

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

- 3 Ассоциативная структура и колебательные спектры полярных органических соединений в жидком состоянии при разных температурах
Сечкарев А.В.
- 11 Фотофизические процессы, определяющие селективность фотоизомеризации *Z,Z*-билирубина IX α в комплексах с альбуминами
Плавский В.Ю., Мостовников В.А., Третьякова А.И., Мостовникова Г.Р.
- 22 Отражательная конфигурация в схеме нелинейной поляризационной спектроскопии
Ганчеренок И.И., Клищенко А.П., Лавриненко А.В., Шапочкина И.В.
- 28 Влияние числа слоев акустической решетки на степень когерентности оптического поля
Котов В.М., Шкердин Г.Н., Шкердин Д.Г., Котов Е.В.
- 33 Ориентационная зависимость пропускания системы поляризатор–кристалл–кристалл–анализатор
Сюй А.В., Кравцова Н.А., Строганов В.И., Криштоп В.В.

РАСЧЕТ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- 37 Специфика расчета оптической системы астрографа для проекта “Межпланетная солнечная стереоскопическая обсерватория”
Чубей М.С., Цуканова Г.И., Бахолдин А.В.
- 42 Моделирование многократных отражений в блендах с коническими диафрагмами
Романов А.Е.

ИКОНИКА – НАУКА ОБ ИЗОБРАЖЕНИИ

- 47 Компьютерный анализ моделей оптических изображений полотняных переплетений
Шляхтенко П.Г., Нефедов В.П., Шкуропат С.Н.

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 51 Моделирование характеристик высокотемпературного сверхпроводникового болометра для абсолютных измерений синхротронного излучения
Хребтов И.А., Маляров В.Г., Иванов К.В., Хохлов Д.А., Николенко А.Д., Пиндюрин В.Ф.

- 59 Условия обеспечения термостабильности солнечного лимбографа СЛ-200 в стационарном тепловом режиме**
Абдусаматов Х.И., Ханков С.И.

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 65 Отражение параллельного пучка лучей света на поверхностях линз из пластически деформированного лейкоапфира**
Ветров В.Н., Игнатенков Б.А., Урбанович Е.В.
- 68 Совместимость конструкционных материалов тракта охлаждения лазеров с органическими жидкостными теплоносителями**
Волынкин В.М., Подгаецкий В.М.
- 74 Сборка упорядоченных гексагональных волоконных и капиллярных структур**
Кутасов В.А., Бессонова Э.Ю.
- 80 Голографическая фотолитография на основе тонких пленок халькогенидного стеклообразного полупроводника**
Корешев С.Н., Белых А.В., Ратушный В.П.

ИНФОРМАЦИЯ

- 86 Коллективная монография “Оптика наноструктур”**
- 87 Международная научно-техническая конференция Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies (Основы лазерных микро- и нанотехнологий) (FLAMN-07)**
- 88 Третий международный форум “ОПТИКА-2007”**

Сдано в набор 03.04.07. Подписано в печать 00.00.07. 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

АССОЦИАТИВНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

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

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

Предложена теоретическая модель влияния локальных диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий на параметры колебательных спектров полярных органических соединений. На базе модели проведены оценки сдвигов частот при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое и, исходя из наблюдаемых смещений, получены данные по степени взаимной ориентации молекул при разных температурах, а также по ориентационному уширению спектральных линий. Сделаны выводы о возможной структуре исследованных жидкостей.

Коды OCIS: 300.0300.

Поступила в редакцию 11.12.2006.

1. Введение

Статья является продолжением спектроскопического исследования ассоциативной структуры жидкостей в плане общего изучения разупорядоченных систем [1–3].

В предыдущем сообщении [3] представлены результаты сравнительного экспериментального изучения спектров комбинационного рассеяния (КР) полярных органических веществ в разных фазовых состояниях. На большом количестве объектов показано, что при переходе газ–жидкость возникает закономерное смещение внутримолекулярных линий, обязанных своим происхождением колебаниям атомарных групп в молекулах, непосредственно несущих на себе дипольный момент или связанных с дипольным моментом молекулы динамически. Одновременно происходит дополнительное к известным физическим механизмам зависящее от температуры уширение спектральных линий. Исходя из выявленных экспериментальных закономерностей по сдвигу и уширению линий, сделан вывод, что в их основе лежат ориентационные силы диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий.

