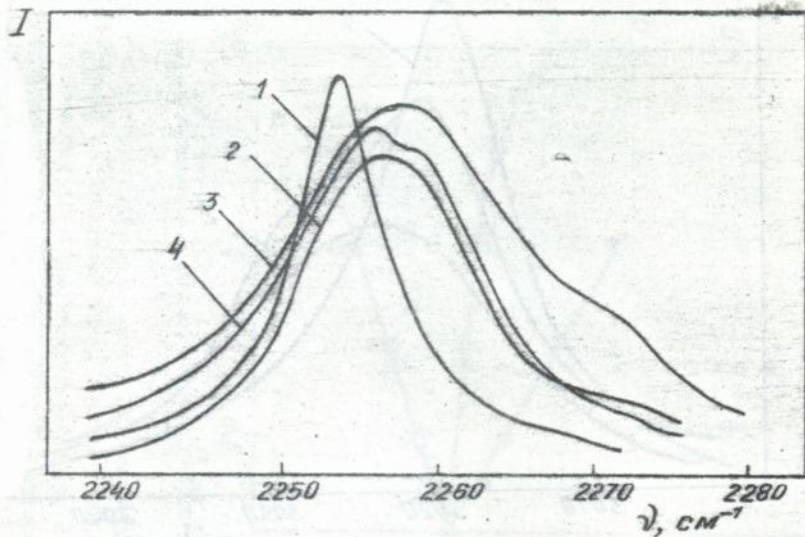


Рис. 6. Форма линий С-Д колебаний хлороформа в растворах: 1 - CDCl_3 ; 2 - CDCl_3 0,5 м.л.-нитробензол 0,5 м.л.; 3 - CDCl_3 0,1 м.л.-нитробензол 0,9 м.л.; 4 - CDCl_3 0,05 м.л.-нитробензол 0,6 м.л.-гексан 0,35 м.л.

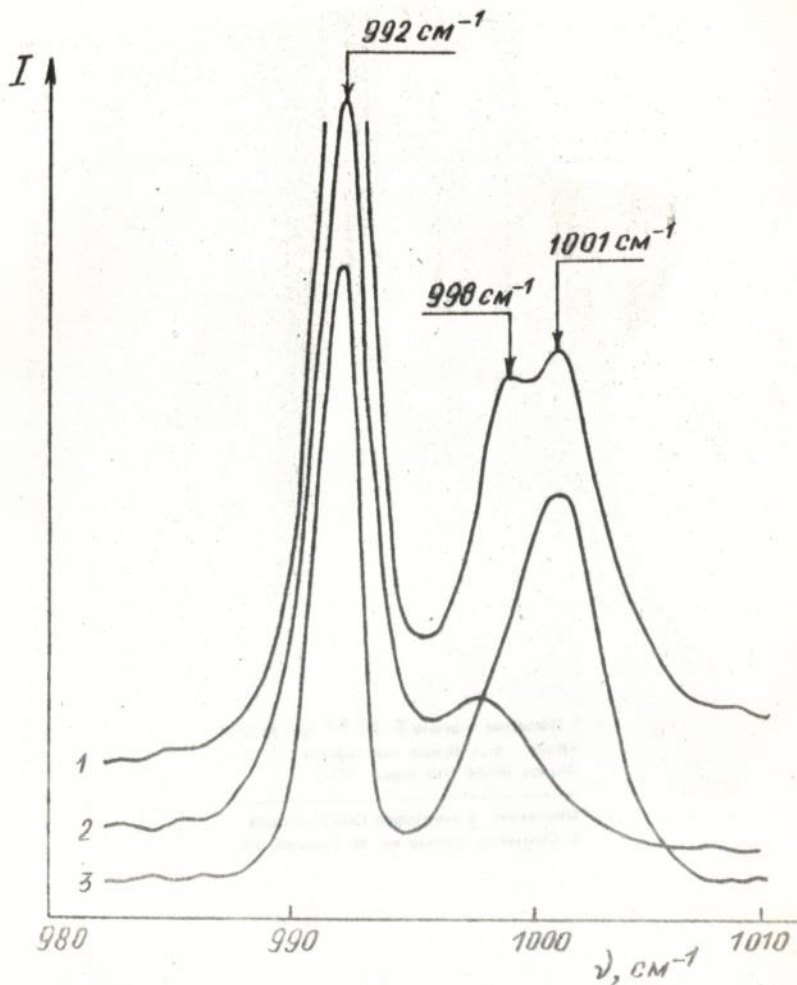


Рис. 7. Структура линии 992 см^{-1} пиридина в растворах с изопропиловым спиртом и гептаном: 1 - 0,02-0,03-0,92 м.д., 2 - 0,85-0,15 м.д., 3 - 0,05-0,95 м.д.

Подписано и печати 6.08.93 Зан. № 248

Объем п. л. Бумага типографская
Формат 60x84 1/16 тираж 100.

Отпечатано в типографии СамГУ, 703004,
г. Самара, бульвар им. М. Горького, 15.

1100MA

AB 28.144

AB 28.144