

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
КИЕВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ТАРАСА ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи
УДК 535.34;539.196

КОДЖИЕВА ЭБИБОР СУБХОНОВА

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТУРОВ ПОЛОС
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В СИСТЕМАХ
С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Специальность - 01.04.05 - оптика

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

К И Е В . - 1993

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00810719 (Q)

АВ 28.381

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Киевского университета им. Тараса Шевченко.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук ПОГОРЕЛОВ В.Е.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук КОРОТКОВ П.А.
доктор физико-математических наук ПУЧКОВСКАЯ Г.А.

Ведущая организация: Киевский политехнический институт

Защита состоится 22 ноября 1993 г. в 14 час 30 мин.
на заседании специализированного совета Д.068.18.15 при
Киевском университете им. Тараса Шевченко по адресу: 252022,
г. Киев-22, акад. Глушкова 6, физический факультет Киевского
университета, ауд. 200.

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

Автореферат разослан "18" ноября 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор физико-матем. наук, проф.

ОХРИМЕНКО Б.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Спектроскопическому изучению оптических свойств конденсированных систем всегда уделялось большое внимание. Тем не менее, имеется много проблем, которые продолжают оставаться достаточно актуальными. Это замечание в полной мере относится к проблеме спектральных проявлений Н-связи. При анализе литературы можно выявить ряд пробелов и противоречий в проблеме формирования контуров КР в системах с Н-связью. Возьмем, например, такие характерные изменения в колебательных спектрах молекул при образовании Н-связи, как низкочастотный сдвиг, уширение, увеличение интегральной интенсивности валентного колебания $\nu(\text{XH})$, их зависимость от энергии (ΔH) Н-связи и эмпирические соотношения связывающие указанные величины. Эти наиболее характерные проявления Н-связи подробно рассматривались в многочисленных работах по инфракрасным (ИК) спектрам. Но достоверно не определено, распространяются ли эти закономерности и на спектры комбинационного рассеяния (КР) - прямые экспериментальные и теоретические доказательства проявления этих эффектов в спектрах КР нам не известны. Более того, в спектрах КР при образовании Н-связи наблюдается не только низкочастотный, но и высокочастотный сдвиг. В случае КР также не всегда имеет место, предположение о том, что несмещающиеся полосы (ν_{S} хлороформа, δ_{OH} , δ_{CO} и т.д.) никогда не уширяются Н-связью, а уширяются только смещающиеся полосы продольных и поперечных протонных колебаний.

Релаксация молекулярных возбуждений существенным образом определяет параметры контуров колебательных полос в молекулярных спектрах. Считается, что форма полосы $\nu(\text{XH})$ колебания при слабой Н-связи определяется чистой дефазировкой, при Н-связи средней силы проявляются механизмы дефазировки и резонанс Ферми, а при сильной Н-связи сюда добавляется также энергетическая релаксация. Такая классификация механизма формирования контуров является недостаточной. При этом упускается из вида первоначальная (до образования Н-связи) природа их уширения.

В настоящее время экспериментальному и теоретическому изучению формы ИК-полосы $\nu(\text{XH})$ колебания водородносвязанных

комплексов посвящено большое число работ. В случае КР ситуация резко отличается от ИК спектроскопии. Единой теоретической основы для интерпретации экспериментальных данных по спектрам КР таких систем в литературе нет. Существующий экспериментальный материал также не позволяет сделать общие выводы, поскольку спектроскопия Н-связи пока фактически является спектроскопией ν (ХН) колебания.

Цель данной работы - анализ процессов колебательной релаксации в системах с Н-связью и их влияния на формирование контуров полос в спектрах КР.

Научная новизна. Проведены систематические исследования, позволяющие получить новую информацию о соотношении различных физических процессов в формировании контуров полос КР в системах с Н-связью. В частности, впервые в широком диапазоне энергий межмолекулярных взаимодействий (ММВ)

- исследовано влияние специфических взаимодействий на процесс фазовой релаксации, внутри- и межмолекулярной передачи энергии;
- выполнен анализ степени возмущения полос колебаний групп атомов участвующих и непосредственно не участвующих в образовании Н-связи;
- выяснена общность и различие механизмов уширения и смещения полос в спектрах КР.

Полученные данные уточняют и дополняют взгляды, сформировавшиеся в спектроскопии применительно к механизму формирования полос КР и оценке сдвигов частот под влиянием ММВ в системах с Н-связью.

На защиту выносятся следующие положения

-Механизмы уширения контуров полос КР до образования Н-связи останутся доминирующими и при образовании Н-связи слабой и средней силы, но особенности проявления этих механизмов зависят от свойств Н-связи;

-сдвиг колебательных полос коррелирует с механизмом уширения: флуктуационный механизм уширения сопровождается низкочастотным, а уширение за счет внутри- и межмолекулярной передачи энергии высокочастотным сдвигом;

-Н-связь слабой и средней силы не влияет на процесс внутримолекулярной передачи энергии; при сильной Н-связи процесс межмолекулярной передачи энергии превалирует над внутримолекулярной.

Практическая значимость. Полученные данные и установленные закономерности позволяют прогнозировать поведение контуров при изменении окружения спектроскопически активной молекулы, устанавливать связь между параметрами контуров полос и параметрами, характеризующими свойства среды, что особенно важно для сложных систем. Они могут быть эффективно использованы для определения структурно-динамических характеристик жидкостей в физической химии, при изучении процессов сольватации и комплексообразования, при усовершенствовании теории жидкостей. Практическая ценность работы также определяется значимостью самих объектов. Объектами исследования были выбраны жидкости, молекулы которых, легко вступают в специфические взаимодействия. Эти объекты могут служить в качестве модели при изучении более сложных, но практически важных (например, биосубъекты) родственных систем, по отношению к которым являются простейшими.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на I-ом украинско-польском симпозиуме по водородной связи (1992 г., Одесса), на региональном семинаре "Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах" (1992 г., Самарканд), на XIII международной конференции по спектроскопии КР (1992г., Вюрцбург) и опубликованы в их тезисах.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов обеспечивается тщательной методикой эксперимента, воспроизводимостью результатов, статистической обработкой результатов измерений с оценкой их погрешности, согласием результатов с теми данными которые имеются в литературе.

