

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

НЕРУХ ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ



**МІЖЧАСТКОВІ ВЗАЄМОДІЇ ТА ДИНАМІКА МОЛЕКУЛ В
ЕЛЕКТРОЛІТНИХ РОЗЧИНАХ Н-ГЕКСАНОЛУ І АЦЕТОНИТРИЛУ
ЗА ДАНИМИ КОЛИВАЛЬНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ**

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 1996



00759684 (\$)

Дисертація є рукописом

Роботу виконано в Харківському держ

Науковий керівник - кандидат хімічних наук,
доцент О.М. КалугінОфіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор
Мchedlov-Петросян Микола Отарович,
Харківський державний університетдоктор фізико-математичних наук, професор
Пучковська Галина Олександрівна,
Інститут Фізики НАНУ, м. Київ

Провідна установа - Харківський політехнічний університет

Захист відбудеться "1" листопада 1996 р. о 14 год. на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 Харківського державного
університету (310077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80)З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці
ХДУАвтореферат розіслано "30" вересня 1996 р.Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук, доцент

Л.О. Слета

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Вивчення міжчасткових взаємодій (МВ) є основою побудови теорії сольватації в розчинах електролітів. Явища, пов'язані з сольватацією електролітних частинок, мають велике значення не лише як предмет самостійного розділу фундаментальних досліджень рідини, але і з прикладної точки зору, багато в чому визначаючи механізми хімічних реакцій, що протікають у рідкій фазі.

Рівень розробленості теоретичних моделей, що описують структуру і динаміку МВ в розчині, на сьогоднішній день не дозволяють з єдиних позицій кількісно описати всю різноманітність явищ сольватації. У зв'язку з цим експериментальне спектроскопічне дослідження останніх в розчинах з різним характером МВ, а також адаптація існуючих теоретичних моделей до експерименту із залученням числових методів обробки даних є актуальною задачею.

Колівальна спектроскопія як фізико-хімічний метод має важливі переваги перед іншими методами дослідження, оскільки дозволяє отримати комплексну картину структурно-динамічних мікроскопічних властивостей об'єкту. Методи комп'ютерної обробки даних для дослідження тонкої структури спектру можуть бути використані в інших спектральних застосуваннях, що вимагають нестандартної інтерпретації результатів експерименту.

Дана робота є продовженням систематичних досліджень властивостей неводних розчинів електролітів, що проводяться на кафедрі неорганічної хімії Харківського держуніверситету. Дослідження за темою дисертації виконувались у відповідності з науково-дослідницькими проектами ДКНТ і ДФФІ України № 3/89 "Динаміка міжчасткових взаємодій в електролітних розчинах" та № 3.3/63 "Молекулярна динаміка та спектроскопія іон-молекулярних систем".

Мета даної роботи - встановлення закономірностей впливу електроліту і температури на структурну організацію і динамічні характеристики молекул у розчинниках з суттєво різним типом міжмолекулярних взаємодій.

В задачу дослідження входило:

- експериментальне вимірювання спектрів ІЧ поглинання н-гексанолу та комбінаційного розсіювання ацетонітрилу та розчинів 1-1 електролітів на їх основі при температурах 28-145°C і 25-75°C відповідно;

МІВ ім. В. Стефаника
АН України

- аналіз існуючих теоретичних моделей форми спектральної лінії та їх адаптація до виду, придатного для чисельних розрахунків та інтерпретації експериментальних даних;

- розробка нового алгоритму та створення оригінального програмного забезпечення для обробки експериментальних спектрів із смугами, які сильно перекриваються з метою отримання кількісних характеристик структурно-динамічної організації рідини;

- отримання кількісних характеристик структури та динаміки міжчасткових взаємодій в рідині та проведення аналізу їх змін в електролітних розчинах.

Наукова новизна роботи полягає в застосуванні апарату кореляційних функцій у вивченні міжчасткових взаємодій і динаміки молекул розчинника в електролітних розчинах.

В роботі вперше:

- у цифровому вигляді отримано масив нових експериментальних даних з а) спектрів ІЧ поглинання валентних коливань гідроксильної групи n-гексан-1-олу в чистому розчиннику та його розчинах з Bu_4NI при температурах 28, 55, 85, 115 і 145°C; б) спектрів КР коливань $\nu_2(CN)$ і $\nu_4(CC)$ ацетонітрилу в чистому розчиннику та його розчинах з $LiBF_4$, NaI , $NaBPh_4$, Bu_4NI при температурах 25, 50 і 75°C;

- розроблено новий алгоритм пошуку глобального мінімуму в задачі розділення спектру на складові смуги;

- на основі сучасних теоретичних моделей отримані аналітичні вирази для коливальної та орієнтаційної кореляційних функцій, які визначають форму спектральних смуг;

- показано зміну кількісних характеристик асоціації гексанолу в електролітних розчинах;

- отримані авто- та кросчастини коливальної та обертальної кореляційних функцій ацетонітрилу;

- встановлено закономірності змін часів коливальної релаксації ацетонітрилу в електролітних розчинах при температурах 25-75°C.