Проведенное обсуждение возможных способов теоретического описания проявлений диполь-дипольных взаимодействий в спектрах привело к заключению о необходимости дополнений к широко развитому для простых молекул континуальному подходу [4] применительно к колебательным спектрам многоатомных соединений (ввиду отсутствия

необходимых сведений об электрооптических параметрах сложных молекул). В основу был положен дискретный подход, базирующийся на гипотезе локальных диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий, возникающих в ассоциированных полярных жидкостях со статистически разупорядоченной микрогетерогенной структурой.

Каждая молекула такой жидкости испытывает действие некоторого локального электрического поля E_i , создаваемого диполями окружающих молекул, которое характеризуется локальной энергией

$$V_i = -\mu E_i \cos \varphi_i, \quad (1)$$

где μ – величина дипольного момента молекулы, φ_i – угол, образованный дипольным моментом с направлением поля. Значение энергии (1) после усреднения по всем n молекулам среды представляет среднюю энергию диполь-дипольного ориентационного взаимодействия, отнесенную к одной молекуле, – удельную энергию –

$$V_0 = \bar{V} = \frac{1}{n} \sum_i^n V_i. \quad (2)$$

Ориентирующему действию локального поля противостоит дезориентирующее влияние теплового движения. В случае достаточно высоких температур ($kT \gg \mu E_i$) имеет место полное усреднение энергии по всем возможным ориентациям молекул в пространстве. Ассоциаты при этом не образуются, жидкость гомогенна и удельная энергия выражается формулой Кеэзома [3, 5]

$$V_0 = -p_0 \frac{\mu^4}{R^6 kT}, \quad (3)$$

где R – среднее межмолекулярное расстояние, p_0 – координационное число. В большинстве же обычных случаев ($kT \ll \mu E_i$, см. [6]) жидкость представлена совокупностью локальных молекулярных групп – ассоциатов и

$$V_0 = -s \frac{\mu^2}{R^3}; \quad (4)$$

здесь $s = s(T)$ – степень взаимной ориентации молекул [3, 7]. Выражение (3) переходит в (4) при предельном значении $s = s_0 < 1$:

$$s_0 = p_0 \frac{\mu^2}{R^3 kT_d}. \quad (5)$$

Величина T_d , так называемая температура деструкции (“ассоциативного плавления”), – температура, выше которой ассоциаты исчезают. Очевидно, что

$$s = s_0 \frac{G}{T}, \quad (6)$$

где G – некоторая константа.

Изучение температурно-фазового поведения колебательных спектров полярных веществ показало (см. [3], а также [7, 8]), что обе величины – наблюдаемый сдвиг частот $\Delta\nu$ при переходе газ–жидкость и ориентационное уширение линий жидкости $b_{ор}$ – находятся в прямой зависимости от удельной энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул V_0 . Целью настоящей работы является выявление физического механизма влияния ориентационных сил на указанные параметры.

2. Влияние локальных диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий на параметры колебательных спектров (теоретическая модель)

В основе спектроскопического исследования межмолекулярных взаимодействий лежит выявление связи между силами, действующими со стороны других молекул на молекулу среды, и ее спектром. Ограничившись соединениями, образующими кристаллы молекулярного типа (в основном органические), можно считать, что межатомные силы внутри молекулы на порядок превышают по величине и энергии внешние для молекулы силы межмолекулярного происхождения. Это дает основание взять за основу спектр индивидуальной молекулы, а действие межмолекулярных сил рассматривать как возмущение. Применительно к колебательным спектрам возможна классическая модель, не учитывающая квантово-механические эффекты [9].

В принципе межмолекулярное взаимодействие сказывается сразу на всех параметрах колебательного спектра. Однако в конкретных модельных расчетах оказалось возможным воздействие на разные параметры (частоты, ширины линий и др.) рассмотреть раздельно.

2.1. Исходные предпосылки

Представим модель жидкости в виде системы n одинаковых молекул, обладающих дипольным моментом μ . Выше показано, что при обычных условиях (вдали от критического состояния) средняя энергия электростатического взаимодействия индивидуальной молекулы жидкости с окружающими ее молекулами значительно превосходит kT . Молекулы взаимно ориентируются, и возникают локальные молекулярные группы (ассоциаты молекул). Удельную энергию ориентационного взаимодействия представим формулой (4), в которой степень взаимной ориентации диполей молекул s и среднее расстояние между взаимодействующими диполями R подлежат определению.

