

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛXII. О СТАТИСТИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ ПРОЯВЛЕНИЯ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ И ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ
В КОНТУРЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС
ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Г. И. Баранова, П. И. Зеликман и Н. Г. Бахшиев

Наблюдаемый на опыте контур колебательно-вращательной фундаментальной полосы молекулы HCl в нейтральных растворителях (CCl₄, C₂Cl₄) воспроизведен расчетным путем, основанным на представлениях о неспецифической природе межмолекулярных взаимодействий (ММВ), вызывающих смещение ИК-полос при фазовом переходе газ—раствор, а также на предположении о флуктуационной природе уширения индивидуальных колебательно-вращательных компонент полосы. Показано, что для объяснения полученных результатов наряду со статистическим распределением молекул по степени взаимодействия с окружающей средой (величина потенциала ММВ) необходимо учитывать также распределение молекул по высоте барьеров, препятствующих их вращению в растворе (анизотропия потенциала ММВ). Из сопоставления огибающих распределения интенсивностей в *P*- и *R*-ветвях расчетного контура (раствор) и контура газовой фазы получена функция распределения высот указанных барьеров в зависимости от запаса вращательной энергии молекулы. Показано, что наиболее вероятное значение высоты барьера (270 см⁻¹) для обоих растворов находится в хорошем согласии со средним значением этой величины (270 см⁻¹ для раствора в CCl₄ и 290 см⁻¹ — для раствора в C₂Cl₄), полученным другими независимыми методами.

1. Известно, что при переводе молекул из газообразного состояния в конденсированную фазу (например, в раствор) существенную роль в изменении их спектроскопических характеристик играют наиболее общие (универсальные) виды межмолекулярных взаимодействий (ММВ). К настоящему времени показано, что последовательный учет этих видов ММВ позволяет удовлетворительно количественно объяснить наблюдающиеся при фазовом переходе изменения интенсивностей и частот ИК-полос целого ряда двух- и многоатомных молекул [1-5]. Кроме того, имеются данные, указывающие на возможность существенного влияния универсальных ММВ на ширину и контур спектральных полос. Речь идет, в частности, о статистических флуктуационных процессах, принципиально свойственных жидкому состоянию вещества, значение которых в уширении индивидуальных ИК-полос было количественно показано в работе [6]. Напомним, что, согласно [6], одним из критериев, свидетельствующих о флуктуационной природе уширения спектральных полос, служит наличие определенной корреляции между полушириной полосы и ее смещением относительно положения в спектре газовой фазы.

С другой стороны, в работах ряда авторов (см., например, [7-9]) установлено, что контур ИК-полос многих простых молекул в жидкой фазе определяется в значительной мере характером их вращательного движения. Типичными примерами систем, обладающих такой особенностью, служат растворы галоидоводородов и, в частности, растворы HCl в нейтральных растворителях. В связи с этим в работе [6] было высказано предположение, согласно которому в ИК-спектрах подобных систем

проявляются совместно оба рассмотренных выше фактора: огибающая контура всей колебательно-вращательной полосы определяется вращательным движением молекул в жидкости, а ширина и контур ее отдельных колебательно-вращательных компонент — влиянием межмолекулярных флуктуационных процессов.

Настоящая работа посвящена попытке воспроизведения расчетным путем, основанным на определенных предположениях, наблюдаемого на опыте контура фундаментальной колебательно-вращательной полосы молекулы HCl в нейтральных растворителях, а также получения из этих данных дополнительной информации об особенностях вращательного движения простых молекул в жидкой фазе.

2. Представляется очевидным, что для решения поставленной задачи необходимо в том или ином приближении знать 1) взаимное расположение уровней энергии (а следовательно, и спектральных полос) заторможенных и вращающихся молекул, 2) природу ММВ, вызывающих смещение ИК-спектров при фазовом переходе газ—раствор, и 3) механизм уширения и контур индивидуальных колебательно-вращательных компонент ИК-полосы. Как показано в [10], в системах «HCl—нейтральный растворитель» изменение положения ИК-полосы (основной тон) молекулы в спектре раствора относительно газовой фазы обусловлено преимущественно влиянием ММВ универсального типа, причем смещение частот чисто колебательного перехода вращающихся ($\Delta\nu_{\text{кол.}}^{\text{вр.}}$) и заторможенных ($\Delta\nu_{\text{кол.}}^{\text{зат.}}$) молекул является практически одинаковым. Это позволяет (с хорошей точностью) задать взаимное расположение чисто колебательной и колебательно-вращательной систем уровней в случае раствора, имея в виду, что первая отвечает заторможенным, а вторая — вращающимся молекулам, причем $\nu_{\text{кол.}}^{\text{зат.}} = \nu_{\text{кол.}}^{\text{вр.}}$.