Объем диссертации. Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста. Содержит 11 рисунков и 10 таблиц. Состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 130 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность проблемы. Сформулированы цель и задачи настоящей работы.

В первой главе представлен обзор литературы по колебательной спектроскопии Н-связи в жидкой фазе. Обсуждены теоретичес-

кие и экспериментальные работы по изучению колебательной релаксации молекул в водородносвязанных системах. Рассмотрены теории влияния водородной связи на форму полос КР. Проанализированы литературные данные по спектроскопическому проявлению Н-связи в жидкостях. Отмечено, что систематический анализ влияния специфических взаимодействий на спектры КР не проводился.

Во второй главе кратко изложена методика эксперимента, обсуждены вопросы, касающиеся точности и обработки экспериментальных данных. Здесь же показана актуальность выбора объектов, рассмотрены особенности специфических взаимодействий в исследуемых системах, приведены необходимые для расчетов физико-химические данные

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию влияния водородной связи на ширину полос в спектрах КР. Были изучены полосы $\nu(\text{CH})$ колебаний ряда жидкостей, $\nu(\text{CC})$ колебания этанола в растворах. Растворители были подобраны с учетом энергии специфических взаимодействий.

Согласно литературным данным рассмотренные здесь полосы $\nu(\text{CH})$ колебаний по механизму уширения можно разделить на три группы. Полосы, которые, в основном уширены за счет 1) энергетической (бензол, хлорбензол, толуол) и 2) фазовой релаксации (этиловый спирт) и 3) сильно неоднородно уширенные (ацетон, ацетонитрил) полосы.

Ширина полос $\nu(\text{CH})$ колебаний бензола, хлорбензола и толуола, которая, в основном, определяется энергетической релаксацией, не меняется в растворах (табл. I), независимо от характера растворителя. Образование Н-связи не влияет на ширину этих колебаний, несмотря на то, что они непосредственно участвуют в образовании Н-связи (по крайней мере в бензоле и толуоле). Внутримолекулярные процессы передачи энергии, определяющие ширину линии при отсутствии Н-связи, останутся доминирующими и при образовании Н-связи. Н-связь со слабой и средней энергией не влияет на этот процесс и соответственно на ширину линии. Хотя можно было бы ожидать увеличение константы ангармонического взаимодействия в результате образования Н-связи. По видимому, этот эффект незначителен в рассмотренном диапазоне энергии и концентрации.

Литературные данные о вкладе чистой дефазировки в уширение полосы $\nu(\text{CH})$ колебания этанола противоречат результатам нашего эксперимента, где наблюдается сужение во всех исследованных

нами системах. К такому выводу можно, в частности, прийти, сопоставляя $\Delta\nu_{\text{теор}}$ (расчет по модели Фишера-Лобера) с экспериментальной шириной ($\Delta\nu_{\text{экс}}$ *) (рис. I). С другой стороны такие родственные с этанолом молекулы, как метанол, гликоль характеризуются значительным неоднородным уширением полос СН колебаний. Этанол не должен быть исключением. Все это дает основания считать, что сужение полосы является следствием изменения характера локального порядка.

Такое же сужение наблюдается в случае ацетона и ацетонитрила. В двух последних случаях в отличие от $\nu(\text{СН})$ колебания спирта надежно можно сказать, что эффект сужения в более инертном ССl_4 больше, чем в более полярных растворителях. Форма полос $\nu(\text{СН})$ колебания ацетона и ацетонитрила в растворах становится лоренцевой, что свидетельствует о наличии двигательного

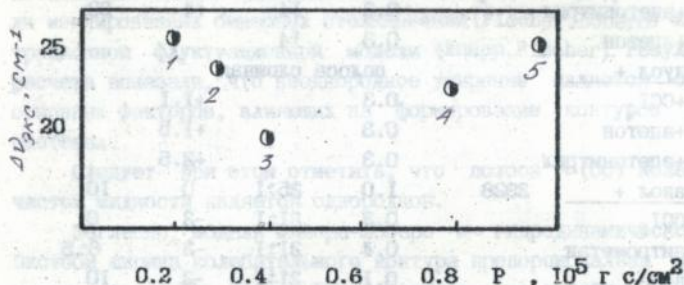


Рис. I. Зависимость $\Delta\nu_{\text{экс}}$ от P для полосы КР $\nu=2928 \text{ см}^{-1}$ колебания этанола в растворах: 1- CCl_4 , 2- CH_3NO_2 , 3- H_2O , 4- C_6H_6 , 5- $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

*) В формуле Фишера-Лобера

$$\Delta\nu_{\text{ф}} = 4\mu_{1j} \gamma^4 \text{кг} \Gamma_{1j} / \pi \text{см}^2 \omega^2 \sigma_{1j}^2 \quad (I)$$

кроме μ_{1j} , σ_{1j} (приведенная масса и диаметр молекул растворителя и растворенного вещества) и Γ_{1j} (частота столкновений) другие величины не зависят от свойств растворителя. Поэтому можно ограничиться сравнением $\Delta\nu_{\text{экс}}$ с $P = \mu_{1j} \Gamma_{1j} \sigma_{1j}^2$.

Таблица I.