Рассмотрим произвольное нормальное колебание молекулы, обладающее круговой частотой

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}}.$$

Здесь K и M – внутримолекулярные динамический и инерционный коэффициенты, входящие в матрицы для расчета частот после приведения их к диагональному виду [9]. При отсутствии взаимодействия (разреженный газ) все n молекул системы имеют одинаковую частоту ω_0 , которая по отношению к системе может рассматриваться как n -кратно вырожденная. Взаимодействие снимает вырождение, и частота ω_0 расщепляется на n близких значений ω_i ($i = 1, 2, \dots, n$), средняя величина которых $\bar{\omega} = \bar{\omega}$ определяет положение, а распределение – контур полосы. Это схематически показано на рис. 1, где учтена возможность различной ассоциации молекул.

Нахождение частот ω_i может быть осуществлено традиционно [10] путем решения системы n уравнений движения, получаемых из функции Лагранжа, в которую наряду с суммой колебательных энергий индивидуальных молекул включена потенциальная энергия их взаимодействия. Значения квадратов частот появляются в расчете как корни векового уравнения n -й степени. Однако при наличии в жидкости локальных молекулярных групп механизму воздействия локального поля на частоту колебания молекулы может быть дано следующее более простое толкование.

В процессе нормального колебания происходят изменения дипольного момента молекулы по вели-

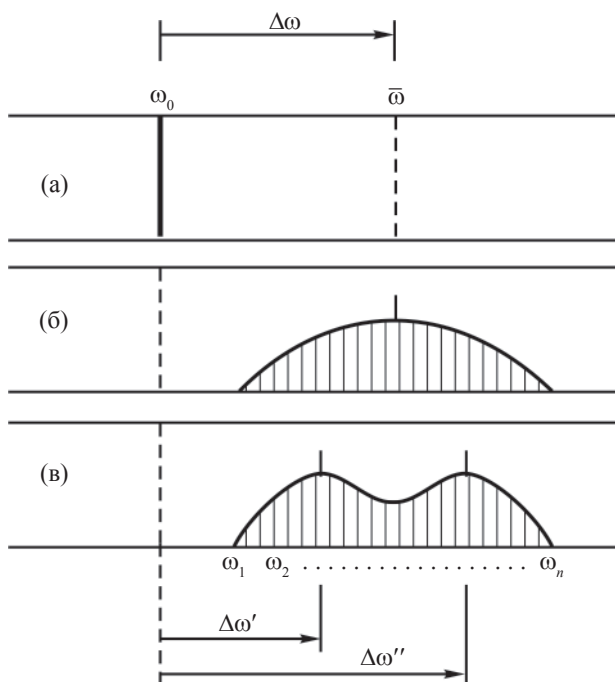


Рис. 1. Схема изменения колебательной полосы при переходе от изолированных молекул (а) к взаимодействующим для одного (б) и двух (в) типов ассоциации.

чине и направлению. В результате появляется обобщенная сила f_i , действующая на нормальную координату i -й молекулы q_i (в дополнение к внутримолекулярной силе),

$$f_i = -\frac{\partial V_i}{\partial q_i},$$

где V_i – потенциальная энергия взаимодействия дипольного момента молекулы с локальным электрическим полем окружения E_i , определяемая формулой (1).

Разлагая f_i в ряд по степеням q_i и ограничиваясь членом первой степени (“упругое” приближение),

приходим к величине $Q_i = \frac{\partial^2 V_i}{\partial q_i^2}$, имеющей смысл

квазиупругого коэффициента локального поля. С учетом (1) это дает (φ_i – мало)

$$Q_i = -E_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} (\mu \cos \varphi_i) = -A V_i, \quad (7)$$

где параметр

$$A = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} \right)_0^2 - \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_0 \quad (8)$$

определяется формой нормального колебания. Отсюда получаем ($Q_i \ll K$) частоту молекулы, возмущенную межмолекулярным полем,

$$\omega_i = \sqrt{\frac{K + Q_i}{M}} \approx \omega_0 - \frac{A}{2M\omega_0} V_i. \quad (9)$$

2.2. Температурно-фазовый сдвиг частот под действием локальных ориентационных сил

Соотношение (9) выражает статистический разброс значений частоты (ω_0) некоторого нормального колебания молекулы в среде в зависимости от энергии ее взаимодействия с окружением и формы колебания. Положение максимума полосы определяется наивероятным значением энергии V_i . Без большой погрешности его можно считать средней величиной. Тогда с учетом соотношения (2) находим

$$\omega = \bar{\omega} = \omega_0 - \frac{A}{2M\omega_0} V_0, \quad (10)$$

где V_0 задается формулой (4). Отсюда сдвиг частоты при переходе от газа к жидкости определяется выражением