Для получения сведений о ширине и контуре индивидуальных колебательно-вращательных компонент ИК-полосы была проанализирована роль различных факторов, приводящих к уширению спектральных полос в жидкой фазе вещества. Помимо упомянутого выше флуктуационного механизма в уширение, вообще говоря, могут вносить вклады и другие процессы, связанные, с одной стороны, с броуновским движением молекул, а с другой стороны — с дисперсией эффективного поля световой волны в конденсированной среде [11]. Как показало проведенное рассмотрение применительно к растворам HCl в нейтральных растворителях, два последних фактора являются несущественными, т. е. предпочтение следует отдать флуктуационному механизму, в соответствии с которым для указанных систем должна иметь место следующая корреляция между полушириной $\delta\nu_{1/2}$ и смещением $\Delta\nu$ индивидуальных спектральных полос при фазовом переходе газ—раствор [12]:

$$\delta\nu_{1/2} = (0.2 - 1.0) \Delta\nu = p\Delta\nu, \quad (1)$$

где p — параметр флуктуационного уширения, определяемый уровнем флуктуаций первого координационного числа [17]. Следует особо отметить, что прямым указанием на важную роль флуктуационных процессов в уширении ИК-полос молекулы HCl в растворах служит выполнение корреляции (1) для Q -полосы этой молекулы при $p \approx 0.6$ [13]. Укажем также, что, как следует из результатов работы [14], возмущение молекулы HCl полем ММВ, приводящее к расщеплению ее энергетических уровней за счет снятия вырождения, не вносит существенных изменений в контур индивидуальных компонент.

Использование выражения (1) позволяет легко найти полуширину индивидуальных полос, отвечающих отдельным колебательно-вращательным компонентам в спектре раствора, задаваясь из опыта величиной их смещения $\Delta\nu$ относительно соответствующих положений в спектре газовой фазы, которое в рассматриваемых случаях, как уже отмечалось, является одинаковым для всех указанных компонент [10]. При выборе формы контура индивидуальных спектральных компонент были приняты во вни-

мание соображения, изложенные в работе [15], согласно которым при изучении статистических процессов в конденсированных средах для описания формы спектральных полос целесообразно использовать семейство стьюдентовых контуров $T_n(\nu - \nu_0)$

$$T_n(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\left[1 + \beta(n) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta\nu_{1/2}}\right)^2\right]^{(n+1)/2}}, \quad (2)$$

$$\beta(n) = 4(2^{2/(n+1)} - 1), \quad (3)$$

где $\delta\nu_{1/2}$ — полуширина полосы, ν_0 — частота ее максимума, а $n=1, 2, 3, \dots$. Примечательной особенностью распределения (2) является то, что при $n=1$ эта формула описывает лорентцовский контур (T_1), а при достаточно больших n оно по форме становится близким к гауссовому

$$G(\nu - \nu_0) = \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2}\right], \quad (4)$$

где σ — дисперсия нормального распределения.

3. В качестве объектов исследования были выбраны растворы HCl в CCl_4 и C_2Cl_4 . Растворы приготавливались методом барботирования HCl через соответствующий растворитель в специальном сосуде. Чистота растворителей контролировалась спектрофотометрически. Концентрация HCl в растворе определялась методом обратного титрования. Диапазон исследуемых концентраций составлял $0.02 \div 0.05$ моль/л, точность определения — 0.005 моль/л. Спектры регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра UR-10 с призмой LiF. Спектральная ширина щели (S) составляла около 3 см^{-1} , временные искажения — $(0.3 \div 0.4) S$. Точность определения положения максимумов полос была не хуже $1 \div 3 \text{ см}^{-1}$, точность определения процента пропускания — 0.5% . Диапазон толщин слоя изменялся от 2 до 20 мм, что позволяет измерить спектр на крыльях полос в условиях, близких к оптимальным. Спектры исследованных растворов в области основного тона приведены на рис. 1.

