

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

- 3 **Колебательные спектры и строение разупорядоченных систем с микрогетерогенной ассоциативной структурой**
Сечкарев А.В.
- 12 **Фурье-обработка спекл-структуры оптического поля, формируемого в процессе многофононной брэгговской дифракции**
Котов В.М., Шкердин Г.Н., Шкердин Д.Г., Воронко А.И., Тихомиров С.А., Стиенс Й., Вункс Р., Вандермейрен В.

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

- 16 **Лазерная перфорация экранно-вакуумной теплоизоляции**
Сысоев В.К., Вятлев П.А., Захарченко А.В.

РАСЧЕТ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- 19 **Оптическая система адаптивного 25-метрового телескопа с составным главным зеркалом из сферических сегментов**
Сычев В.В., Касперский В.Б., Машинина М.Л.
- 24 **Интерферометрический метод измерения клиновидности пластин**
Мошкин Б.Е., Майоров Б.С.
- 28 **Повышение энергетических характеристик непрерывных лидаров с линейной частотной модуляцией поднесущей**
Айбатов Л.Р.

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 32 **Разработка видеоспектрорадиометров-газовизоров для определения пространственного распределения антропогенных газов в приземной атмосфере и результаты натурного эксперимента**
Давыдов В.С., Афонин А. В.
- 40 **Звездный датчик для автономной навигации в дальнем космосе**
Чубей М.С., Ковальчук Л.В., Еськов Д.Н., Серегин Д.А., Милорадов А.Б., Холодова С.И.
- 49 **Контроль перемещений подвижных линз в проекционном объективе фотолитографической установки для производства сверхбольших интегральных схем**
Бельский А.Б., Анчуткин В.С., Урвачев С.А.

- 57 **Волоконно-оптический интерферометрический датчик для акустического обнаружения микропробоя**
Fibre-Optic Interferometric Sensor for Acoustic Detection of Partial Discharges
Macià-Sanahuja C., Lamela H., García-Souto J.A.

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 63 **Электрооптические материалы на основе тонких пленок молекулярных кристаллов. Преимущества и перспективы использования**
Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э., Смирнова Т.В.
- 70 **Оптическое формообразование крупногабаритного асферического зеркала из карбида кремния**
Химич Ю.П., Евтеев Г.В., Никитин Д.Б.
- 73 **Влияние пластической деформации на спектр поглощения кристаллов германия**
Пржеvusкий А.К., Маколкина Е.Н.
- 78 **Исследование магнитных фазовых переходов и магнитных структур в ряде редкоземельных ферроборатов с использованием метода эрбиевого спектроскопического зонда**
Станиславчук Т.Н., Чукалина Е.П., Безматерных Л.Н.
- 84 **Ассоциация молекул красителей в пористом стекле**
Гордеева Ю.А., Чугаров Д.П.
- 89 **Распределенные люминесцентные сенсоры гамма-излучения на основе кварцевых стекол**
Волков С.В., Янукович Т.П.

ИНФОРМАЦИЯ

- 93 **Коллективная монография “Оптика наноструктур”**

Сдано в набор 16.11.06. Подписано в печать 00.00.06. Формат бумаги 60×84/8.

Бумага офсетная № 1. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.

Заказ № 00. Отпечатано в ООО «ЦТТ». Тираж 300 экз. Цена подписная.

Адрес типографии: 199034, Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 16.

Качество графических материалов соответствует представленным оригиналам.

Научный редактор **Н.Ф. Соболева**

Корректор **Т.Л. Широкова**

УДК 535.333

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ С МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ АССОЦИАТИВНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2007 г. А. В. Сечкарев, доктор физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий механики и оптики, Санкт-Петербург

Представлен обзор и обобщены многочисленные работы автора по изучению с помощью колебательных спектров строения и свойств полярных органических жидкостей, обладающих микрогетерогенной ассоциативной структурой. Для количественного описания особенностей структуры введена величина, названная степенью взаимной ориентации молекул, тесно связанная с удельной энергией ориентационных взаимодействий и рассчитываемая по величине наблюдаемых в спектрах сдвигов частот при фазовом переходе газ–жидкость и по дополнительному по сравнению с броуновским уширению спектральных полос. Показано, что степень взаимной ориентации молекул жидкостей является универсальной характеристикой статистически разупорядоченного полярного вещества и применима как к неассоциированным (состоящим из мономерных молекул) так и к различным ассоциированным системам. Выявленные корреляции позволили сделать конкретные заключения о структуре большого числа разнообразных по строению органических соединений в жидком состоянии.

Коды OCIS: 300.0300.

Поступила в редакцию 11.10.2006.

Введение

В числе частично разупорядоченных конденсированных состояний вещества в спектроскопии многоатомных соединений особое место занимают среды, поименованные микрогетерогенными [1, 2], т. е. такие, где гетерогенность присутствует на атомно-молекулярном уровне. Сюда относятся, во-первых, кристаллы, содержащие дефекты в виде посторонних включений или с дефектностью, обусловленной ограниченностью размеров – нанокристаллические структуры; во-вторых, жидкости или растворы, где микрогетерогенность имеет ассоциативное происхождение, т. е. обязана существованию молекулярных комплексов или ассоциатов.