Ширина и положение полос КР ν (СН) колебаний ряда жидкостей
в растворах

Система	$\nu, \text{см}^{-1}$	C, м. д.	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta H, ^\circ)$ кДж/моль
<u>I. бензол +</u>	3062	1.0	9.2	0	6
+CCl ₄		0.1	9.2	+2	0
+хлороформ		0.1	9.2	+2	0.2
+этанол		0.3	9.2	+2	11
+ацетонитрил		0.1	9.2	+4	11
<u>2. хлорбензол +</u>	3067	1.0	14	0	
+CCl ₄		0.3	14	+2	0
+этанол		0.3	14	+2.5	16
+ацетонитрил		0.3	14	+4	23
+ацетон		0.3	14		
<u>3. толуол +</u>		полоса сложная			
+CCl ₄		0.3		+1.1	
+ацетон		0.3		+1.5	
+ацетонитрил		0.3		+2.5	
<u>4. этанол +</u>	2928	1.0	25±1	0	10
+CCl ₄		0.3	21±1	-2	0
+нитрометан		0.4	21±1	-2	6.5
+вода		0.1	21±1	-2	10
+бензол		0.3	20±1	-2	11
+хлорбензол		0.3	20±1	-2	16
<u>5. ацетон +</u>	2921	1.0	16	0	
+CCl ₄		0.3	14	-1	
+бензол		0.3	15	-2	
+хлорбензол		0.3	15	-2	
+хлороформ		0.3	15	-2	
<u>6. ацетонитрил +</u>	2944	1.0	6	0	
+CCl ₄		0.3	4	-4	0
+бензол		0.3	5	-5	11
+хлорбензол		0.3	5	-5	16

*) литературные данные

сужения, поскольку гауссовский контур принято рассматривать как определенный критерий, свидетельствующей о статистической природе факторов, обуславливающих уширение спектральных полос.

На рис.2 приведена концентрационная зависимость ширины полосы $\nu(\text{CC})=882 \text{ см}^{-1}$ в растворах четырехлористого углерода, бензола, хлорбензола, о-дихлорбензола. Интересно отметить, что полоса этого колебания уширяется в тех же растворителях, в которых сужается полоса $\nu(\text{CH})$ колебания. Слабая концентрационная зависимость ширины для растворов CCl_4 свидетельствует о том, что в отличие от хлорзамещенных бензола сферически симметричное распределение зарядов молекуле CCl_4 препятствует образованию электронно-донорно акцепторного комплекса, и CCl_4 ведет себя как типичный инертный растворитель в рассмотренном пределе концентрации.

Для интерпретации результатов в работе были вычислены относительные вклады однородного и неоднородного уширения по модели изолированных бинарных столкновений (Fischer, Lobero) и концентрационной флуктуационной модели (Кларр, Fischer). Результаты расчета показали, что неоднородное уширение является одним из основных факторов, влияющих на формирование контуров в этих системах.

Следует при этом отметить, что полоса $\nu(\text{CC})$ колебания в чистой жидкости является однородной.

Согласно модели Фишера-Лоберо и гидродинамической модели Окстоби ширина колебательного контура пропорциональна $\eta T/\rho$ и ηT , тогда как модель Линден-Беля предсказывает линейную зависимость от $\sqrt{\rho}$ и $\rho\eta/T$ для медленной и быстрой модуляции, соответственно.

На рис.3 приведена концентрационная зависимость ширины полосы $\nu(\text{CC})$ колебания этанола и $\eta T/\rho$, ηT , ρ , $\rho\eta/T$ для системы этанол+вода.

Несложно было предвидеть, что ни одна из этих моделей не описывает всех факторов влияющих на колебательную релаксацию этанола во всем диапазоне концентрации. В частности, из-за некорректности применения этих моделей для такой сложной системы. Но результат интересен с другой точки зрения. Механизм взаимодействия спирт-вода различен при различных концентрациях. И это различие ярко проявляется на графиках зависимостей $\eta T/\rho=f(C)$, $\eta T=f(C)$, $\rho\eta/T=f(C)$, где можно отчетливо выделить отдельные участки, которые соответствуют трем характерным областям на

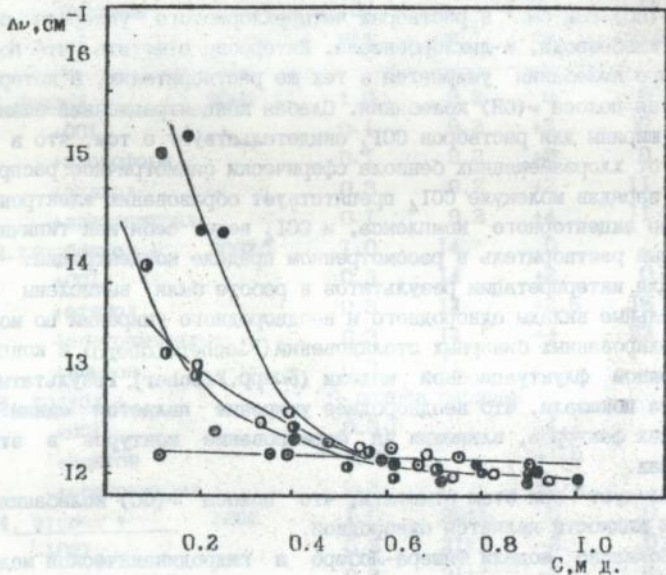


Рис. 2. Концентрационная зависимость ширины полосы $\nu = 882 \text{ см}^{-1}$ колебания этанола в растворах: \circ - четыреххлористого углерода, \circ - бензола, \circ - хлорбензола, \bullet - о-дихлорбензола.

экспериментальном графике зависимости $\Delta\nu = f(C)$. В области концентрации (1) их с большой точностью можно аппроксимировать линейной зависимостью, что соответствует оговоренному выше об однородном уширении полосы этого колебания. При дальнейшем разбавлении начинаются сложные процессы ассоциирования. При этом основной вклад в контур полосы вносят структурные факторы, определяющие ее неоднородное уширение. Согласно концентрационной флуктуационной модели $\Delta\nu \sim \rho \sqrt{K_T}$ (K_T — изотермическая сжимаемость). Концентрационная зависимость $\rho \sqrt{K_T}$ качественно согласуется с экспериментальными данными (рис.3) и имеет максимум при той же концентрации что и $\Delta\nu$. Это связано с тем, что при смешивании этилового спирта с водой, объем полученной смеси меньше суммы объемов спирта и воды. Это явление сжимаемости (сжатие) называется контракцией. Величина сжатия сначала возрастает с увеличением концентрации спирта, достигает максимума при содержании спирта 46% мас., затем снова уменьшается. Поскольку число Н-связей этанол+вода максимально при этой концентрации, можно считать, что именно образование Н-связи является основным фактором приводящим к неоднородному уширению.