На захист виносяться такі основні положення:

1. Модель процесів асоціації гексанолу та зміни його структури під дією електроліту.

2. Вирази для зв'язку коливальних спектрів з авто- та кросчастинами коливальної та орієнтаційної кореляційних функцій, аналітичні вирази для цих функцій.

3. Кількісні характеристики мікродинаміки молекул ацетонітрилу в рідкій фазі, вплив електроліту на МВ та динаміку дипольних молекул в розчині.

4. Стабілізуючий вплив електроліту на структуру водневозв'язаного розчинника і більш детермінований характер динаміки МВ в розчині дипольного апротонного розчинника.

Практична цінність. Розроблений алгоритм розкладу спектрів може бути застосований при аналізі різноманітних спектральних даних. Встановлені ефекти МВ в розчинах можуть бути використані при побудові моделей сольватації іонів. Дані про часи коливальної релаксації можуть використовуватися при моделюванні мікроскопічних процесів в розчинах.

Публікації та апробація роботи. За темою дисертації опубліковано 4 роботи. Матеріали дисертації доповідались на XII Міжнародному Семінарі з міжмолекулярної взаємодії та конформаціях молекул (Харків, 1994) та VI Міжнародній Конференції "Проблеми сольватації та комплексоутворення в розчинах" (Іваново, 1995).

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, 4-х глав, підсумків роботи, списку літератури та додатків. Дисертація викладена на 146 сторінках, в тому числі 20 сторінок додатків, містить 31 малюнок та 8 таблиць. Бібліографія нараховує 91 найменування.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми, сформульовані головні задачі дослідження, показана наукова новизна і практична цінність роботи.

Перша глава містить основні поняття структурно-енергетичного та динамічного підходів у вивченні МВ методами коливальної спектроскопії.

Перший підхід, в термінах енергетичних рівнів молекули, дозволяє описати рівноважний стан частинок та їх взаємодію, усереднених на великому часовому інтервалі. Оперуючи положеннями спектральних смуг та їх інтенсивностями він дає можливість отримати інформацію про міжчасткові асоціації, комплексоутворювання та ін. В рамках другого, через Фур'є образ спектральних смуг, аналізуються кореляційні функції (КФ) мікродинаміки зразка: коливань атомів молекули та її обертання. Обидві КФ визначаються МВ та їх часовою поведінкою.

Із наведеного у главі аналізу випливає, що для отримання кількісних характеристик мікроскопічної динаміки та структури рідини необхідно *проводити* статистично та фізично обгрунтований *розділ експе-*

риментального спектру на окремі смуги, маючі форму, отриману на основі сучасних фізичних моделей мікродинаміки рідини.

З позицій цих двох підходів обґрунтований вибір об'єктів дослідження.

Для дослідження структури водневих зв'язків в розчині було проведено дослідження ІЧ поглинання гідроксильної групи *n*-гексанолу. Складність спектрів та рівень розробленості теоретичних уявлень не дозволили отримати динамічні характеристики такого типу МВ, тому тут був досліджений в основному структурно-енергетичний аспект проблеми. Вперше було проведено дослідження спільного впливу температури (в інтервалі 25-145°C) та розбавлення в інертному CCl_4 (концентрації по спирту - 0.004 - 8 моль/дм³) на асоціацію спирту та її зміни під дією електроліту Bu_4NI .

З метою отримання динамічних характеристик МВ були досліджені КР спектри коливань ν_2 і ν_4 ацетонітрилу (АН) при температурах 25-75°C. Отримані характеристики кореляційних функцій чистого розчинника та його розчинів із NaI , NaBPh_4 , Bu_4NI і LiBF_4 .

В другій главі проаналізовані теорія Братош та ін. для коливальної КФ та теорія Чандри, Вей та Петі для орієнтаційної. На основі цих теорій отримані аналітичні вирази КФ та формули, придатні для числових розрахунків.

Розділяючи КФ на авто- та кросчастини, отримуємо характеристики руху індивідуальної частинки та колективних явищ в рідині

$$G_S^{vib} = \sum_{i=1}^N \langle r_i(0)r_i(t) \rangle; \quad G_S^{rot} = \sum_{i=1}^N \langle P_2(\mathbf{z}_i(0)\mathbf{z}_i(t)) \rangle;$$

$$G_D^{vib} = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \langle r_i(0)r_j(t) \rangle; \quad G_D^{rot} = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j=1}^N \langle P_2(\mathbf{z}_i(0)\mathbf{z}_j(t)) \rangle, \quad (1)$$

де τ - нормальна координата коливання, \mathbf{z} - направляючий вектор осі молекули, P_2 - поліном Лежандра 2-го ступеня.