Расчетная часть работы, заключающаяся в разделении полученных спектров на индивидуальные колебательно-вращательные составляющие, была выполнена с помощью электронной вычислительной машины при использовании специальной программы. При этом предполагалось в соответствии с вышеизложенным, что каждая такая компонента в спектре раствора смещена по отношению к ее положению в спектре газовой фазы и уширена одинаковым образом, для нее выполняется соотношение (1) и все они имеют одинаковую форму контура. Математически содержание программы сводилось к решению системы уравнений

$$\sum_{m=1}^{25} T_{lm} A_m = D_l, \quad l=0, 1, 2 \dots 25, \quad (5)$$

где D_l — оптическая плотность на частоте ν_{0l} , A_m — интенсивность в максимуме отдельных компонент с частотой ν_{0l} .

Для решения задачи, сводящейся, очевидно, к нахождению значений A_m , задавались положения индивидуальных полос, форма контура этих полос, а также величина флуктуационного уширения [см. условие (1)]. При этом программа позволяла в определенных пределах варьировать форму контура (T_n, G) и величину параметра флуктуационного уширения индивидуального контура (p).

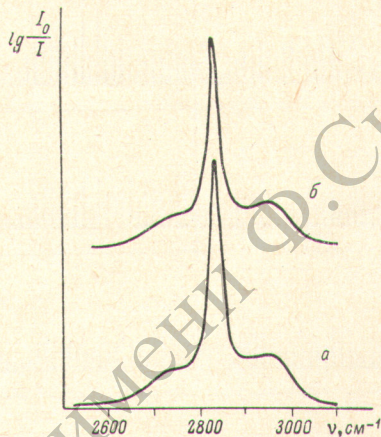


Рис. 1. Спектры поглощения растворов HCl в CCl_4 (а) и в C_2Cl_4 (б).

Результаты расчета представлены на рис. 2 и 3 в виде схем, изображающих зависимость интенсивности в максимуме отдельных индивидуальных компонент от вращательных квантовых чисел в P - и R -ветвях ИК-спектров исследованных растворов при варьировании параметра флуктуационного уширения в пределах от 0.4 до 0.8 и использовании форм контура T_1 , T_2 , T_3 , T_6 , G . Из рассмотрения полученных схем следует, что физически наиболее разумное распределение интенсивностей по всему спектру, состоящему из отдельных вращательных компонент P - и