В первом случае практически не происходит нарушений ближнего порядка в расположении и взаимодействии частиц вещества и, хотя непосредственное окружение каждой молекулы остается в основном неизменным, молекулярный спектр вещества нередко характеризуется весьма существенными изменениями. Их существо и происхождение обсуждены в сообщении [2], там же проанализирована роль нанокристаллической микрогетерогенности в молекулярной спектроскопии твердого тела.

Во втором случае в результате возникновения молекулярных ассоциаций изменяется характер ближнего окружения молекул, вносящий локальный

вклад в структуру межмолекулярных взаимодействий в веществе. При этом под ассоциацией понимается любое физическое объединение двух или нескольких молекул, достаточно устойчивое, чтобы оно могло существовать в течение времени “оседлой жизни” молекулы между ее броуновскими перескоками или переориентациями. Ассоциаты формируются достаточно прочными межмолекулярными силами притяжения, в числе которых главное место занимают вандерваальсовы взаимодействия ориентационного типа и межмолекулярная водородная связь (химические взаимодействия мы не рассматриваем).

Естественно, что ассоциаты молекул могут возникать в любом фазовом состоянии вещества, в частности, в кристаллах. Но если кристалл имеет ненарушенное – “идеальное” – строение, то объединения молекул в нем органически вписываются в его кристаллическую структуру и подчиняются общим для всего кристалла преобразованиям симметрии. Их обособленность никак не проявляется ни в топологии строения, ни на фоне общих тепловых колебаний решетки и, следовательно, не приводит к нарушению гомогенности. Возникающая с повышением температуры такого кристалла дефектность носит, как и всегда, “точечный” характер в форме, например, ориентационных дефектов [1]. Имеющиеся попытки [3] выделить в колебаниях кристал-

ла с димерными ассоциатами “внутридимерные” и “междимерные” формы движения носят искусственный характер и не приводят к убедительным результатам.

Иначе обстоит дело в жидкой фазе (а также в стеклообразном состоянии вещества и в кристаллах с разупорядоченной структурой). Здесь возникновение молекулярных ассоциатов носит локальный статистически разупорядоченный характер. Ассоциаты повсеместно появляются и исчезают, характеризуются флуктуациями расположений и ориентаций, нередко имеют разнообразное строение. В результате среда становится микрогетерогенной, а лежащие в основе гетерогенности межмолекулярные взаимодействия локализованы в структуре ассоциатов.

Целью настоящей статьи является обзор работ автора с обобщением на современном уровне спектроскопических проявлений ассоциативной микрогетерогенности в полярных органических жидкостях без водородной связи. Спектроскопии водородных связей будет посвящена отдельная публикация.

Сдвиги частот, наблюдаемые в спектрах комбинационного рассеяния полярных веществ при переходе газ–жидкость

Сравнительное изучение спектров комбинационного рассеяния (КР) соединений, содержащих полярную группу, показало, что при переходе от газа к жидкости изменяются частоты, связанные с деформационными и валентными колебаниями этой группы в молекуле. Так, в спектрах КР монозамещенных бензола, нафталина и пиридина [4, 5] сдвиг частоты наблюдается у линий, принадлежащих к колебаниям заместителя относительно ядра молекулы. В спектре 1,2-дихлорэтана [6] изменяются частоты взаимосвязанных колебаний двух полярных групп C–Cl молекулы, при которых движение происходит в противофазе и, следовательно, возникает колебание величины или направления результирующего дипольного момента. Аналогичная ситуация имеет место в случае колебаний полярных групп в молекулах дигалоидозамещенных бензола и нафталина [7] и в молекулах пиколинов [8]. В спектрах соединений, содержащих высокополярную карбонильную группу C=O (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и др.), значительные изменения претерпевают частоты как валентных, так и деформационных колебаний этой группы [9]. То же относится к колебаниям молекул нитрилов, содержащих группу C≡N [10–12], и к молекуле нитробензола, где фазовые изменения при переходе газ–жидкость обнаруживают почти все колебания нит-

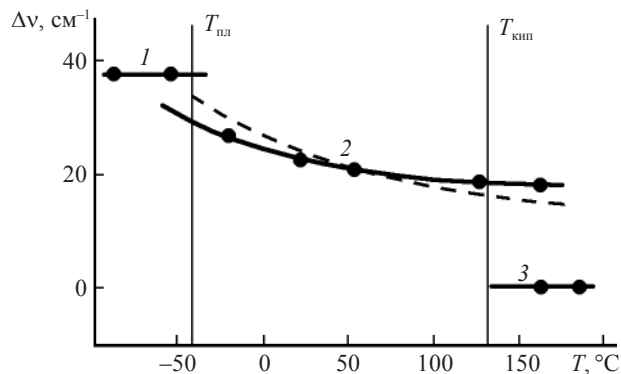


Рис. 1. Типичная зависимость колебательной частоты от температуры и агрегатного состояния полярного вещества (хлорбензол, $\nu(\text{C}-\text{Cl})$, $\nu_0 = 174 \text{ см}^{-1}$). Сплошные линии – экспериментальные кривые, штриховая – рассчитанная с использованием соотношения (11). 1 – кристалл, 2 – жидкость, 3 – газ.