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = s \frac{A}{2M\omega_0} \frac{\mu^2}{R^3}. \quad (11)$$

Из формулы (11) следует, что в зависимости от знака параметра A (см. (8)) сдвиг может происходить как в сторону увеличения частоты ($\Delta\omega > 0$, коротковолновое по отношению к газу смещение), так и в сторону ее уменьшения ($\Delta\omega < 0$, длинноволновое смещение). Первый случай относится к тем формам колебания молекул, при которых модуль

дипольного момента меняется мало $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \approx 0 \right)$, но

происходят поворотные движения диполя с изменением его ориентации φ . Обычно это характерно для несимметричных деформационных колебаний атомов в молекуле, сопровождающихся качаниями полярных связей без заметного изменения их длины. Второй случай ($\Delta\omega < 0$) реализуется у полностью симметричных колебаний молекул, когда направление

дипольного момента не меняется $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial q} = 0 \right)$ и

выполняется условие $\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} > 0$.

При анализе экспериментальных данных нельзя, разумеется, не учитывать, что причина смещения линий в спектрах может быть более сложной, чем диполь-дипольное взаимодействие. Например, может оказаться значительным влияние реактивного поля Онзагера [11], возможно воздействие межмолекулярных сил на динамические постоянные молекулы, длину связей и величину дипольных моментов, может сказаться ангармонизм колебаний и др.

Однако тот факт, что наблюдаемые изменения частот, как отмечалось, находятся в прямой зависимости от величины дипольных моментов молекул, а также их согласие по порядку величины и знаку с расчетными данными, говорит в пользу представленных здесь теоретических соображений.

В заключение заметим, что определяемый формулой (11) сдвиг частоты $\Delta\omega$ при переходе от газа к жидкости может оказаться неоднозначным. Так происходит в случае, когда жидкость содержит два (или несколько) четко различимых типов ассоциации молекул. Каждому из них отвечает свое значение степени взаимной ориентации молекул s (например, s' и s''). В результате получаем разные сдвиги ($\Delta\omega'$ и $\Delta\omega''$), т. е. колебательная полоса жидкости расщепляется на две (рис. 1в) (естественно, что интенсивности компонентов отражают долю задействованных в ассоциатах молекул). Возможна и другая причина расщепления полосы, состоящая в резонансном взаимодействии колебаний молекул в ассоциате.

2.3. Вклад локальных ориентационных сил в ширину линий

В основу теоретической оценки величины ориентационного уширения спектральных линий жидкости $b_{ор}$ может быть положено представление о статистическом разбросе частот ω_i , которое определяется формулой (9) [7, 8]. Его среднеквадратическое значение

$$\delta\omega = \sqrt{\omega^2 - \bar{\omega}^2} = \frac{A}{2M\omega_0} \delta V \quad (12)$$

пропорционально флуктуации энергии межмолекулярного взаимодействия δV . Можно ожидать, что распределение молекул по энергиям V_i подчиняется статистическому закону

$$\rho_i = \exp\left(\frac{F - V_i}{kT}\right),$$

где ρ_i – вероятность состояния молекулы с энергией V_i , F – свободная энергия.

Очевидно, что

$$\sum_i \rho_i G_i = 1, \quad \bar{V} = \sum_i V_i \rho_i G_i,$$

где G_i – статистический вес состояния с энергией V_i . Дифференцируя эти выражения по T и проводя преобразования, находим

$$\delta V = \sqrt{V^2 - \bar{V}^2} = T \sqrt{k \frac{\partial \bar{V}}{\partial T}}.$$

Подставляя последнее уравнение в (12) и учитывая, что между уширением спектральной линии

$b_{ор}$ и мерой флуктуации частоты $\delta\omega$ существует пропорциональная зависимость $b_{ор} = g\delta\omega$ (здесь коэффициент g характеризует форму контура линии и близок к единице [12]), получаем

$$b_{ор} = g \frac{AT}{2M\omega_0} \sqrt{k \left| \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right|}.$$

Входящую сюда производную $\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}$, пользуясь формулой (10), можно выразить через экспериментально наблюдаемые величины – сдвиг частоты

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \text{ и ее температурный ход в жидкости } \frac{d\omega}{dT}.$$

Это дает окончательно

$$b_{ор} = gT \sqrt{\frac{k|A|}{M\omega_0} \left| \frac{d\omega}{dT} \right|} = gT \sqrt{\frac{k|\Delta\omega|}{V_0} \left| \frac{d\omega}{dT} \right|}. \quad (13)$$

Поскольку флуктуации энергии возрастают с температурой, имеем прямую пропорциональную зависимость $b_{ор}$ от T . Из формулы (13) видно, что рассмотренный механизм уширения линий затрагивает только те из них, частоты которых подвержены температурно-фазовым изменениям.