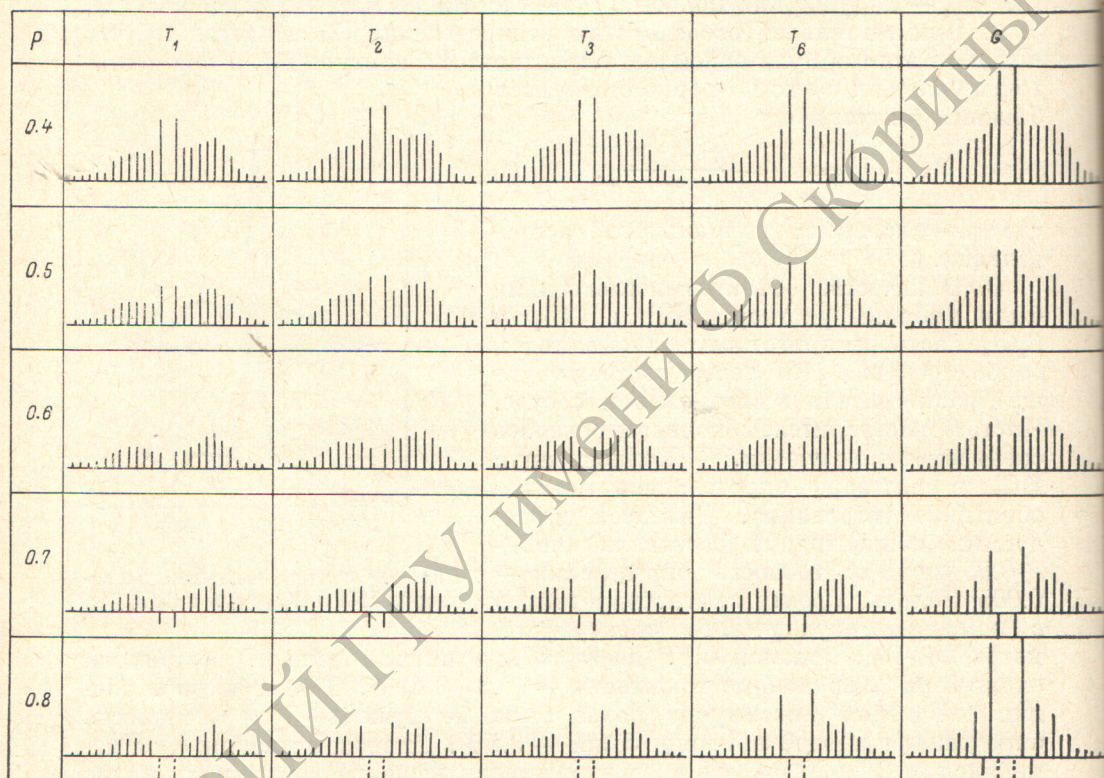


Рис. 2. Вычисленное распределение интенсивности в максимумах колебательно-вращательных компонент P - и R -ветвей ИК спектра раствора HCl в CCl_4 при различных формах индивидуального контура и различных значениях параметра ρ .

Примечание к рис. 2 и 3. Не указано A_m для Q -полосы, т. к. ее значение велико по сравнению с остальными и не уменьшается в рамках чертежа.

R -ветвей, а также Q -ветви, соответствует для систем $\text{HCl}-\text{CCl}_4$ и $\text{HCl}-\text{C}_2\text{Cl}_4$ выбору студентовой формы контура T_1 (лорентцова форма) и значению флуктуационного параметра уширения, составляющему для первой системы 0.63, а для второй — 0.6. Как уже отмечалось, последние значения хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами [13] путем независимых измерений, и укладываются в пределы, указанные соотношением (1). Таким образом, колебательно-вращательный спектр поглощения молекулы HCl в растворе можно, как легко видеть, представить как сумму Q -полосы с полушириной, подчиняющейся условию (1) и имеющей контур лорентцовой формы, и индивидуальных уширенных вращательных компонент, характеризуемых той же формой и полушириной, причем огибающая распределения интенсивностей в P - и R -ветвях спектра раствора подобна огибающей соответствующего распределения в спектрах газовой фазы при больших J , но отличается от нее при малых J . Последнее иллюстрируется рис. 4, на котором показаны

для сравнения вычисленные огибающие P - и R -ветвей в спектре раствора HCl в CCl_4 и огибающая полосы в спектре газа.

4. Возникает вопрос, чем обусловлено то обстоятельство, что наиболее приемлемое из физических соображений расчетное распределение интенсивности в P - и R -ветвях спектра HCl в жидких растворителях отличается от распределения в спектре HCl в газовой фазе. Естественно предположить, что это связано с изменением числа частиц, участвующих в данном колебательно-вращательном переходе в случае раствора, а последнее,