рогруппы NO₂ [13, 14]. Таблица¹ резюмирует сказанное применительно к некоторым типам полярных органических веществ [4, 15].

Заметим, что приведенные данные по сдвигу частот относятся к фазовому переходу газ–жидкость в условиях, когда оба состояния вещества имеют одну и ту же или близкую температуру и, следовательно, не могут быть приписаны чисто температурному эффекту, а обязаны межмолекулярным силам. Действительно, как показывает опыт, в пределах газовой фазы температурный ход частот отсутствует. На рис. 1 представлено типичное поведение частоты спектра КР одного из колебаний полярной группы C–Cl хлорбензола.

Интерпретация фазовых сдвигов частот возможна на базе разных физических представлений.

Широко развит подход, использующий континуальный способ описания диполь-дипольных взаимодействий [16]. В общей концепции внутреннего поля в диэлектрике учитываются как поляризация среды электрическими полями света и молекулы, так и резонансное воздействие молекулы самой на себя через поляризованный диэлектрик за счет согласования полей [17]. Такой подход оказался чрезвычайно плодотворным при интерпретации фазовых изменений в спектрах чистых веществ [18] и растворов [19], а также при анализе влияния сил адсорбции [20] и в ряде других случаев. Более того, на базе континуальных представлений само понятие ориентационных взаимодействий и диполь-дипольных межмолекулярных сил получило обобщение на не-

¹ Все приведенные в статье данные оценены со следующей точностью: погрешность определения спектральных частот $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, ширин линий $\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$, значений s 20–30%.

Наблюдаемые в спектрах КР изменения в частотах при переходе газ–жидкость и ассоциативные свойства жидкостей

Соединение		Тип колебания*	ν_0 , см ⁻¹	$\Delta\nu^{**} = \nu_{пл} - \nu_0$, см ⁻¹	$b_{ор}$, см ⁻¹	s (расчет)	Типы ассоциаций молекул
Структура	Название						
C ₆ H ₅ -X	Моногалогениды бензола X~F, Cl, Br	γ (C-Hal)	160–220	10–20	4–7	4–5	мультимеры
		δ (C-Hal)	250–350	15–30	3–6		
		ρ (C-Hal)	300–500	5–15	3–6		
	Толуол X~CH ₃	γ (C-CH ₃)	214	<(2)***	(3,2)	(0,5)	мономеры
	Нитробензол X~NO ₂	γ (NO ₂)	154	28	1,0	1,0	димеры
		δ (NO ₂)	240	12			
		ρ (NO ₂)	500	12			
		δ (ONO)	1116	-10			
		ρ (N-O)	{1358 1543}	{-4 -20}			
	Бензонитрил X~C≡N	γ (CCN)	{135 365}	{27 19}	4,2 4,7	0,8	мономеры,
			{160 540}	{18 12}			
		ρ (CN)	2232	18(6)	5,0(4,0)	1,1(0,6)	
O=C<CH ₃ <Y	Ацетон Y~CH ₃	δ (CCO)	376	14	1,2	1,2	мономеры,
		δ (CCY)	540	-5	1,6	1,8(0,4)	димеры,
		ρ (C=O)	1740	-30(-19)	4,2(4,2)		тримеры
	Ацетилхлорид Y~Cl	δ (CCO)	429	7	1,4		0,8
		δ (CCCl)	530	-7			
		Ацетальдегид Y~H	δ (CCO)	505	5	1,6	
δ (C-H)	1393		0	0,3			
C ₅ H ₅ N	Пиридин	δ (CNC)	{329 1287}	{45 8}	<2	1,5	димеры, мультимеры
			γ (CNC)	{642 709}			
		C ₄ H ₄ S	Тиофен	γ (CSC)			
	555			11			

* Обозначения типа колебаний: γ – внеплоскостное, δ – плоское деформационное, ρ – валентное пульсационное.

** ν_0 – частота в газе, $\nu_{пл}$ – частота в жидкости вблизи точки плавления.

*** Цифры в скобках относятся к мономерам.

полярные вещества – типа CS₂ [21], когда дипольный момент молекулы возникает лишь в процессе ее колебаний. Во многих случаях – преимущественно для ИК спектров веществ, состоящих из простых молекул, – континуальный подход смог быть успешно доведенным до строгих количественных результатов [16–21]. Возможность распространения этого подхода на колебательные спектры широкого круга многоатомных молекул пока затруднена из-за отсутствия в литературе необходимых наборов данных об электрооптических параметрах таких молекул.

Второй подход, который в отличие от континуального принято называть дискретным, базируется на гипотезе локальных диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий, возникающих в ассоции-

рованных полярных жидкостях [4, 15]. Основанный на классической модели разупорядоченной конденсированной среды в виде системы взаимосвязанных молекулярных осцилляторов, в сочетании с простыми механическими моделями колебаний многоатомных молекул [22, 23], он позволил осуществить расчет смещений и уширений линий в колебательном спектре при температурно-фазовых изменениях состояния вещества. Согласие результатов расчета с данными эксперимента для большой группы разнообразных по свойствам и строению полярных органических соединений [4] явилось основанием для принятия этой гипотезы и этой модели. Подобная модель, являющаяся достаточно простой и наглядной, может быть уже сейчас широко использована

для анализа колебательных спектров жидкостей, состоящих из многоатомных молекул.