В четвертой главе приведены экспериментальные данные по сдвигам колебательных полос в растворах.

Одним из важных и наиболее рано установленных спектроскопических проявлений Н-связи является значительное низкочастотное смещение колебательных полос $\nu(XH)$ колебаний. Естественно, это правило не распространяется на колебания, не участвующие в образовании Н-связи. Более того, для этих колебаний влияние Н-связи может не доминировать среди многочисленных других факторов, если эти колебания сильно не возмущены специфическими взаимодействиями. Но и в этом случае возможны проявления Н-связи через структурные преобразования.

Подпись к рис.3.

Концентрационная зависимость ширины (а,°), $\rho \sqrt{K_T}$ (а,°), $\rho n/T$ (б,), nT/ρ (в), $\rho \sqrt{\rho}$ (г,°) и nT (г,°) для $\nu=882 \text{ см}^{-1}$ колебания этанола в водных растворах

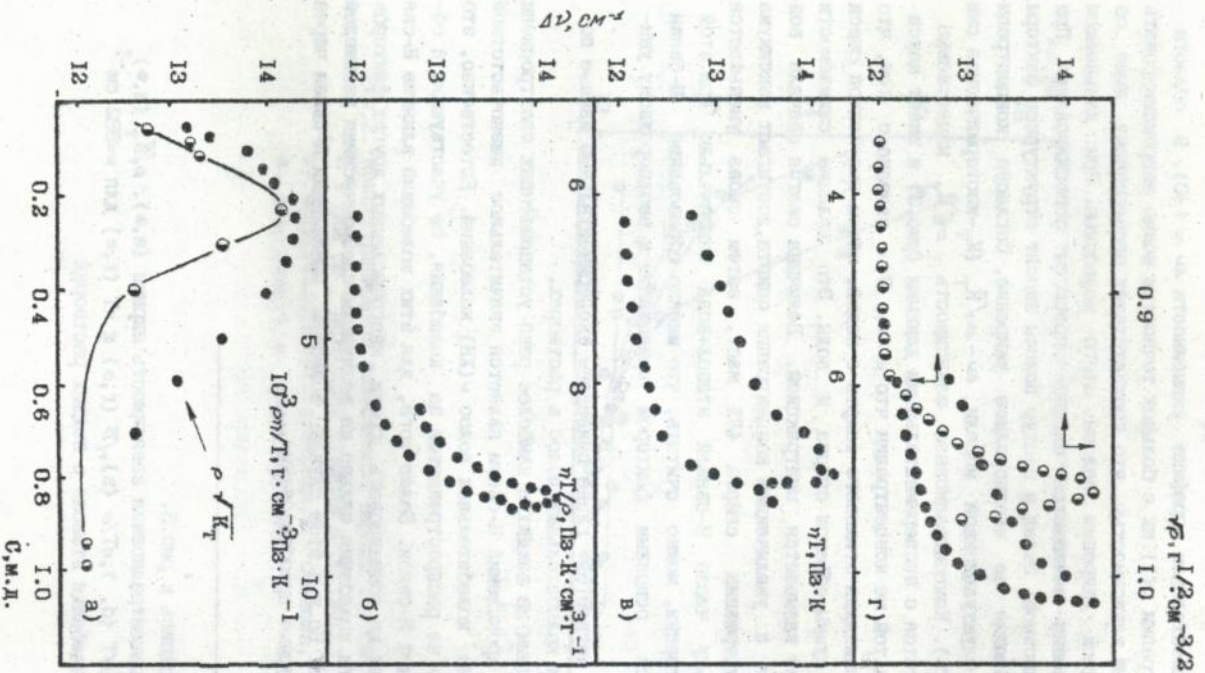


Рис. 3.

Нами был исследован сдвиг полосы КР $\nu = 882 \text{ см}^{-1}$ колебания этилового спирта в ряде растворов (рис.4). В предположении, что в сдвиг частот основной вклад дает дисперсионное взаимодействие изучена зависимость ν от $(n_2-1)/(n_2+2)$ (n_2 -коэффициент преломления растворителя). Сдвиг частот за счет дисперсионных взаимодействий характеризуется линейной зависимостью ν от $(n_2-1)/(n_2+2)$.

На рис.5 приведена зависимость $\delta\nu/\nu$ для этой полосы от фактора $(n_2-1)/(n_2+2)$ в изученных растворах при $C=0.01$ м.д. Значительное отклонение от линейной зависимости наблюдается для систем этанол+ДМСО и этанол+нитрометан, которое нельзя объяснить влиянием Н-связи (для этих систем $\Delta H \sim 22$ кДж/моль и 3,5 кДж/моль, соответственно).

Согласно концентрационной флуктуационной модели, сдвиг частот имеет линейную зависимость от концентрации

$$\nu = \nu_0 + N(I-c)\nu', \quad (2)$$

где ν_0 - частота колебания в чистой жидкости, N - число неэквивалентных окружений рассматриваемой молекулы, c - концентрация ν' - изменение частоты при изменении окружения.

Как видно из рис.4, экспериментальные данные хорошо интерполируются линейной зависимостью (2). Исходя из этого можно сказать, что сдвиг частот в основном определяется статистическим распределением окружения. Статистические эффекты, в том числе сдвиг частот, которые являются результатом изменения параметров осциллятора под действием силового поля растворителя, определяются многими факторами. Разные взаимные ориентации растворителя и растворенной молекулы также можно рассматривать как неоднородность окружения. Можно предполагать, что именно этот фактор обусловленный электростатическим ориентационным взаимодействием с растворителем, играет важную роль в системе спирт + нитрометан. Выражение (3), давая возможность оценить флуктуационный сдвиг полосы, не позволяет связать ее с конкретным механизмом. Предложенный подход в этой модели основан только на наличии флуктуации.