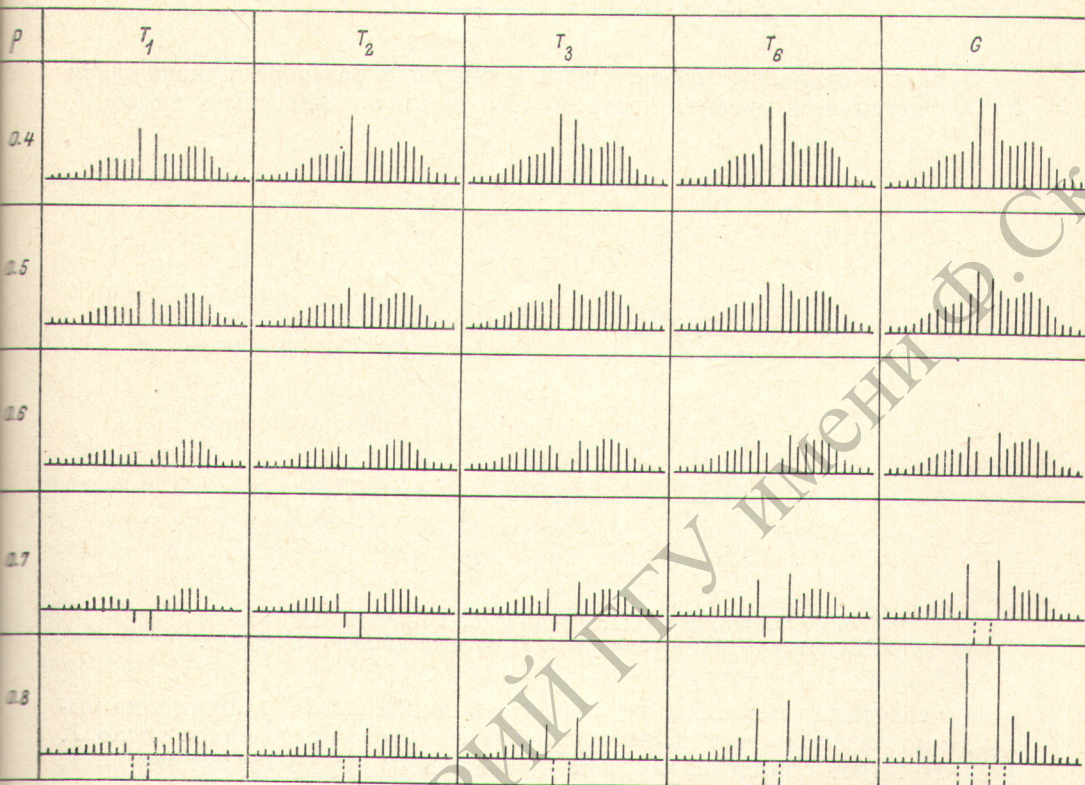


Рис. 3. Вычисленное распределение интенсивности в максимумах колебательно-вращательных компонент P - и R -ветвей ИК спектра раствора HCl в C_2Cl_4 при различных формах индивидуального контура и различных значениях параметра p .

по-видимому, может быть следствием статистического распределения барьеров, препятствующих вращению молекул в жидкой среде, по высоте. Отметим, что в настоящее время рассматривают только одно (среднее) значение этой величины. Однако представление о статистическом распределении барьеров по ансамблю молекул как о принципиальном свойстве жидких систем является достаточно очевидным. Из этого в свою очередь вытекает, что путем сравнения контура колебательно-вращательных полос в жидкой и газовой фазах может быть получена информация не только о средней величине потенциального барьера, но и о его распределении по ансамблю. Таким образом, наряду со статистическим распределением молекул растворенного вещества по степени взаимодействия с окружающей средой (растворителем) необходимо учитывать также распределение указанных молекул по высоте барьера, препятствующего их вращению, причем эти распределения в первом приближении можно считать независимыми друг от друга. Действительно, флуктуационное распределение первого вида определяется, как уже отмечалось выше, флуктуацией величины полного потенциала ММВ относительно его среднего значения,

тогда как распределение второго вида может быть обусловлено, согласно [14], анизотропией этого потенциала.

При рассмотрении колебательно-вращательных переходов двухатомных молекул в растворе (основной тон) примем, что заселенность их энергетических уровней остается в этих условиях такой же, как и в газовой фазе.

$$\frac{N_J}{N} = \frac{(2J+1)e^{-\frac{hB}{kT}J(J+1)}}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{hB}{kT}J(J+1)}} \approx \frac{hB}{kT} (2J+1) e^{-\frac{hB}{kT}J(J+1)}. \quad (6)$$

Однако в отличие от газовой фазы молекула в растворе, находящаяся на вращательном уровне, которому соответствует квантовое число J ,