В пользу данной гипотезы говорит ряд фактов. Во-первых, в случае соединений одного класса наблюдается корреляция между полярностью группировки атомов в молекуле и смещением частот этой группировки в спектре [4, 5]. Во-вторых, малополярные заместители, такие как группа CH_3 (толуол, метил-нафталины), приводят к малым смещениям линий. В-третьих, в спектрах соединений, лишенных дипольного момента (например, в исследованных нами бензоле и нафталине), смещение линий при переходе газ–жидкость либо вовсе отсутствует, либо не превышает 2–3% (частоты C–H). Более того, неполярная трансформа 1,2-дихлорэтана показывает значительно меньшие температурно-фазовые изменения частот, чем полярная гош-форма [6]. Наконец, в спектрах полярных соединений сдвиги частот, проявляясь непосредственно на колебаниях групп молекулы, несущих на себе дипольный момент, отсутствуют в колебаниях тех же молекул, слабо взаимодействующих с движением полярной группы. Так, частоты колебаний углеродного ядра молекул монозамещенных бензола и нафталина практически не смещаются [5]. В то же время аналогичные по форме колебания гетероароматического ядра пиридина, фурана, тиофена и их замещенных [24] испытывают сдвиги частоты, причем тем большие, чем больше дипольный момент их молекул.

Важным аргументом в пользу высказанной гипотезы служат результаты модельных теоретических расчетов [4, 5, 15, 23]. В них, как будет видно из дальнейшего, не только раскрывается внутренний механизм взаимодействия тех или иных наблюдаемых изменений в спектрах, но и появляется возможность определить параметры ассоциации.

Молекулярная ассоциация в полярных жидкостях

Структура среды, порождаемая ориентационным межмолекулярным взаимодействием, является результатом парного взаимодействия ее молекул. Представим каждую молекулу в виде диполя. Энергия электростатического взаимодействия i -й и j -й молекул имеет при этом вид (см, например, [25]):

$$V_{ij} = S_{ij} \Phi_{ij}, \quad (1)$$

где величина

$$S_{ij} = -\frac{\mu_i \mu_j}{R_{ij}^3} = -\frac{\mu^2}{R_{ij}^3} \quad (2)$$

задается модулями дипольных моментов молекул ($|\mu_i| = |\mu_j| = \mu$) – размерный множитель (моменты считаем одинаковыми), R_{ij} – расстояние, а

$$\Phi_{ij} = 2 \cos \alpha_{ij} \cos \alpha_{ji} - \sin \alpha_{ij} \sin \alpha_{ji} \cos \Psi_{ij} \quad (3)$$

– ориентационный множитель определяется взаимной ориентацией диполей (α_{ij} и α_{ji} – углы полярных осей молекул с радиусом-вектором \mathbf{R}_{ij} , Ψ_{ij} – угол между плоскостями (μ_i, \mathbf{R}_{ij}) и (μ_j, \mathbf{R}_{ij})). Полная энергия взаимодействия молекул среды представляется суммой

$$V = \sum_i^n V_i, \quad (4)$$

где V_i выражает энергию некоторой i -й молекулы в электрическом поле остальных:

$$V_i = \sum_j^n V_{ij}.$$

Это согласно (1) дает

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n S_{ij} \Phi_{ij}. \quad (5)$$

В приведенных выражениях суммирование ведется по всем n молекулам среды, причем $j \neq i$.

Величина

$$V_0 = \bar{V} = \frac{V}{n} \quad (6)$$

представляет среднюю энергию диполь-дипольного ориентационного взаимодействия, отнесенную к одной молекуле (удельную энергию). Ввиду того, что в реальной жидкости имеет место преобладание сил притяжения над силами отталкивания, величину V_0 следует считать отрицательной.

Значение V_0 непосредственно по формулам (5), (6) может быть подсчитано только для идеального кристалла, если известны расположение молекул в решетке и размещение электрического заряда в них. В жидкой фазе распределение молекул в большей или меньшей степени хаотично и подчиняется статистическим законам. При этом каждая молекула среды испытывает ориентирующее действие электрического поля E_i других молекул и дезориентирующее влияние теплового движения. Потенциальная энергия взаимодействия i -й молекулы с остальными в каждый момент времени определяется как

$$V_i = -\mu E_i \cos \varphi_i, \quad (7)$$

где φ_i – угол, образованный дипольным моментом с направлением поля.