Форму лінії коливальних спектрів можна виразити через КФ мікродинаміки рідини

$$G^{iso/aniso}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I^{iso/aniso}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (2)$$

де G - КФ, I - інтенсивність спектру. На основі отриманих виразів для теоретичних КФ було знайдено їх зв'язок з експериментальними, що вперше враховує коливальні кроскореляції

$$G^{iso}(t) = G_S^{vib}(t) + G_D^{vib}(t); \quad (3)$$

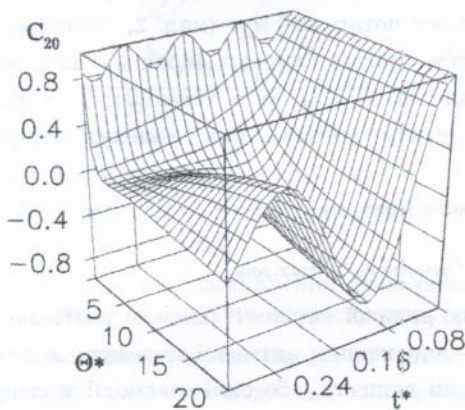
$$G^{aniso}(t) = G_S^{vib}(t)G_S^{rot}(t). \quad (4)$$

Часи релаксації відповідних процесів обчислювалися за відомою формулою $\tau = \int_0^\infty G(t)dt$.

В рамках теорії Братош та ін. в наближенні повільної модуляції частоти з використанням міжчасткового потенціалу Сазерленд отримано вираз для коливальної КФ. Вона визначається середнім числом молекул, модифікуючих коливання активної молекули та зсувами частоти за рахунок нерезонансної та резонансної взаємодій активних молекул. Формула придатна для чисельних розрахунків та містить мікроскопічні параметри, що описують процес резонансного переходу енергії.

Орієнтаційна КФ дипольної рідини за теорію Чандри, Вей та Петі

залежить від температури (T) та слідуючих молекулярних величин (в роботі вперше отримано її аналітичний вираз): I - момент інерції молекули, Θ - коефіцієнт обертальної дифузії, $\langle L^2 \rangle$ - середній обертальний момент, що діє на молекулу, K - структурний параметр (у випадку полінома ступеню 1 в рівнянні (1) він співпадає з фактором Кірквуда). На підставі аналізу графічного представлення КФ дослідження її залежність від молекулярних параметрів (мал. 1). Показано, що, ґрунтуючись на експериментальних спектрах, можна оцінити нижню границю величини $\langle L^2 \rangle$.



Мал. 1. Вигляд орієнтаційної кореляційної функції C_{20} для ацетонітрилу

Молекулярних параметрів (мал. 1). Показано, що, ґрунтуючись на експериментальних спектрах, можна оцінити нижню границю величини $\langle L^2 \rangle$.

Третя глава присвячена проблемі розподілу експериментальних спектрів на складові смуги. Докладно описана створена автором програма,

що реалізує нелінійний метод найменших квадратів та містить систему вводу теоретичної спектральної залежності, що дозволяє задавати форму спектральної смуги довільного вигляду (включаючи опис через перетворення Фур'є кореляційної функції) та можливість комплексної оптимізації з використанням спектрального пакету.

При аналізі експериментальних спектрів було з'ясовано, що при використанні нетривіальної форми смуг з великим ступенем перекривання поверхня функції, яку мінімізують, має велику кількість локальних мінімумів, що робить стандартні методи мінімізації непридатними. Для знаходження глобального мінімуму було запропоновано та розроблено алгоритм, що базується на евристичних здібностях людини та дозволяє отримати кількісні параметри спектра та їх статистичні оцінки.

Вперше продемонстрована можливість статистично обґрунтованого отримання не лише частот максимумів та напівширин, але й форми спектральних смуг, що сильно перекриваються.

Перший розділ четвертої глави присвячений результатам експериментального дослідження структури міжчасткових взаємодій в розчинах *n*-гексанолу.

Розкладення спектрів поглинання гідроксильної групи проводили з використанням в загальному випадку чотирьох смуг (мал. 2, пронумеровані 1 - 4), що мають форму добутку кривих Гаусса і Лоренца. На основі аналізу змін спектру при розбавленні в CCl_4 та з температурою було проведено співвідношення смуг стану асоційованих молекул спирту (мал. 2).