3. Обсуждение результатов

Ниже приводится анализ физических механизмов, ведущих к наблюдаемым температурно-фазовым изменениям в частотах и ширинах линий колебательных спектров полярных органических соединений. В основу положена предложенная выше теоретическая модель.

Было показано, что удельная энергия диполь-дипольных ориентационных сил V_0 может быть выражена формулой (4). Входящая в эту формулу степень взаимной ориентации дипольных моментов молекул $s = s(T)$ определяет согласно соотношению (11) сдвиг $\Delta\omega$ частоты ω_0 нормального колебания молекулы при переходе вещества из газообразного состояния в жидкое. Величина сдвига зависит от температуры жидкости: $\Delta\omega = \Delta\omega(T)$. Из соотношения (11) непосредственно вытекает формула

$$s(T) = \frac{2M\omega_0}{A} \frac{R^3}{\mu^2} \Delta\omega(T), \quad (14)$$

которая вместе с формулой (13) и положена в основу анализа.

Входящие в выражение (14) параметр A (8) и инерционный коэффициент M в каждом конкретном случае находятся из расчетов колебаний молекул. Дипольный момент молекулы μ (см. [13]) суммируется по аддитивной схеме из дипольных моментов связей [5]. Известные трудности представляет определе-

ние среднего межмолекулярного расстояния R . Сопоставление экспериментальных данных по фазовому сдвигу частот, принадлежащих мономерным молекулам, с результатами расчета по формуле (5) показало, что наилучшее согласие с опытом дает значение R , определяемое из поправок Ван-дер-Ваальса.

Существо проведенного анализа проиллюстрируем на примере соединений с обособленной полярной связью. К ним относятся простые монозамещенные бензола, нафталина и гетероциклов. Три линии в их спектрах КР в области частот 150–600 см⁻¹ принадлежат колебаниям заместителя относительно ядра молекулы. В модельном описании колебаний, не внося большой погрешности в расчеты, ядро можно рассматривать в виде тела с массой m_1 и известными моментами инерции, а заместитель считать материальной точкой с массой m_2 [14, 15].

Применительно к монозамещенным бензола C_6H_5X расчетная модель молекулы представлена схемой на рис. 2. Там же показано распределение собственных e_k и индуцированных e_i зарядов на атомах по М.В. Волькенштейну [5]. Значения R , найденные указанным выше путем, оказались равными 2,28, 2,37, 2,49, и 2,50 Å для фтор-, хлор-, бром- и йодбензола соответственно.

Самая низкая частота $\nu_0(\gamma)$ отвечает внеплоскостному деформационному колебанию заместителя X . В качестве колебательной координаты удобно взять угол α выхода связи $C-X$ из плоскости кольца. Кинематические соображения и законы сохранения импульса и момента импульса дают

$$z_1 - z_2 = -a\beta - b(\beta + \alpha), \quad m_1 z_1 = -m_2 z_2, \\ m_2 z_2 c = -I_y \beta,$$

где I_y – момент инерции кольца относительно оси y (рис. 2), z_1 и z_2 – смещения центров масс кольца и

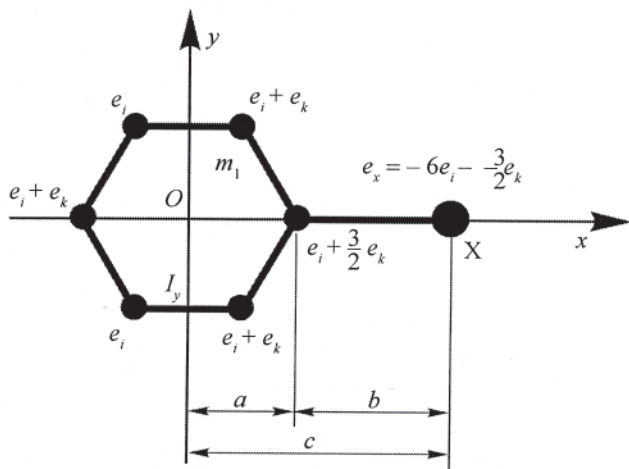


Рис. 2. Модель молекулы простых монозамещенных бензола с указанием распределения зарядов (пояснения в тексте).