В случае достаточно высокой температуры вещества (вблизи критической температуры и выше, когда $kT \gg \mu E_i$) имеет место полное усреднение энергии по всем возможным ориентациям дипольных моментов в пространстве. Статистический рас-

чет в этом случае, исходя из значения ориентационной поляризуемости $\alpha_{\text{оп}} = \mu^2/3kT$, приводит к формуле Кеэзома для удельной энергии [25]:

$$V_0 = -p_0 \frac{\mu^4}{R^6 kT}, \quad (8)$$

где p_0 имеет смысл координационного числа, R – среднее межмолекулярное расстояние. Величина V_0 отлична от нуля и отрицательна за счет того, что даже при полной хаотичности в поведении диполей сохраняется их взаимоориентирующее действие. Однако интенсивное при высокой температуре тепловое движение делает невозможным образование устойчивых молекулярных групп, и жидкость, а также газ при названных условиях оказываются ориентационно гомогенными².

При низкой температуре, далекой от критической, закономерен подход к жидкости как к системе, в которой сохраняются в ближнем порядке элементы кристаллической структуры в форме локальных молекулярных групп. Основоположник кинетической теории жидкости Я.И. Френкель считает, что полярная молекула жидкости испытывает ориентирующее действие локального поля ее ближайших соседей настолько большой интенсивности, что значение μE_i по крайней мере на порядок больше, чем kT ; роль остальных молекул при этом второстепенна [26]. Существование локальных групп молекул в жидкости вблизи точки плавления подтверждается экспериментально [1, 27, 28]. Расположение молекул в группе можно считать в достаточной степени фиксированным, по крайней мере в промежутке времени, не превышающем время ориентационной релаксации молекул (10^{-12} – 10^{-10} с [29]), что на один–два порядка выше периода внутримолекулярных колебаний. При этом удельная энергия диполь-дипольного ориентационного взаимодействия выражается уже не формулой (8), а приобретает другую, более общую, форму, учитывающую возможность существования локальных групп:

$$V_0 = -s \frac{\mu^2}{R^3}. \quad (9)$$

Здесь величина μ^2/R^2 представляет входящий в выражение полной энергии (5) усредненный размерный множитель (2), а s является результатом суммирования ориентационных множителей (3) и определяется скоррелированностью направлений полярных осей молекул. В результате коэффициент $s = s(T)$ может быть назван степенью взаимной ориентации дипольных моментов молекул.

² Последнее не исключает появления гетерогенности другого рода, например, в результате предкритических флуктуаций плотности или анизотропии.

Построение локальных молекулярных групп подчиняется условию минимума энергии взаимодействия. Для двух взаимосвязанных диполей минимуму энергии отвечает их расположение вдоль прямой при ориентации в одну сторону. Если жидкость представить состоящей из таких димеров и пренебречь взаимодействием димеров друг с другом, то получим значение $s = 1$. Более глубокий минимум дают группы из трех или четырех диполей, образующие правильные треугольники или тетраэдры, что приводит соответственно к $s = 1,7$ и $2,2$. Учет взаимодействия этих групп друг с другом повышает значение s до $4,2$ – $4,8$. Последнее значение соответствует схеме расположения диполей в виде мультимеров, предложенной Борном и Корнфельдом [26]. Из этих примеров видно, что степень взаимной ориентации s является мерой ассоциированности молекул жидкости: чем больше s , тем более сложной оказывается структура ассоциатов.

Особое место занимает полярная жидкость в условиях отсутствия ассоциатов, т. е. представленная хаотически разупорядоченными мономерными молекулами. В этом случае, как отмечалось, удельная энергия задается формулой (8), в которой температура достаточно велика. Естественно считать, что переход от зависимости (9) к зависимости (8) с нагреванием жидкости происходит при определенной для каждого вещества температуре T_d ; ее можно назвать температурой деструкции или “ассоциативного плавления”. Полагая $T = T_d$ и обозначая $s_0 = s(T_d)$, из сравнения формул (8) и (9) получаем

$$s_0 = p_0 \frac{\mu^2}{R^3 kT_d}. \quad (10)$$

Величине s_0 отвечает предельно малое значение s , обусловленное взаимоориентирующим влиянием мономерных молекул при их полной разупорядоченности.

Оценки показывают, что всегда – в отсутствие ассоциации молекул – $s_0 < 1$. Но поскольку при $s = 1$ имеет место простейшая димерная ассоциация, промежуточным значениям s ($s_0 < s < 1$) отвечает существование в жидкости мономерных и димеризованных (или более сложно ассоциированных) молекул.

Взаимной ориентации молекул препятствует тепловое движение. Формула Кеэзома (8) показывает, что в условиях полной хаотичности в расположении диполей энергия диполь-дипольного взаимодействия убывает обратно пропорционально абсолютной температуре. При наличии в жидкости ассоциатов конкурируют те же два фактора – ориентирующее действие молекулярного электрического поля и дезориентирующее тепловое движение. Это дает основание предполагать, что и в ассоциирован-

ной жидкости удельная энергия V_0 зависит от температуры аналогичным образом, но при другом координационном числе p . Поскольку в выражении (9) для V_0 определяющим множителем является s , допустимо, по крайней мере приближенно, считать, что

$$s = s_0 \frac{G}{T}, \quad (11)$$

где коэффициент пропорциональности имеет вид

$$G = T_a p / p_0$$

и может быть найден опытным путем. Из данных, приведенных на рис. 1, видно, в какой степени эта зависимость выполняется экспериментально.