Что касается полос $\nu(\text{CH})$ колебаний, то следует отметить два важных момента: отсутствие корреляции между сдвигом и энерги-

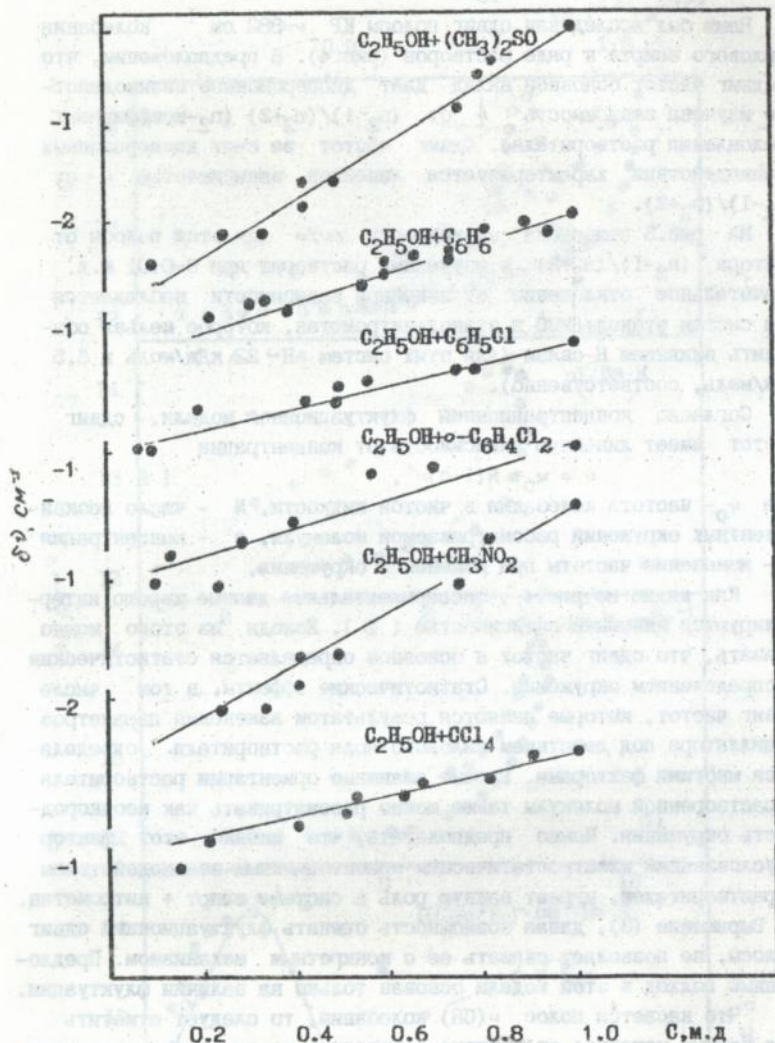


Рис. 4

Подпись к рис. 4.

Концентрационная зависимость частоты $\nu(\text{CC})=882 \text{ см}^{-1}$ колебания этилового спирта в растворах.

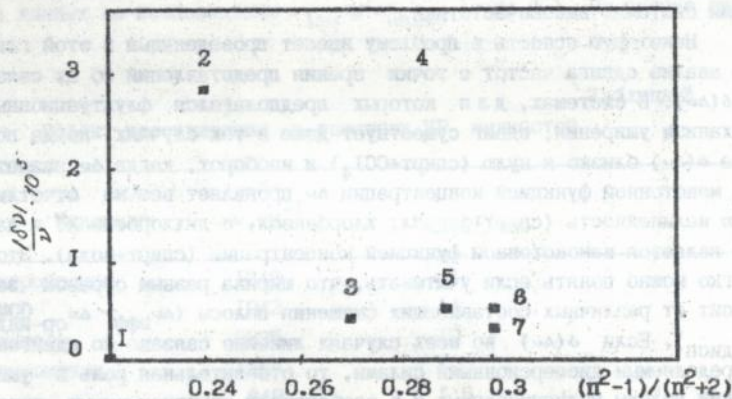


Рис 5. Зависимость сдвига полосы $\nu(\text{CC}) = 882 \text{ см}^{-1}$ колебания этилового спирта (1) от $(\pi^2 - 1)/(\pi^2 + 2)$ в растворах: нитрометана (2), четырехлористого углерода (3), ДМСО (4), бензол (5), хлорбензола (6), о-дихлорбензола (7).

ей Н-связи и наличие не только низкочастотного но высокочастотного сдвига. (табл. I). Как показали наши данные, предположение о конкуренции двух факторов: разрыхления Х- Н-связи и влияние атома азота на результирующий сдвиг не соответствует экспериментальным результатам. Наличие атома азота влияет на величину сдвига $\nu(\text{CH})$ колебаний бензола, хлорбензола, толуола в растворах, но знак сдвига не определяется этим фактором. Сдвиг частоты этого колебания не только в растворах ацетонитрила, но и во всех исследованных нами системах высокочастотный.