заместителя, β – поворот кольца в пространстве в процессе колебания. Параметры a , b и $c = a + b$ ясны из рис. 2. Считая дипольный момент молекулы локализованным по связи $C-X$, после исключения z_1 и z_2 из приведенных соотношений получаем

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial q}\right)_0 = 1 - \frac{\beta}{\alpha} = -\frac{m_1 m_2 c b}{I_y (m_1 + m_2) + m_1 m_2 c^2} \quad (15)$$

и

$$M = \frac{m_1 m_2 I_y b^2}{I_y (m_1 + m_2) + m_1 m_2 c^2}. \quad (16)$$

Кроме того, очевидно, что

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_0 = \frac{\partial^2 \mu}{\partial \alpha^2} = 0. \quad (17)$$

Найденных с помощью выражений (15)–(17) величин достаточно для определения параметра A (8) и использования формулы (14) применительно к рассмотренному внеплоскостному колебанию.

Для плоского деформационного колебания заместителя X относительно ядра молекулы C_6H_5X (частота $\nu_0(\delta)$) применимы те же выражения (15)–(17) с той лишь разницей, что в них вместо момента инерции кольца I_y входит момент I_z (рис. 2).

В случае валентного колебания $C-X$ (частота $\nu_0(\rho)$)

параметр A включает только величину $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_0$. Для

ее нахождения необходимо учесть электрическую нелинейность дипольного момента относительно колебательной координаты. Исходя из приведенного на рис. 2 распределения зарядов в молекуле C_6H_5X , получаем

$$\mu = -6e_i c - \frac{3}{2}e_k c - \frac{3}{2}e_k a. \quad (18)$$

В качестве колебательной координаты q примем изменение расстояния c между центром кольца и заместителем (приведенная масса $m_0 = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$) и будем считать, что индуцированный заряд e_i убывает с расстоянием по квадратичному закону $e_i = B/c^2$ (B – коэффициент пропорциональности). Тогда, имея в виду (18), получаем

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial c^2}\right)_0 = -\frac{12e_i}{c} \quad (19)$$

и

$$M = m_0 c^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} c^2. \quad (20)$$

Выражения (18)–(20) позволяют использовать формулу (14) для численных расчетов валентного колебания $\nu_0(\rho)$.

Рассмотренная схема расчета с небольшими изменениями была применена и в случае других простых монозамещенных кольцевых систем типа $Z-X$, где Z – кольцо (X : $C_{10}H_7$, C_5NH_4 , C_4SH_3 и др.), которое опять-таки аппроксимировалось твердым телом [15], а также для дизамещенных бензола [16] и нафталина [17]. Исходя из связи между степенью взаимной ориентации молекул и характером их ассоциации [3] сделан вывод о структуре ассоциатов в жидкой фазе вблизи точки плавления.

Более подробные результаты получены при исследовании температурной зависимости спектра жидкости. В качестве иллюстрации приводим данные по хлорбензолу (табл. 1 и 2). Для каждой температуры по наблюдающемуся относительно газа сдвигу частоты трех линий (γ , δ и ρ) даны вычисленные по формуле (14) ($\omega = 2\pi\nu$) усредненные значения степени взаимной ориентации молекул s . Полученная зависимость $s(T)$ представлена на рис. 3. Там же приведена теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (6) с использованием значений s_0 и G (табл. 1). Качественное согласие очевидно, а имеющееся небольшое различие в наклоне кривых объясняется, по-видимому, неучетом возможных изменений с температурой среднего межмолекулярного расстояния R , координационно-

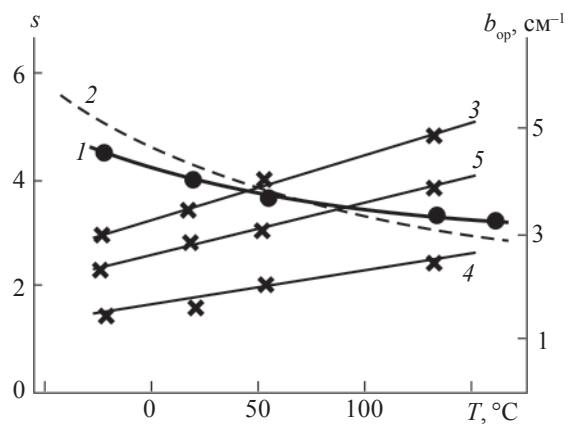


Рис. 3. Зависимости спектра КР жидкого хлорбензола. 1 и 2 – степени взаимной ориентации молекул s , рассчитанные по (14) и (6) соответственно; 3, 4, 5 – ориентационное уширение b_{op} для γ -, δ - и ρ -типов колебаний соответственно. Пояснения см. в тексте.