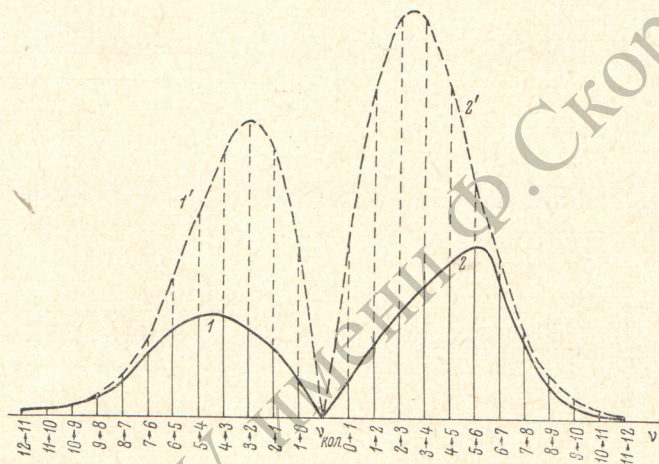


Рис. 4. Огибающие P ($1, 1'$)- и R ($2, 2'$)-ветвей ИК спектра HCl в газе ($1, 2'$) и растворе ($1, 2$), совмещенные по оси частот.

может совершать переходы как с $\Delta J = \pm 1$, так и с $\Delta J = 0$. Мысленно выделим подансамбль частиц, которым соответствует определенное число J . В соответствии с вышеизложенным по сравнению друг с другом эти молекулы будут находиться в неодинаковых условиях: препятствующий вращению потенциальный барьер, обусловленный ММВ, будет меняться внутри этого подансамбля от молекулы к молекуле. Очевидно, среди этих молекул будут молекулы, полностью неспособные к вращению вследствие слишком высокого потенциального барьера, и молекулы, сохраняющие способность к свободному вращению, так как они находятся в более «мягком» окружении. В самом грубом приближении можно предположить, что первые могут совершать чистоколебательные переходы с $\Delta J = 0$, тогда как остальные таких переходов не совершают, т. е. ведут себя подобно молекулам газа. Относительные количества этих молекул для данного значения J могли бы служить определенной мерой высоты потенциальных барьеров, препятствующих вращению. Очевидно, что потенциальный барьер U полностью тормозит вращение молекулы, характеризующейся вращательным квантовым числом J в том случае, если

$$U \geq E_{rot} = BJ(J+1).$$

Попытаемся получить сведения о распределении потенциальных барьеров, препятствующих вращению, путем сравнения интенсивностей компонент колебательно-вращательного спектра HCl в растворе с интенсивностями линий колебательно-вращательного спектра газообразного хлористого водорода. Пусть $A_J^{\text{газ}}$ и $A_J^{\text{р-р}}$ — интегральные интенсивности индивидуальных компонент спектра HCl в газовой фазе и в растворе

соответственно. Нормируя интенсивности в спектрах так, чтобы для достаточно больших J $A_J^{P(гас)} = A_J^{P-p}$, получаем

$$\frac{A_J^{P(p-p)} + A_J^{R(p-p)}}{A_J^{P(гас)} + A_J^{R(гас)}} = \left(\frac{N_J^{pp}}{N} \right)_{p-p} = n, \quad (7)$$

где $n \leq 1$. Это выражение определяет долю молекул, для которых потенциальный барьер U меньше E_{rot} (рис. 4). Полученная из эксперименталь-

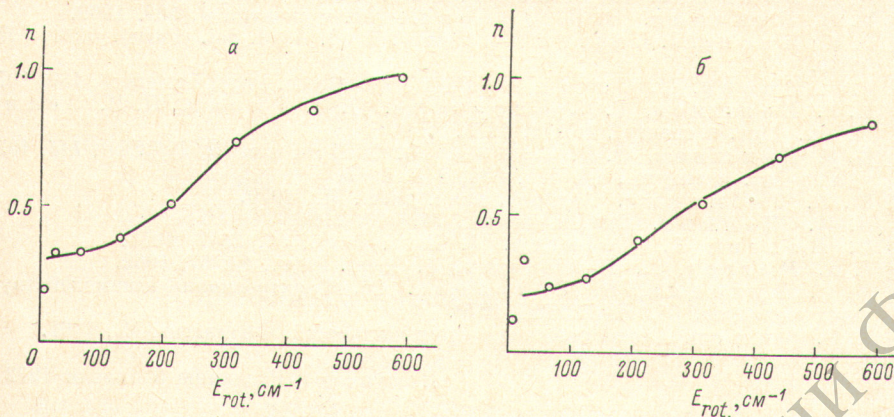


Рис. 5. Зависимость доли вращающихся молекул HCl в растворах от запаса вращательной энергии. Растворитель: а — CCl_4 , б — C_2Cl_4 .