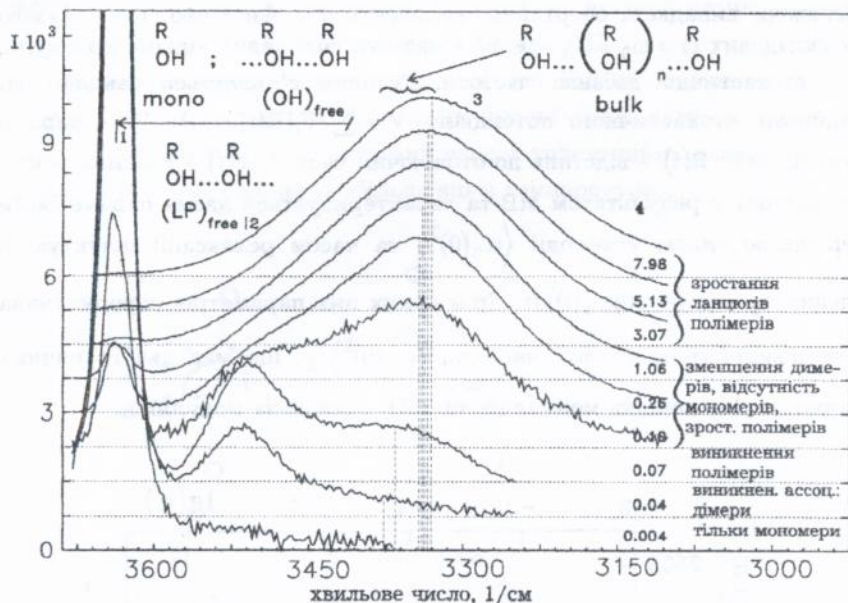
Виходячи з відомого емпіричного правила

$$\Delta H_{H-bond} = \text{const} \cdot (v_{max,mono} - v_{max,poly})^{1/2},$$

а також з того, що смуга 3 є сумою великої кількості близько розташованих смуг, що відповідають різним положенням активної молекули в полімерному ланцюгу та зміні в довжині ланцюга, або силі взаємодії молекули з оточенням відбивається на положенні максимуму смуги, величина $v_{max,3}$ була вибрана як кількісна міра асоціації спирту.

Додання електроліту приводить до появи нового типу активних частинок в розчині: молекул спирту, що пов'язані з аніоном Γ^- (катион Bu_4N^+ , за літературними даними, не впливає на спектр; при інтерпретації експерименту не враховувались також процеси утворення іонних асоціатів). Крім того, вплив електроліту розповсюджується на відстань значно більшу найближчої молекули. Електричне поле, що створюється іонами,

впливає на значну частину полімерного ланцюга таким чином, що загальна структура спирту зміцнюється, стабілізується, що і відбивається на спектрі, особливо при високих температурах та в розбавлених розчинах в CCl_4 (спостерігається набагато менша трансформація спектру у порівнянні з чистим спиртом).



Мал. 2. ІЧ спектри розчинів гексанолу в CCl_4 при різних концентраціях (моль/дм³) спирту (вказані праворуч)

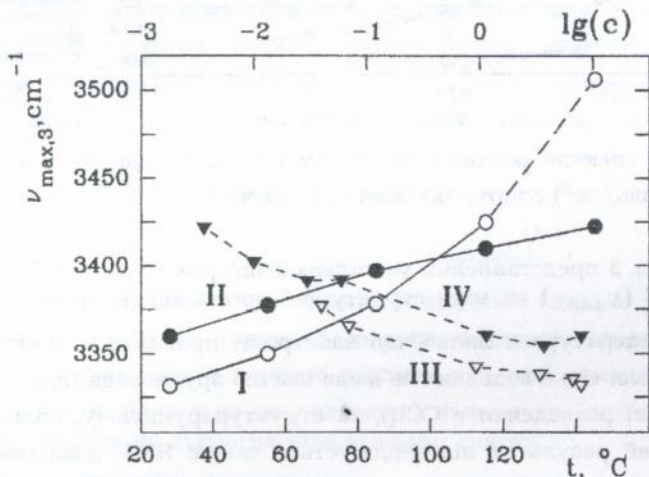
На мал. 3 представлений узагальнюючий результат - зміни положення смуги 3 ($\nu_{\text{max},3}$) як міри структурної організації спирту з розбавленням та температурою. Видно, що електроліт проявляє структурозміцнюючу дію, коли сітка водневих зв'язків значно зруйнована (високі температури, великі розведення в CCl_4), та структуроруйнуючу, коли вона збережена. Цей результат підтверджується також ЯМР дослідженнями та константами асоціації спирту, що отримані на основі аналізу смуги 1 з розбавленням в CCl_4 .

Другий розділ глави 4 присвячений вивченню мікродинаміки молекул в електролітних розчинах ацетонітрилу.

Описані в главі 2 моделі були застосовані при аналізі експериментальних спектрів, проте розклад з їх використанням неможливий

внаслідок значних витрат часу обрахунку. Тому при інтерпретації була використувана більш проста модель для коливальної КФ - модель Кубо. Було знайдено, що для АН у випадку коливальних спектрів оберտальна КФ мало відрізняється від КФ простої дебаївської дифузії $S_{20} = e^{-\Theta t}$, яка також була використана при інтерпретації спектрів.