го числа и распределения электрического заряда в молекуле.

Из данных, относящихся к ширинам линий в спектре КР хлорбензола (табл. 2), легко убедиться, что наблюдаемая ширина достаточно хорошо описывается выражением $b = b_0 + b_{op} + b_{or}$, в котором

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные по фазовым сдвигам частот $\Delta\nu$ в спектре КР хлорбензола

$\nu_0, \text{см}^{-1}$	Тип колебания*	Наблюдаемые сдвиги частот $\Delta\nu = \nu - \nu_0, \text{см}^{-1}$						$M \times 10^{40}$ г см ² (расчет)	A (расчет)	
		Кристалл	Жидкость							
			Температура $T, ^\circ\text{C}$							
			−90	−23	20	52	123			160
174	γ	38	27	23	21	20	19	30,5	0,60	
271	δ	30	32	31	30	29	28	48,4	0,68	
413	ρ	7	11	9	7	6	6	9,1	0,42	
s (расчет)			4,5	4,1	3,7	3,5	3,4	$s_0 = 0,9$	$G = 1420 \text{ K}$	

* γ – внеплоскостное, δ – плоское деформационное, ρ – валентное пульсационное.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные по ширине линий в спектре КР хлорбензола

$\nu_0, \text{см}^{-1}$	Тип колебания*	Уширения $b, b_{\text{бр}}, b_{\text{ор}}, \text{см}^{-1}$	Ширина линий, см^{-1}					$\left \frac{\Delta \nu}{\Delta T} \right $ (эксперимент), $\text{см}^{-1}/\text{K}$
			Кристалл	Жидкость				
				Температура $T, ^\circ\text{C}$				
				−90	−23	20	52	
174	γ	b	4,6	8,6		10,8	13,0	0,05
		$b_{\text{бр}}$		0,9	1,7	2,2	4,1	
		$b_{\text{ор}}$		3,0	3,5	3,9	4,9	
271	δ	b	5,8	8,4		9,4	11,9	0,02
		$b_{\text{бр}}$		0,9	1,7	2,2	4,1	
		$b_{\text{ор}}$		1,5	1,6	2,0	2,5	
413	ρ	b	5,0	6,6		8,3	8,8	0,03
		$b_{\text{ор}}$		2,4	2,8	3,1	3,9	

* См. примечание к табл. 1.

Таблица 3. Сдвиги частот карбонильной группы метилэтилкетона при переходе газ–жидкость

Тип колебания*	Наблюдаемые частоты			$\Delta\nu = \nu - \nu_0, \text{ см}^{-1}$	Отнесение	$(s_0)s$ (расчет)
	Газ, $\nu_0, \text{ см}^{-1}$	Жидкость, $\nu, \text{ см}^{-1}$				
		КР	ИК			
ρ (C = O)	1728	1724	1724	−4	мономеры	0,4
		1714	1719	−11,5 (средн.)	димеры	1,2
δ (ССО)	390	410 (диффузн.)		~ 10	димеры	1,1

* См. примечание к табл. 1.

ориентационное уширение рассчитано по формуле (13), а в качестве “остаточной” ширины b_0 взята наблюдаемая ширина линии в спектре кристалла ($b_0 = b_n^{\text{крист}}$). Метод расчета броуновского уширения $b_{\text{бр}}$ приведен в предыдущем сообщении [3]. При этом в соответствии с теорией ориентационное уширение, обладая флуктуационным происхождением, оказывается пропорциональным абсолютной температуре (рис. 3).

Аналогичного рода результаты были получены и для других исследованных соединений. В случае сложных монозамещенных бензола типа C_6H_5-X' , где X' – полярная группировка атомов (нитробензол [18, 19]; бензонитрил [20, 21]; ацетофенон, бензальдегид, хлористый бензоил [22] и др.) формы колебаний находились из упрощенных расчетов механических моделей молекул, где ядро C_6H_5 опять-таки аппроксимировалось твердым телом. Для кетонов, ацетилгалогенидов, ацетальдегида, ацетамида и др. рассчитывалась четырехмассовая модель

[22, 23] со структурой $O=C\begin{smallmatrix} \diagup X \\ \diagdown X \end{smallmatrix}$. Формы колебаний молекул пиридина, фурана и тиофена были заимствованы из литературы и по ним рассчитаны значения параметра A и массового коэффициента [24, 19], что позволило (на основе экспериментальных данных по спектрам) определить s и тем самым выявить характер ассоциации молекул.