Заметим, что образование локальных молекулярных групп в жидкости возможно в результате действия межмолекулярных сил различной природы. Известно, что даже ненаправленные, делокализованные дисперсионные взаимодействия Лондона способны повлечь возникновение молекулярных групп [30]. Они могут оказаться достаточно устойчивыми при наличии у молекул резко выраженной анизотропии формы и обеспечить высокие потенциальные барьеры переориентации молекул [29]. Собственно говоря, сама концепция ближнего порядка в жидкости [26, 28] базируется на представлениях о “плавающих” в жидкости “кристаллитах”, которые можно рассматривать как результат локальных взаимодействий не только диполь-дипольного происхождения. Однако из всех вандерваальсовых сил только ориентационные диполь-дипольные взаимодействия способны вызвать существенные температурно-фазовые изменения в частотах колебательных спектров [25]. Отсюда следует, что, изучая температурно-фазовое поведение спектров, можно получить информацию о степени взаимной ориентации дипольных моментов молекул в конденсированных состояниях вещества с разной разупорядоченностью. А это представляет собой эффективный метод исследования микрогетерогенности среды ассоциативного происхождения.

Степень взаимной ориентации молекул жидкости

В основе метода лежит тот факт, что в процессе нормального колебания молекулы происходят вибрации принадлежащего ей дипольного момента и, следовательно, потенциальной энергии (7). В результате изменяется частота

$$\omega_i = \omega_0 + BV_i. \quad (12)$$

Ввиду малости межмолекулярных сил по сравнению с внутримолекулярными зависимость (12)

практически линейна и коэффициент B постоянен. Он определяется полярностью и формой нормального колебания, может быть как положительным, так и отрицательным, и может находиться расчетным путем [4, 15].

Частота ω , присутствующая в спектре, является результатом усреднения по всем n молекулам среды:

$$\omega = \bar{\omega} = \omega_0 + BV. \quad (13)$$

Исходя из соотношений (12) и (6), получаем выражение для сдвигов частот $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ под действием локальных ориентационных сил при переходе вещества от газа к жидкости

$$\Delta\omega = BV_0. \quad (14)$$

Наблюдаемые значения $\Delta\nu = 2\pi\Delta\omega$ внесены в таблицу.

Энергия ориентационного взаимодействия молекул с окружением V_i испытывает тепловые флуктуации. Как следствие, в случае линий спектра, претерпевающих фазовый сдвиг частоты $\Delta\omega$ ($B \neq 0$), должен возникнуть разброс частот (12), который может внести определенный вклад в наблюдаемую ширину линий.

Известно, что во многих случаях температурная зависимость ширины деполаризованных линий в спектрах КР может быть понята, исходя из концепции броуновского поворотного движения молекул. Согласно общепринятым представлениям (см., например, [31]) она выражается формулой

$$b = b_0 + b_{бр}, \quad (15)$$

где b_0 – так называемая “остаточная ширина”, не зависящая от температуры; $b_{бр}$ – броуновская ширина, зависящая от температуры по экспоненциальному закону:

$$b_{бр} = \frac{1}{\pi\tau_0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (16)$$

где τ_0 – средний период вращательных качаний, U – потенциальный барьер переориентации молекул.

В то же время из данных эксперимента следует, что в спектрах КР полярных веществ некоторые линии обнаруживают более быстрое температурное возрастание ширины, чем дают формулы (15) и (16). Анализ возможных причин отклонения [15] привел к выводу о существовании дополнительного, зависящего от температуры, уширяющего фактора – локальных ориентационных межмолекулярных взаимодействий. Применительно к таким линиям формула (15) получает более общий вид

$$b = b_0 + b_{бр} + b_{ор}, \quad (17)$$

где $b_{ор}$ – вклад в ширину линии ориентационных сил (ориентационное уширение).

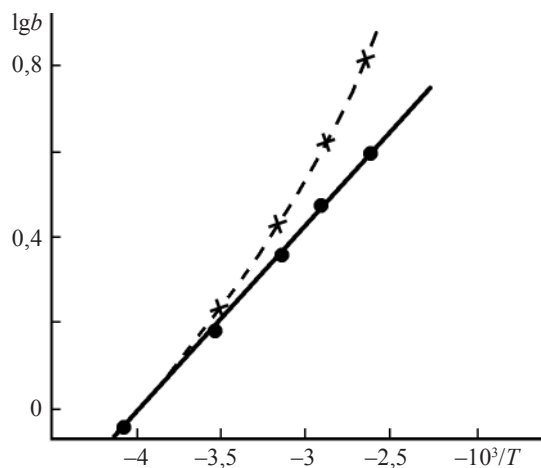


Рис. 2. Температурные зависимости броуновской (сплошная линия) и наблюдаемой (штриховая) ширины деполаризованных линий жидкого хлорбензола. $\times\times\times$ – для линий полярной группы (γ (C–Cl), $\nu_0 = 174 \text{ см}^{-1}$), $\bullet\bullet\bullet$ – для линии углеродного кольца ($\nu_0 = 1583 \text{ см}^{-1}$).