Некоторую ясность в проблему внесет проведенный в этой главе анализ сдвига частот с точки зрения представлений об их связи с $\delta(\Delta\nu)$. В системах, для которых предполагался флуктуационный механизм уширения, сдвиг существует даже в тех случаях, когда полное $\delta(\Delta\nu)$ близко к нулю (спирт+ CCl_4) и наоборот, когда $\delta\nu$ является монотонной функцией концентрации $\Delta\nu$ проявляет весьма отчетливую нелинейность (спирт+бензол, хлорбензол, о-дихлорбензол) и даже является немонотонной функцией концентрации (спирт+вода). Это легко можно понять если учитывать, что ширина разным образом зависит от различных составляющих смещения полосы ($\Delta\nu_{\text{эфф}} \sim \Delta\nu_{\text{ор-инд}} + \Delta\nu_{\text{дисп}}$). Если $\delta(\Delta\nu)$ во всех случаях линейно связано со сдвигом, определяемым дисперсионными силами, то относительная роль в уширении полосы индуцированных и в особенности ориентационных взаимодействий может меняться в довольно широких пределах. Поэтому флуктуационный механизм уширения колебательных полос может проявляться даже в тех случаях, когда полное смещение полосы близко к нулю (например, при различных знаках, т.е. взаимной компенсации ориентационной и дисперсионной составляющих)

Примечательно, что в этих системах сдвиг всегда - и в случае двигательного сужения и в случае неоднородного уширения - является низкочастотным. Следовательно, можно считать, что низкочастотный сдвиг является характерным признаком флуктуационного механизма уширения

Высокочастотный сдвиг наблюдается в тех системах, где преобладает энергетическая релаксация, т.е. сдвиг частоты и в этом случае тесно связан с характером уширения полосы (табл. I).

Поскольку неоднородные механизмы уширения проявляются когда в системе преобладают силы притяжения в таких случаях имеет место низкочастотный сдвиг. Необходимые условия для внутри- и межмолекулярной передачи энергии (Ферми резонанс, диполь-дипольное взаимодействие) ухудшаются при растворении. Поэтому частоты тех колебаний, для которых преобладает энергетическая релаксация претерпевают высокочастотный сдвиг.

В этой главе рассматривается также эффект несовпадения частот изотропных и анизотропных компонент полос КР. Был получен ряд данных по несовпадению ν_{iso} и ν_{anis} (табл. 2). На основе ана-

Таблица 2.

Эффект несовпадения в спектрах КР жидкостей

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu_{anis} - \nu_{iso}$
Нитробензол	1348	1
ДМСО	1042	14
Глицоль	2835	-10
Нитрометан	1656	1.5
	649	1.5
	1402	3.5

Подпись к рис. 6.

Полоса КР $\nu = 1402 \text{ см}^{-1}$ колебания нитрометана при различных положениях поляризатора: а) при 0° (параллельная компонента, б) 80° , в) 90° (перпендикулярная компонента)

Подпись к рис. 7.

Спектр КР гликоля: $I - J_{\parallel}$ и J_{\perp} в чистой жидкости, $2 - J_{\parallel}$ и J_{\perp} в водном растворе. (C=0.3 м.д.)



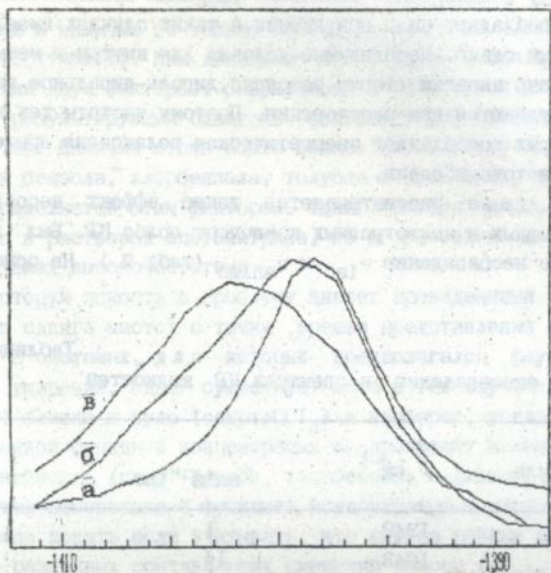


Рис. 6

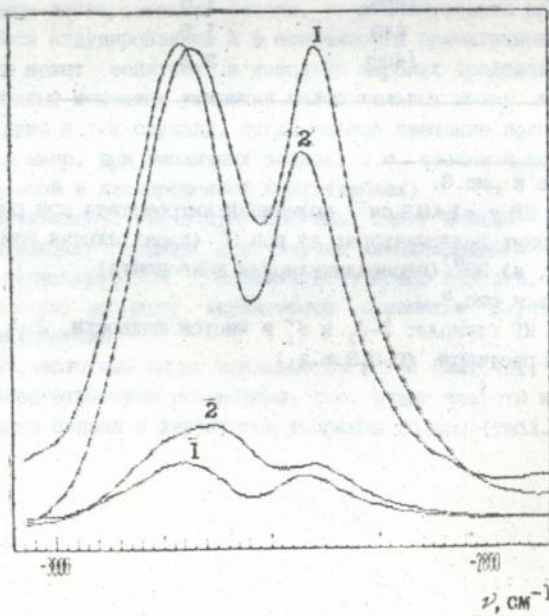


Рис. 7.

ν, cm^{-1}

лиза оригинальных и литературных данных, сделан вывод, что эффект несовпадения во многих случаях является обычным проявлением полос ассоциатов. Об этом также свидетельствует впервые обнаруженная зависимость частоты и формы (ширина, асимметрия) полосы $\nu = 1402 \text{ см}^{-1}$ колебания нитрометана от положения поляризатора (рис.6).

В пятой главе рассматриваются некоторые аспекты ММВ (резонансные ММВ, в частности резонанс Ферми) и динамики Н-связи.