В случае кетонов и нитрилов, когда одиночная в спектре газа колебательная полоса при фазовом переходе газ–жидкость приобретает сложное строение [23], имеет место сложный характер ассоциации, заключающийся обычно в сосуществовании мономеров и димеров. В качестве примера в табл. 3 приведены результаты исследования колебательно-го спектра метилэтилкетона [22, 23]. Наименее смещенную относительно газа валентную частоту ρ (C = O) жидкости (1724 см⁻¹) естественно отнести к колебаниям мономерных молекул, две другие (представленные альтернативно в спектрах КР и ИК) – к ρ (C = O) димеров. Различие в их частотах обусловлено резонансным взаимодействием валентных колебаний двух карбонильных групп в димере. В случае деформационного колебания δ (ССО) резонанс не проявляется и колебательная полоса

жидкости представлена одиночной диффузной полосой ($b_n \approx 20$ см) с неразрешенными компонентами. Характерно, что валентная и деформационная полосы имеют противоположные смещения.

Резюмируя содержание настоящей статьи, подчеркнем наблюдающуюся во всех случаях внутреннюю непротиворечивость расчетных данных и их согласие с экспериментом. Это, по нашему мнению, является надежным обоснованием предложенной теоретической модели локальных межмолекулярных ориентационных взаимодействий, принятой за основу для объяснения закономерностей, наблюдающихся при фазовых переходах в колебательных спектрах систем с микрогетерогенной ассоциативной структурой. Полученные результаты позволили сделать конкретные выводы об их строении, важные для понимания природы жидкого состояния вещества.

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. Сечкарев А.В. Колебательные спектры и строение разупорядоченных систем с микрогетерогенной ассоциативной структурой // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 2. С. 3–11.
4. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования. СПб.: Изд. СПбГУ, 2005. 498 с.
5. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.–Л.: Изд. АН СССР, 1955. 638 с.
6. Френкель Я.И. Собр. избр. трудов. III. Кинетическая теория жидкостей // М.–Л.: Изд. АН СССР, 1959. 460 с.
7. 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.
8. Сечкарев А.В. Влияние температуры и фазового состояния вещества на колебательные спектры органи-

- ческих соединений // Спектроскопия: методы и приложения. М.: Наука, 1969. С. 7–13.
9. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
10. 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.
11. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 283 с.
12. 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.
13. Осипов О.А., Минкин В.И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1965. 264 с.
14. Сечкарев А.В. Метод простых расчетов при анализе низких внутримолекулярных колебаний монозамещенных бензола // Изв. вузов. Физика. 1961. № 3. С. 88–94.
15. Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И. Метод простых расчетов. III. Происхождение линий в спектрах КР монозамещенных нафталина в низкочастотной области // Изв. вузов. Физика. 1966. № 1. С. 111–115.
16. Сечкарев А.В., Тимошенко С.А. Метод простых расчетов. IV. Анализ внутримолекулярных колебаний дизамещенных бензола в низкочастотной области // Изв. вузов. Физика. 1967. № 12. С. 68–74.
17. 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.
18. Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И. Спектры КР нитробензола в разных фазовых состояниях // Спектроскопия: методы и приложения. М.: Наука, 1969. С. 16–19.
19. 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.
20. 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.
21. Сечкарев А.В., Брутан Э.Г., Фадеев Ю.А. Колебательные спектры моно- и динитрилов и конфигурации молекулярных ассоциаций // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Вып. 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. С. 192–206.
22. Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И. Изучение спектров КР карбонилсодержащих соединений // Сборник статей по физике. Вопросы спектроскопии. Кемерово: Кем. книжн. изд-во, 1967. С. 22–40.
23. Сечкарев А.В., Тростенцова Г.Е. Проявление слабых межмолекулярных взаимодействий в колебательных спектрах растворов полярных веществ в неполярных растворителях // Опт. и спектр. 1973. Т. 34. № 4. С. 707–714.
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: Кем. книжн. изд-во, 1967. С. 3–21.