В качестве примера приводим сравнительные данные по температурной зависимости ширины двух линий спектра КР хлорбензола 174 и 1583 см^{-1} (рис. 2). Первая из этих линий относится к деформационному колебанию полярной группы C–Cl, ее частота ($\nu = \omega/2\pi$) претерпевает фазовый скачок ($\Delta\nu = 19 \text{ см}^{-1}$, ср. рис. 1), уширение вызвано как броуновским, так и ориентационным механизмами (формула (17)); вторая линия относится к углеродному кольцу молекулы, для нее $\Delta\nu \approx 0$ и механизм уширения чисто броуновский (формула (15)). Заметим, что ориентационное уширение линий спектров КР в отдельных случаях может достигать 40–50% от наблюдаемой ширины [23].

Выявление ориентационного уширения $b_{\text{ор}}$ потребовало исключения из наблюдаемой ширины b величин b_0 и $b_{\text{бр}}$ (формула (17)). В качестве остаточной ширины b_0 нами были использованы данные по ширине линий в кристаллах (см., например, [4, 9, 14]), т. е. делалось предположение о малости в них флуктуационного и реориентационного процессов: $b_{\text{крист}} \neq b_0$. Броуновское уширение $b_{\text{бр}}$ заимствовало из данных по ширине таких деполаризованных линий в спектре того же вещества, которые не связаны с колебательным движением дипольного момента молекулы (например, линии 1583 см^{-1} в СКР хлорбензола, рис. 2). Эти данные сопоставлялись с расчетом по формуле (16). Полученные значения $b_{\text{ор}}$ приведены в таблице.

Можно ожидать, что величина $b_{\text{ор}}$ так же, как сдвиг частоты $\Delta\omega$, находится в прямой зависимости от удельной энергии ориентационного взаимодействия V_0 . Исходя из найденной теоретическим

путем зависимости (см. работы [4] и [15]), были рассчитаны значения V_0 , а по ним из соотношения (9) найдено усредненное значение степени взаимной ориентации молекул s . Используя приведенные выше корреляции между величиной s и типом ассоциации, были сделаны конкретные выводы о микрорегерогенной структуре исследованных жидкостей (последняя колонка таблицы). Заметим, что в тех случаях, когда одиночная в спектре газа колебательная полоса при переходе газ–жидкость превращается в дублет (два значения $\Delta\omega$, например, у ацетона и бензонитрила), в жидкости наряду с ассоциированными молекулами присутствуют также и мономеры. Для них характерно низкое значение $s = s_0 < 1$.

В заключение заметим, что сделанные в настоящей работе на базе спектроскопических исследований выводы о характере ассоциации молекул в жидкостях имеют в ряде случаев независимые подтверждения. Так, например, по данным работы [32] все галоидозамещенные бензола обладают одинаковыми орторомбическими кристаллическими структурами со сложным расположением восьми молекул в элементарной ячейке. Структура в ближнем порядке сохраняется и в жидкости [33]; это и обеспечивает ее мультимерное строение со степенью взаимной ориентации $s \approx 5$ (таблица). Заключение о димерной ассоциации молекул нитробензола ($s \approx 1$) соответствует данным рентгено-структурного анализа [34] по кристаллу, согласно которым четыре молекулы в элементарной ячейке (пространственная группа C_2^1) ориентированы таким образом, что их бензольные кольца попарно параллельны между собой. Можно ожидать, что жидкий нитробензол в ближнем порядке характеризуется аналогичными димерными образованиями, тем более что колебательные спектры жидкого и кристаллического нитробензола различаются очень мало [13]. Существование же димеров в нитрилах с антипараллельным расположением групп $C \equiv N$ соседних молекул находит подтверждение в расчетах электронной структуры по методу теории функционала плотности [35], а также в исследованиях ИК спектра ацетонитрила в низкотемпературной матрице аргона [10].

Автор считает своим долгом отметить участие в работе над статьей безвременного ушедшего из жизни В.Н. Бегера, читавшего неоднократно рукопись и сделавшего ряд замечаний, учтенных в окончательной редакции статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сечкарев А.В. Колебательная спектроскопия частично разупорядоченных гомогенных систем // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 11. С. 3–17.