При рассмотрении спектроскопических проблем Н-связи среди других возникает вопрос о ее кинетических свойствах, т.е. о времени жизни комплексов и о скоростях процессов разрыва и образования Н-связи. Величины, характеризующие эти процессы трудно поддаются теоретическому вычислению (в отличие от времени жизни комплексов). Анализ формы крыльев полос позволяет определять структурно-временные параметры ММВ. Нами определена τ_c для ряда систем с помощью формулы (Hill).

$$J(\nu) = \frac{\nu^{1.5}}{b} \frac{\exp(-\nu/a)}{1 + \exp(-hc\nu/kT)} + \frac{J(0)}{1 + (\tau_c \nu)^2} \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu^2 + 4\nu^2}$$

a и b подгоночные параметры, τ_c также подгоночный параметр. Применительно к жидкости τ_c имеет смысл времени между двумя последовательными сильными взаимодействиями или время разрыва (образования) Н-связи в соответствующих системах. Результаты вычислений приведены в табл. 5

Считается, что скорости образования димеров приближаются к скорости молекулярных столкновений в жидкостях (для не очень вязких растворителей). Для сравнения нами по формуле

$$\tau_{BC} = [4\pi\rho(kT/\pi m)^{1/2} \sigma^2 g(\sigma)]^{-1}$$

было вычислено время между столкновениями для изученных систем $g(\alpha)$ -значение функции бинарного распределения при $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ σ_1, σ_2 - диаметр молекул растворенного вещества и растворителя. Как видно из табл. 3 во всех случаях τ_c больше времени между столкновениями, как и следовало ожидать. Дело не только в свойствах жидкостей в целом и в особенностях исследованных систем: для образования Н-связи требуется не просто столкновение двух или более молекул, а столкновение определенным образом ориентированных молекул.

Таблица 3.

Система (C=0.5 м.д.)	ν , см ⁻¹	τ_c^* , пс	τ_{bc}^* , пс
ДМСО+этанол	670	1.5	0.09
этанол+ДМСО	882	2.1	
ацетонитрил+ацетон	2945	2.9	0.4
ацетон+ацетонитрил	2920	3.6	

Значительную роль в формировании контуров полос в спектрах КР играют резонансные взаимодействия, в частности резонанс Ферми.

Был изучен спектр КР гликоля ((CH₂OH)₂) в водных растворах в области СН колебаний. Наблюдаемые изменения спектра (рис. 7) в растворах - высокочастотный сдвиг, перераспределение интенсивности интерпретированы как проявление резонанса Ферми.

С целью анализа влияния ММВ на резонанс Ферми и для определения параметров резонансных ММВ нами по формуле (Wang)

$$I_{180} = \frac{-2\nu_1 c}{n} \left(\epsilon_1 \frac{2(\nu_2 - \nu)^2 B - r_2 A}{A^2 + B^2} - 2\epsilon_1 \epsilon_2 \frac{dB}{A^2 + B^2} \right) +$$

$$+ 2\zeta_2 \frac{\nu^2 (\alpha_1^2 - \nu^2) B - r_1 A}{A^2 + B^2}$$

где c - концентрация, $\zeta_1 \sim (\Gamma_{\max})_1$, $r_1 \sim \Gamma_1$.

$$A = \alpha_1^2 \alpha_2^2 - \nu^2 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + \nu^4 - \nu^2 \Gamma_1 \Gamma_2 - b^2$$

$$B = \nu (\alpha_2^2 \Gamma_1 + \alpha_1^2 \Gamma_2) - \nu^3 (\Gamma_1 + \Gamma_2)$$

На рис.8 приведена концентрационная зависимость параметра взаимодействия b , частот (α_1) и полуширин (Γ_1) дублета. (Индексы $i=1,2$ соответствуют низкочастотному и высокочастотному компонентам, соответственно)

В случае достаточно сильного взаимодействия параметр b является нелинейной функцией концентрации, что и наблюдается на нашем эксперименте. Это является наиболее важным результатом, поскольку показывает, что между молекулами гликоля существует сильное взаимодействие приводящее к образованию общей энергетической системы.

Другое проявление резонансных ММВ изучено в нитрометане. Была исследована полоса $\nu(\text{CCN})=917 \text{ см}^{-1}$ колебания в этаноле, ДМСО и хлорбензоле (табл. 4). Полоса этого колебания заметно уширяется и форма контура становится гауссовой в ДМСО и этаноле. В системе нитрометан+хлорбензол форма контура остается постоянной как и ширина. Для чистого нитрометана $\Delta\nu=2.5 \text{ см}^{-1}$ и $P=20$.

Взаимодействие нитрометана с молекулами растворителя не является причиной наблюдаемого уширения: при разной энергии Н-связи и значений дипольного момента в ДМСО и этаноле наблюдает-

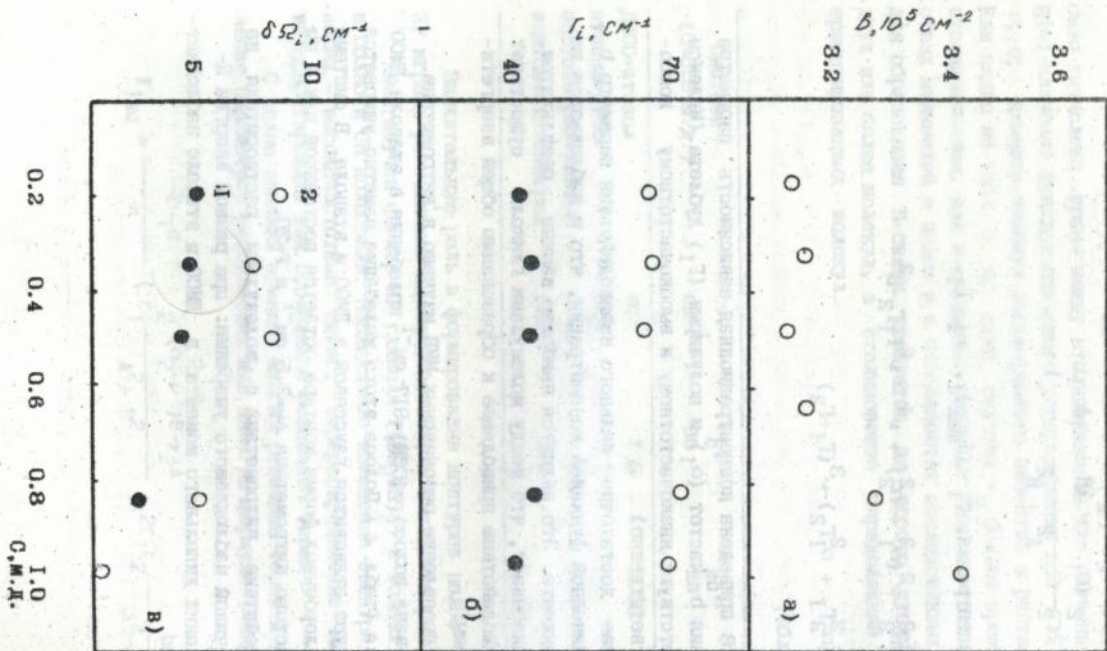


Рис.8. Концентрационная зависимость Γ_1 , Ω_1 и B (см стр.21) для системы гликоль-вода