У відповідності з моделлю Кубо (мал. 4(a), зліва), активна молекула, здійснюючи випадкові обертання, коливається з частотою, що є сумою двох складових $\omega = \omega_0 + \omega_{\Delta}$, де ω_0 - частота коливання вільної молекули, ω_{Δ} - стохастична добавка частоти. Остання з'являється завдяки дії зовнішнього стохастичного потенціалу $V = \sum_i V_i(\mathbf{R}(t), \varphi(t))$ (V_i - парний потенціал МВ, $\mathbf{R}(t)$ - відстань до оточуючих часток, $\varphi(t)$ - взаємна орієнтація часток), є результатом МВ та характеризується двома параметрами - середньою силою взаємодії $\langle \omega_{\Delta}(0)^2 \rangle$ та часом релаксації флуктуацій оточення $\tau_{\Delta} = \int_0^{\infty} \langle \omega_{\Delta}(0) \omega_{\Delta}(t) \rangle dt$. Крім самих цих параметрів інформативна також швидкість модуляції частоти, $\langle \omega_{\Delta}(0)^2 \rangle \tau_{\Delta}$, що має два граничних випадки: $\ll 1$ - швидка модуляція та $\gg 1$ - повільна модуляція.

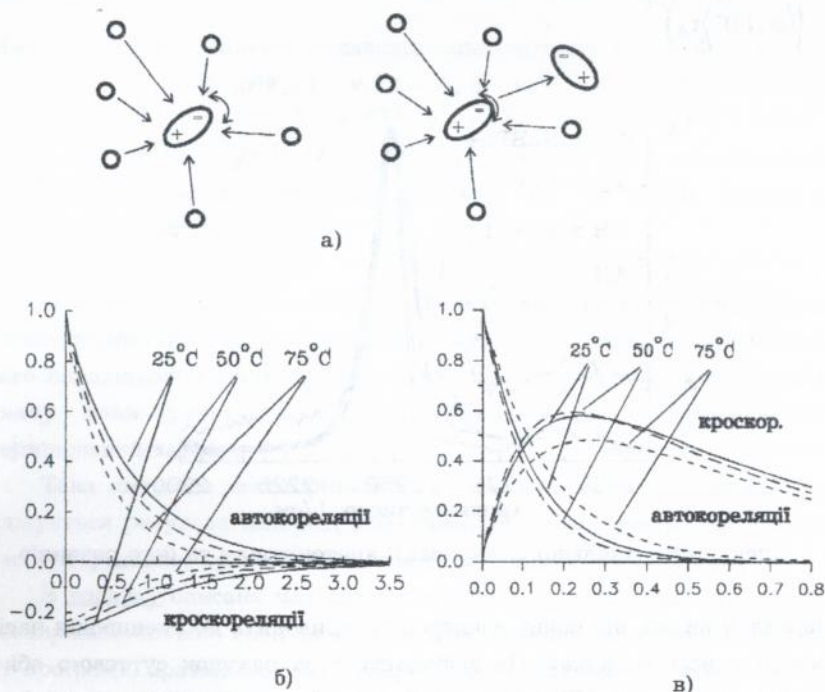


Мал. 3. Частота максимуму смуги 3 при різних температурах і концентраціях по спирту. I - чистий спирт при різних температурах, II - НехОН-Вu₄NI при різних температурах, III - НехОН-CCl₄ при різних концентраціях по спирту, IV - НехОН-Вu₄NI-CCl₄ при різних концентраціях по спирту.

Модель теорії Братош та інших, крім вказаних характеристик, включає також опис процесу резонансного переходу коливальної енергії (мал. 4(а), праворуч) між двома осциляторами, що приводить до появи у формулі (3) кроскореляційної функції.

В результаті розрахунків з використанням описаної моделі вперше статистично обґрунтовано, що модуляція частоти в АН - швидка (≈ 0.1), тобто, за період коливання молекули оточення встигає значно змінитися, що говорить про високу мобільність молекули АН.

З використанням теоретичних моделей КФ за відношеннями (3, 4) вперше отримано кросчастини орієнтаційної (мал. 4(б)) та коливальної (мал. 4(в)) КФ. Відзначено суттєвий внесок колективних явищ в обох процесах та його зменшення із збільшенням температури.