2. Сечкарев А.В. Колебательные спектры и строение частично разупорядоченных систем с микрогетерогенной нанокристаллической структурой // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 8. С. 9–19.
3. Ботвич А.Н., Подопригора В.Г., Шабанов В.Ф. Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск: Наука СО, 1989. 220 с.
4. Сечкарев А.В. О возможной причине смещения и уширения линий в колебательных спектрах полярных органических соединений без водородной связи // Опт. и спектр. 1965. Т. 19. № 5. С. 721–730.
5. Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И. Проявление диполь-дипольных межмолекулярных сил в колебательных спектрах органических соединений. II. Температурно-фазовая зависимость частот спектров КР монозамещенных бензола // Изв. вузов. Физика. 1965. № 1. С. 13–20.
6. Сечкарев А.В., Брутан Э.Г. Колебательные спектры и особенности структуры 1,2-дихлорэтана // Журн. структурной химии. 1966. Т. 7. № 2. С. 218–221.
7. Тимошенко С.А., Дворовенко Н.И. Проявление диполь-дипольных межмолекулярных сил в колебательных спектрах органических соединений. VIII. Фазовый сдвиг частот в спектрах КР дизамещенных бензола // Изв. вузов. Физика. 1969. № 1. С. 144–147.
8. Тимошенко С.А., Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И. Проявление диполь-дипольных межмолекулярных сил в органических соединениях. VII. Сдвиг частот и уширение линий в спектрах КР пиколинов // Изв. вузов. Физика. 1968. № 8. С. 87–93.
9. Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И. Изучение спектров КР карбонилсодержащих соединений // Сборник статей по физике. Вопросы спектроскопии. Кемерово: Кемер. книжн. из-во, 1967. С. 22–40.
10. Сечкарев А.В., Фадеев Ю.А., Рева И.Д. Межмолекулярные взаимодействия в ацетонитриле в жидкости и в низкотемпературной матрице аргона // Журн. прикл. спектр. 1999. Т. 66. № 5. С. 627–631.
11. Баранов Г.И., Сечкарев А.В. Проявление диполь-дипольных межмолекулярных сил в колебательных спектрах органических соединений. VI. О броуновском поворотном движении молекул в некоторых нитрилах // Изв. вузов. Физика. 1968. № 3. С. 51–57.
12. Сечкарев А.В., Брутан Э.Г., Фадеев Ю.А. Колебательные спектры моно- и динитрилов и конфигурации молекулярных ассоциаций // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. С. 192–206.
13. Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И. Спектры КР нитробензола в разных фазовых состояниях // Спектроскопия: методы и приложения. М.: Наука, 1969. С. 16–19.
14. Сечкарев А.В., Брутан Э.Г., Дворовенко Н.И. Исследование температурной зависимости спектров КР некоторых азотсодержащих органических соединений // Применение молекулярной спектроскопии в химии. М.: Наука, 1966. С. 220–224.
15. Сечкарев А.В. Влияние температуры и фазового состояния вещества на колебательные спектры органических соединений // Спектроскопия: методы и приложения. М.: Наука, 1969. С. 7–13.
16. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования. СПб.: Изд. СПбГУ, 2005. 498 с.
17. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 283 с.
18. Либов В.С., Перова Т.С. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах // Труды ГОИ. 1992. Т. 81. № 215. С. 3–193.
19. Сольватохромия. Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд. ЛГУ, 1989. 320 с.
20. Сечкарев А.В., Колесников Ю.Л., Бахшиев Н.Г. Метод эффективного поля в спектроскопии адсорбированных молекул // Оптический журнал. 2002. Т. 69. № 8. С. 8–15.
21. Бахшиев Н.Г., Колесников Ю.Л., Сечкарев А.В. Влияние диполь-дипольных взаимодействий на смещение и уширение ИК полосы ν_3 молекулы CS_2 при фазовом переходе газ–жидкость // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 11. С. 4–9.
22. Сечкарев А.В. Проявление диполь-дипольных межмолекулярных сил в колебательных спектрах органических соединений. I. Влияние на частоту. Теоретическое рассмотрение // Изв. вузов. Физика. 1965. № 1. С. 5–13.
23. Сечкарев А.В. Проявление диполь-дипольных межмолекулярных сил в колебательных спектрах органических соединений. III. К вопросу о ширине линий // Изв. вузов. Физика. 1966. № 1. С. 21–25.
24. Сечкарев А.В., Брутан Э.Г., Дворовенко Н.И. Спектры КР некоторых гетероциклических соединений в разных фазовых состояниях // Сборник статей по физике. Вопросы спектроскопии. Кемерово: Кемер. книжн. изд-во, 1967. С. 3–21.
25. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1955. 638 с.
26. Френкель Я.И. Собр. избр. трудов. III. Кинетическая теория жидкостей. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1959. 460 с.
27. Невзоров Б.П., Сечкарев А.В. Изучение молекулярной динамики. IV. Температурная зависимость спектров КР малых частот некоторых органических соединений // Изв. вузов. Физика. 1971. № 2. С. 75–83.
28. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 320 с.
29. Вукс М.Ф., Атаходжаев А.К. Спектроскопическое определение времени ориентационной релаксации молекул в жидкостях при повышенных температурах // Опт. и спектр. 1958. Т. 5. № 1. С. 51–56.
30. Гришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.

31. *Раков А.В.* Исследование броуновского поворотного движения молекул методом КР и ИК поглощения // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. 1964. Т. 27. С. 111–149.
32. *Biswas S.G.* Crystal Structure of Chlorobenzene at $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ // Acta Crystallographica (India). 1958. Т. 11. Part. 12. P. 882–892.
33. *Лисица М.П., Халимонова И.Н.* Влияние температуры на поглощение монозамещенных бензола в области плоских деформационных колебаний связей С–Н // Оптика и спектроскопия. Сборник статей. II. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1963. С. 183–188.
34. *Trotter I.* Crystal Structure of Nitrobenzene // Acta Crystallographica. 1959. Т. 12. P. 884–890.
35. *Фадеев Ю.А., Прыкин А.Г.* Электронно-колебательная структура молекул и кристаллов. Томск: Изд. ТГУ, 1999. 173 с.
-