ных данных зависимость n от запаса E_{rot} (или U) представлена для исследованных систем на рис. 5. Дифференцируя n по значению энергии, получаем, очевидно, функцию распределения потенциального барьера $f(U)$. Смысл этой функции состоит в том, что доля молекул, потенциальные барьеры для которых лежат в интервале от U до $U+dU$, есть $f(U) dU$. Положение максимума такого распределения соответствует наиболее вероятному значению величины этого барьера. Графики зависимости $f(U)$

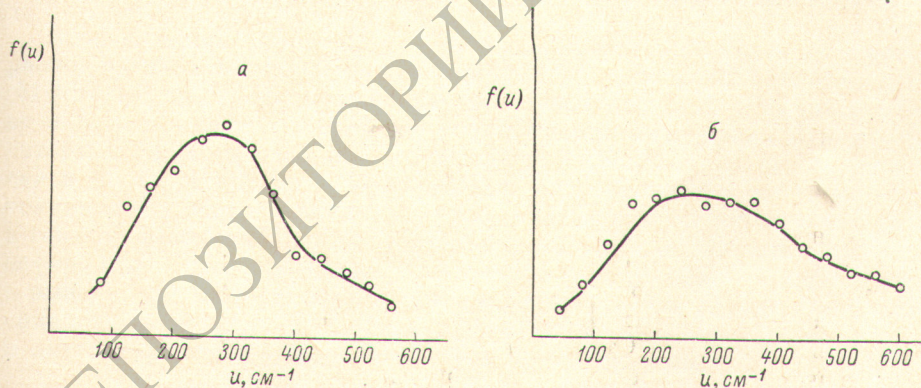


Рис. 6. Функция распределения высот потенциальных барьеров, препятствующих вращению молекул HCl в растворах. Растворитель: а — CCl_4 , б — C_2Cl_4 .

от U для систем $\text{HCl}-\text{CCl}_4$ и $\text{HCl}-\text{C}_2\text{Cl}_4$ представлены на рис. 6. Определенное из графиков наиболее вероятное значение величины потенциального барьера для указанных систем составляет величину порядка 270 см^{-1} . Сопоставление этих значений с результатами независимого определения средних высот указанных барьеров, выполненного в [16] (270 и 290 см^{-1} соответственно для $\text{HCl}-\text{CCl}_4$, $\text{HCl}-\text{C}_2\text{Cl}_4$), позволяет судить о надежности предложенного в настоящей работе метода исследования вращательного движения простых молекул в растворах по ИК-спектрам.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [2] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 24, 910, 1968.
- [3] О. П. Гирин, С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 25, 207, 1968.
- [4] С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 26, 369, 1969.
- [5] О. И. Архангельская, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 778, 1969.
- [6] Н. Г. Бахшиев, Ю. Е. Забиякин. Опт. и спектр., 27, 607, 1969.
- [7] М. О. Буланин, Н. Д. Орлова. Опт. и спектр., 4, 569, 1969.
- [8] P. V. Huong, J. Lascombe. Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), B260, 6572, 1965.
- [9] P. V. Huong, M. Couzi, M. Perrot. Chem. Phys. Letters, 7, 489, 1970.
- [10] Н. Г. Бахшиев, Г. И. Баранова, О. П. Гирин, П. И. Зеликман. Опт. и спектр., 35, 71, 1973.
- [11] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. ДАН СССР, 145, 1025, 1962; Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963.
- [12] Ю. Е. Забиякин. Автореф. канд. дисс., Л., 1970.
- [13] Д. Н. Щепкин. Опт. и спектр., 19, 709, 1965.
- [14] D. Robert, L. Golatry. J. Chem. Phys., 55, 2347, 1971.
- [15] J. R. Morrey, L. G. Morgan. J. Chem. Phys., 51, 67, 1969.
- [16] М. О. Буланин, Н. Д. Орлова. Сб. «Спектроскопия взаимодействующих молекул», 55, Изд. ЛГУ, 1970.
- [17] И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. Физматгиз, М., 1961.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1972 г.