Мал. 4. (а) - схематична картина моделі рідини; авто- та кросчастини обертальної (б) та коливальної (в) кореляційних функцій

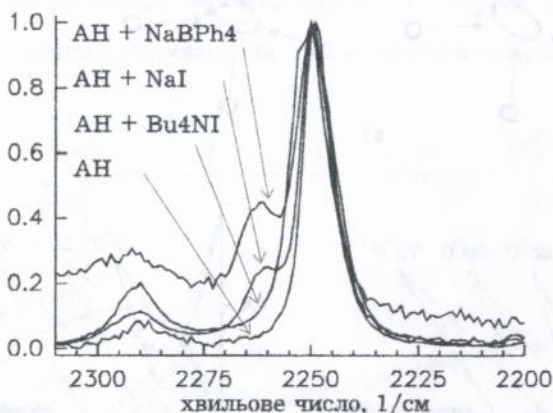
Порівняння спектрів КР електролітних розчинів АН демонструє, що тільки у випадку катіонів, здатних до донорно-акцепторної взаємодії з

неподіленою електронною парою азоту молекули АН (Na^+ та Li^+), спостерігається поява нової смуги, яку можна віднести до молекул, що входять в першу сольватну оболонку цих катіонів (мал. 5).

Зроблено висновок про те, що, внаслідок існування сильних специфічних взаємодій між катіонами Na^+ і Li^+ та молекулами АН час осідлого життя молекул розчинника в першій сольватній оболонці цих іонів більше 10^{-12} - 10^{-13} с - характеристичного часу коливальної спектроскопії. Час осідлого життя інших молекул в розчині, в тому числі молекул в сольватній оболонці аніонів, а також дипольних асоціатів в чистому розчиннику - менше названої величини.

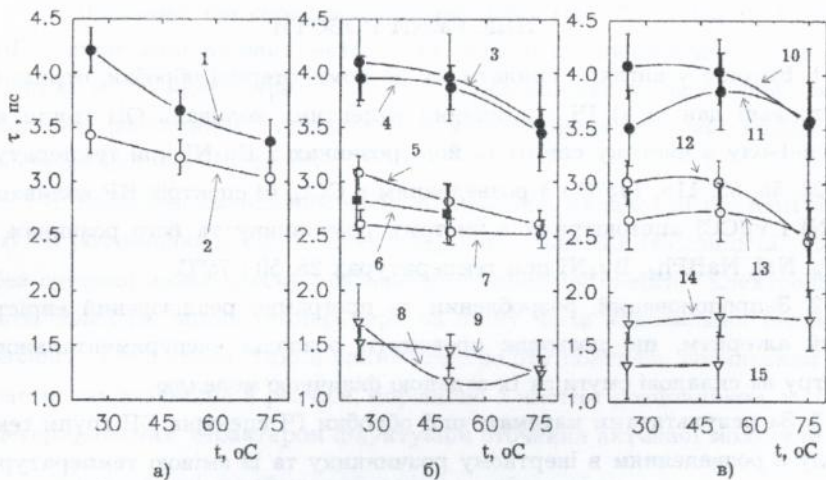
Отримані часи коливальної релаксації приведені на мал. 6. Для пояснення їх змін слід зазначити, що в границі швидкої модуляції частоти час коливальної релаксації зв'язаний з параметрами МВ як

$$\tau_{\text{vib}} \approx \left(\left(\omega_{\Delta}(0)^2 \right) \tau_{\Delta} \right)^{-1}.$$



Мал. 5. Спектри паралельної поляризації ацетонітрилу та його розчинів

Із мал. 6 видно, що поява електродіту приводить до зменшення часів релаксації у всіх випадках. Це відбувається за рахунок суттєвого збільшення середньої сили МВ в розчині. Заслуговує на увагу також помітне зменшення впливу температури на зміни τ_{vib} в розчині. Згадані явища сильніше виражені, по-перше, в розчинах LiBF_4 (що підтверджується також більш сильним зсувом додаткової смуги в цих розчинах), та, по-друге, для молекул в сольватній оболонці катіонів, ніж для інших молекул.



Мал. 6. Часи коливальної релаксації ацетонітрилу (а) та його розчинів з (б) NaI і (в) LiBF₄, 1 - v_4 , 2 - v_2 , 3 - $v_4^{f(0.3)}$, 4 - $v_4^{f(0.7)}$, 5 - $v_2^{f(0.3)}$, 6 - $v_4^{el(0.7)}$, 7 - $v_2^{f(0.7)}$, 8 - $v_2^{el(0.3)}$, 9 - $v_2^{el(0.7)}$, 10 - $v_4^{f(0.3)}$, 11 - $v_4^{f(0.7)}$, 12 - $v_2^{f(0.3)}$, 13 - $v_2^{f(0.7)}$, 14 - $v_2^{el(0.3)}$, 15 - $v_2^{el(0.7)}$, де f - незв'язані та el - молекули в сольватній оболонці, 0.3 та 0.7 - концентрація, моль/дм³, електроліту

Оскільки час релаксації флуктуацій оточення є мірою упорядкування стохастичного процесу, а температура виступає фактором, обумовлюючим його випадковий характер, ясно, що вплив останньої буде меншим у випадку, коли флуктуації оточення мають більш упорядкований, детермінований характер.