ся одинаковое уширение, и наоборот при приблизительно равном ΔH и ρ характер уширения и форма сильно отличаются в этаноле и хлорбензоле. По-видимому здесь проявляется резонансное взаимодействие (за счет диполь-дипольных взаимодействий и слабой Н-связи) между молекулами нитрометана. Но при растворении имеет место не уменьшение а увеличение резонансных взаимодействий между молекулами нитрометана. Об этом также свидетельствует низкочастотный сдвиг исследованной полосы в этих растворах.

Таблица 4.

Ширина и параметр формы *) полосы $\nu=917 \text{ см}^{-1}$ колебания нитрометана в растворах

Концентрация	ДМСО		этанол		хлорбензол	
	$\Delta\nu$	F	$\Delta\nu$	F	$\Delta\nu$	F
I:I			2.9		2.5	18
I:10	4	II	3.4	II	2.5	18
I:30	4.3	II				

*) F=20 для лоренцовского и F=10 для гауссовского контуров

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

I. Показано, что при образовании Н-связи

- статистически уширенный контур претерпевает двигательное сужение

- однородный контур уширяется

- в диапазоне малых и средних энергии специфические взаимодействия не влияют на характер внутримолекулярного межмолекулярного энергообмена при сильной Н-связи межмолекулярная передача энергии превалирует над внутримолекулярным

Сказанное относится полосам колебаний как непосредственно участвующих так и не участвующих в образовании Н-связи групп

атомов.

2. Показаны четкие спектроскопические проявления взаимосвязи характера сдвига и уширения колебательных полос, влияния соотношения сил отталкивания (низкочастотный сдвиг) и притяжения, в том числе Н-связи (высокочастотный сдвиг) на положение колебательных полос. Низкочастотный сдвиг является характерным признаком флуктуационного механизма уширения, а уширение за счет энергетической релаксации сопровождается высокочастотным

3. Не обнаружена прямая корреляция между энергией специфических взаимодействий и сдвигом полос $\nu(\text{CH})$ колебаний в системах с Н-связью. Показано, что при образовании Н-связи имеет место как низкочастотный, так и высокочастотный сдвиги колебательных полос.

4. Получены новые данные по несовпадению частот изотропных и анизотропных компонент полос КР в ряде чистых жидкостей. Обнаружена зависимость ν_{max} от положения поляризатора. Доказано, что эффект несовпадения во многих случаях является обычным проявлением полос ассоциатов.

5. Выполнена оценка времени образования Н-связи (τ_c) (ДМСО+этанол и ацетон+ацетонитрил) путем анализа формы крыльев полос. Во всех случаях τ_c больше времени между столкновениями, поскольку для образования Н-связи требуется не просто столкновение двух или более молекул, а столкновение определенным образом ориентированных молекул.

6. Изучено влияние Н-связи на контур колебаний резонирующих по Ферми и параметр резонанса.

Исследован спектр КР гликоля в водных растворах в области СН колебаний. Наблюдаемые изменения в спектрах - высокочастотный сдвиг, перераспределение интенсивности интерпретированы как проявление резонанса Ферми. Показано, что сильное взаимодействие между молекулами гликоля приводит к образованию общей энергетической системы между молекулами гликоля.

7. На примере нитрометана установлено влияние структурных особенностей растворителя на характер резонансных межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИИ

1. Погорелов В.Е., Ходжиева Э. Колебательная релаксация в системах с Н-связью. //УФЖ.-1992.-Т.37, №10. -С.1539-1542.
2. Погорелов В.Е., Ходжиева Э. Влияние специфических взаимодействий на контур полосы КР $\nu(\text{CC})=882\text{см}^{-1}$ колебания этанола. //УФЖ.-1993.-Т.38, №1.-С.31-33.
3. Погорелов В.Е., Ходжиева Э. Влияние среды на сдвиг частот колебательных полос. //УФЖ.-1993.-Т.38, №10.-С.1458. Депон. в ВИНТИ. 18.02.93. №381-393.
4. Pogorelov V.Ye., Hodgejewa E. The effect of specific intermolecular interactions on the Raman spectra. //Proc.of XIII th Int. Conf. on Raman spectr. 31 august-4 sept. 1992. p.36-37.
5. Погорелов В.Е., Ходжиева Э. О механизмах формирования контуров полос КР в системах со специфическими взаимодействиями //В сб. Структурно-динамические процессы в неупорядоченных системах. Самарканд, 1992, С.40.
6. Погорелов В.Е., Ходжиева Э. Однородное и неоднородное уширения полос в системах с Н-связью. //Материалы I-ого украинско-польского семинара по Н-связи. Одесса, сентябрь, 1992, С.83.
7. Погорелов В.Е., Ходжиева Э. Колебательная релаксация этанола в водных растворах //Хим.физ.-1993.-Т.12, №3.-С.1042-1046.

Ходжиева Э.

1. The first part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

2. The second part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

3. The third part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

6. The sixth part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

8. The eighth part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

9. The ninth part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

10. The tenth part of the document is a list of names and addresses, including: [Illegible text]

Подписано в печать 12.10.93г. Формат 60x84/16
Бумага писчая. Усл.печ.л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ №1947

Отпечатано ЦУОП ГНИИ "Плодвинконсерв" г.Киев, Саксаганского, 1.

AB 28.381