Така ситуація спостерігається в електролітних розчинах і підтверджується результатами МД моделювання, що свідчить про збільшення часів оберальної релаксації молекул розчинника поблизу іона.

В додатку описана методика експерименту, програма для розділення експериментального спектра на складові, наведені ключові фрагменти коду програми, зразки описання теоретичної спектральної залежності, а також експериментальні спектри ізотропного та анізотропного КР ацетонітрилу.

ПІДСУМКИ РОБОТИ

1. Вперше у вигляді, придатному до комп'ютерної обробки, отримані спектральні дані з а) ІЧ поглинання валентних коливань ОН групи н-гексан-1-олу в чистому спирті та його розчинах з Cu_4NI при температурах 28, 55, 85, 115, 145°C і з розведенням в CCl_4 ; б) спектрів КР коливань $\nu_2(\text{CN})$ і $\nu_4(\text{CC})$ ацетонітрилу в чистому розчиннику та його розчинах з LiBF_4 , NaI , NaBPh_4 , Cu_4NI при температурах 25, 50 і 75°C.

2. Запропонований, розроблений та програмно реалізований евристичний алгоритм, що дозволяє проводити розподіл експериментального спектру на складові смуги за їх заданою фізичною моделлю.

3. За результатами математичної обробки ІЧ спектрів ОН групи гексанолу з розведенням в інертному розчиннику та із зміною температури показано, що формування експериментального спектру зумовлено асоціативною рівновагою з участю мономерів, димерів та вищих полімерів за механізмом водневого зв'язку.

4. Використовуючи положення полімерної смуги спектру ІЧ поглинання гексанолу як кількісної характеристики структурної впорядкованості спирту показано, що Cu_4NI проявляє структурозміцнюючі властивості на розчинник у випадках, коли сітка водневих зв'язків значно зруйнована (високі температури, розбавлені розчини в інертному розчиннику).

5. Використовуючи результати сучасних теорій, отримано аналітичний вираз для колективної коливальної та орієнтаційної кореляційних функцій. Отримано загальні співвідношення, що визначають спектри ізотропного та анізотропного комбінаційного розсіювання через кореляційні функції мікродинаміки молекул. На основі дослідження властивостей колективної орієнтаційної кореляційної функції ацетонітрилу встановлено, що спектр КР коливань $\nu_2(\text{CN})$ і $\nu_4(\text{CC})$ ацетонітрилу може бути адекватно описаний із застосуванням коливальної функції Кубо та обертальної дифузії.

6. На основі дослідження експериментального спектру чистого ацетонітрилу встановлено суттєвий внесок в коливальну релаксацію процесу резонансного переходу енергії. Оцінені авто- та кросчастини коливальної кореляційної функції, виявлена зміна внеску кроскореляцій при зміні температури.

7. Показано, що серед досліджених іонів (Li^+ , Na^+ , Bu_4N^+ , I^- , BPh_4^- , BF_4^-) лише іони лужних металів, що здатні до специфічної взаємодії з атомом азоту ацетонітрилу, ведуть до збільшення часів осідлого життя молекул розчинника, більшого ніж характеристичний час коливальної спектроскопії (10^{-12} - 10^{-13} с).

8. Виявлено зменшення часів коливальної релаксації ацетонітрилу в об'ємі розчинника і, ще більше, в першій сольватній оболонці Li^+ та Na^+ без суттєвої зміни внеску резонансного переходу енергії. Електроліт також ослаблює вплив температури на зміну часів коливальної релаксації молекул розчинника. Такий вплив електроліту пояснено посиленням міжчасткових взаємодій в розчині, порівняно з чистим розчинником, та більш детермінованим характером флуктуацій оточення активної молекули.

Основний зміст роботи викладено в публікаціях:

1. Kalugin O.N., Nerukh D.A., Vyunnik I.N., Otlejkina E.G., Surov Yu.N., Pivnenko N.S. IR and NMR studies of hydrogen bonding in hexan-1-ol-tetrabutylammonium iodide solutions in the temperature range 28-145°C and in tetrachloromethane // J. Chem. Soc. Faraday Trans.- 1994.- V.- 90.- No. 2.- P. 297-303.

2. Калугин О.Н., Нерух Д.А., Еременко С.А., Ванькевич А.В., Нерух А.Г. Динамика молекул ацетонитрила в его электролитных растворах по данным КР спектроскопии.- Журн. Неорг. Химии.- 1996.- Т. 41.- No. 2.- С. 261-271.

3. Калугин О.Н., Нерух Д.А., Вьюнник И.Н., Ванькевич А.В., Еременко С.А. Межчастичные взаимодействия и динамика молекул в ацетонитрильных растворах NaI, NaBPh₄ и Bu₄NI по данным КР спектроскопии // Тез. доп. XII Міжнародного Семінару з міжмолекулярної взаємодії та конформацій молекул, 7 - 9 жовтня 1994 р.- Харків, 1994.

4. Калугин О.Н., Нерух Д.А., Еременко С.А., Волобуев М.Н., Вьюнник И.Н. Спектроскопия молекулярной динамики ацетонитрила в электролитных растворах // Тез. доп. VI Міжнародної Конференції "Проблеми сольватации и комплексообразования в растворах", 10 - 15 жовтня 1995 р.- Иваново, 1995, С. S-33.

Нерух Д.А. Межчастичные взаимодействия и динамика молекул в электролитных растворах *n*-гексанола и ацетонитрила по данным колебательной спектроскопии

Диссертация - на правах рукописи - на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Харьковский государственный университет, Харьков, 1996.

Защищаются результаты экспериментального спектрального изучения структурно - динамических характеристик межмолекулярных взаимодействий и их изменений в растворах электролитов гексанола и ацетонитрила. Получены параметры ассоциации по механизму водородной связи спирта при температурах 25 - 145°C и с разбавлением в CCl₄. Получены динамические характеристики молекул ацетонитрила при температурах 25 - 75°C, параметры их колебательных и ориентационных корреляционных функций. Рассчитаны времена колебательной релаксации молекул ацетонитрила в растворах. Установлено стабилизирующее влияние электролита на структуру водородных связей гексанола и более детерминированный характер флуктуаций окружения дипольной молекулы в растворах ацетонитрила.

Ключевые слова: электролитный раствор, ИК спектры, спектры КР, гексанол, ацетонитрил, колебательная корреляционная функция, ориентационная корреляционная функция, время релаксации, динамика, сольватация.

Nerukh D.A. Intermolecular interactions and dynamics of molecules in electrolyte solutions of *n*-hexanol and acetonitrile by vibrational spectroscopy.

The thesis on manuscript rights is submitted for a Candidate Degree in Chemical Science by speciality 02.00.04 -- Physical Chemistry, Kharkov State University, Kharkov, 1996.

The results of experimental spectroscopical investigations of structural - dynamical characteristics of interparticle interactions and its changes in electrolyte solutions of hexanol and acetonitrile are defended. The parameters of association through hydrogen bonding of alcohol at 25 - 145°C and in CCl₄ are obtained. Dynamical characteristics of acetonitrile molecules at 25 - 75°C and parameters of vibrational and rotational correlation functions are obtained. The vibrational relaxation times of acetonitrile molecules in solutions are calculated. It is determined the stabilizing influence of electrolyte on structure of hydrogen bonding of hexanol and environment fluctuations of dipole molecule in acetonitrile solutions.

Key words: electrolyte solution, IR spectra, Raman spectra, hexanol, acetonitrile, vibrational correlation function, rotational correlation function, relaxation time, dynamics, solvation.

Вопрос о том, как правильно использовать ресурсы, является одним из самых важных в современном мире. Необходимо учитывать интересы всех сторон и находить оптимальные решения.

Важно помнить, что ресурсы ограничены, и их использование должно быть эффективным. Необходимо постоянно анализировать ситуацию и вносить коррективы в стратегию.

Одним из основных принципов является справедливость. Ресурсы должны распределяться равномерно, чтобы никто не остался в стороне. Кроме того, необходимо учитывать долгосрочные последствия своих действий. Важно не только решить текущие проблемы, но и обеспечить устойчивое развитие на будущее.

В заключение можно сказать, что управление ресурсами — это сложная задача, требующая комплексного подхода. Необходимо сочетать экономические, социальные и экологические аспекты, чтобы достичь оптимальных результатов.

Вопрос о том, как правильно использовать ресурсы, является одним из самых важных в современном мире. Необходимо учитывать интересы всех сторон и находить оптимальные решения.

Важно помнить, что ресурсы ограничены, и их использование должно быть эффективным. Необходимо постоянно анализировать ситуацию и вносить коррективы в стратегию.

Одним из основных принципов является справедливость. Ресурсы должны распределяться равномерно, чтобы никто не остался в стороне. Кроме того, необходимо учитывать долгосрочные последствия своих действий. Важно не только решить текущие проблемы, но и обеспечить устойчивое развитие на будущее.

В заключение можно сказать, что управление ресурсами — это сложная задача, требующая комплексного подхода. Необходимо сочетать экономические, социальные и экологические аспекты, чтобы достичь оптимальных результатов.

18 32 55 4

Инициалы на карточке № 100000. Годовая сумма 30000 руб.
Транспортные расходы 1000 руб. за № 2433.

10000

АВ 35.771

АВ.35.771

Підписано до друку 26.09.1996р. Формат 30х21. Друк
трафаретний. Тираж 100 прим. Зак. № 2432.