

ИЗУЧЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ПАРАХ ПО КОНТУРАМ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ

Г. А. Залеская и В. А. Ласточкина

Для изучения особенностей молекулярного вращения многоатомных молекул в парах рассчитаны дипольные функции корреляции по контурам диффузных инфракрасных полос поглощения паров. Проведено сопоставление экспериментальных дипольных функций корреляции паров и растворов с теоретическими. Показано, что хаотические переориентации являются неподходящей моделью для описания движения молекул паров.

Полосы поглощения свободных молекул типа асимметричных волчков более тяжелых, чем молекула бензола, имеют во многих случаях простую куполообразную форму или очень слабо выраженные вращательные особенности. Такие полосы наблюдались нами для валентных колебаний С=О-группы бензофенона, циклогексанона и флуоренона, СН-группы антрацена, бензантрона и NH-группы фталимида, карбазола. На рис. 1 для примера приведены полосы поглощения С=О валентного колебания паров бензофенона и его раствора в ССl₄ при одной и той же температуре 453° К.

В настоящее время основным фактором, определяющим форму контуров колебательных полос поглощения паров и газов, считают вращение, сопутствующее колебаниям свободных молекул [1-3]. Однако возникновение куполообразных контуров полос поглощения сложных молекул в газовой фазе при давлении в несколько миллиметров ртутного столба до сих пор не имеет строгого теоретического истолкования, хотя общие представления о том, что превращение квантованного вращения при внешних возмущениях в хаотические переориентации может привести к образованию простого контура, были сформулированы в [4]. Некоторые стороны этого вопроса обсуждались в работах последних лет [5, 6].

В работе [6] показано, что в системах с большим числом степеней свободы, в которых в результате переходов между тесно расположенными вращательными уровнями могут образовываться сплошные полосы, при изучении молекулярного движения по контурам полос удобнее анализировать временные изменения системы, а не квантовые состояния. В этом случае распределение интенсивности в контуре можно представить, как Фурье-разложение дипольной функции корреляции (ДФК).

В инфракрасном спектре поглощения нормированная ДФК имеет вид [6]

$$C(t) = \langle u(0) \cdot u(t) \rangle = \int I(\nu) e^{i\Delta\nu t} d\nu, \quad (1)$$

где ν — колебательно-вращательные частоты данной полосы поглощения, $\hat{I}(\nu) = I(\nu) / \int I(\nu) d\nu$, $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, ν_0 — частота колебательного перехода, $u(t)$ — единичный вектор вдоль направления дипольного момента перехода.

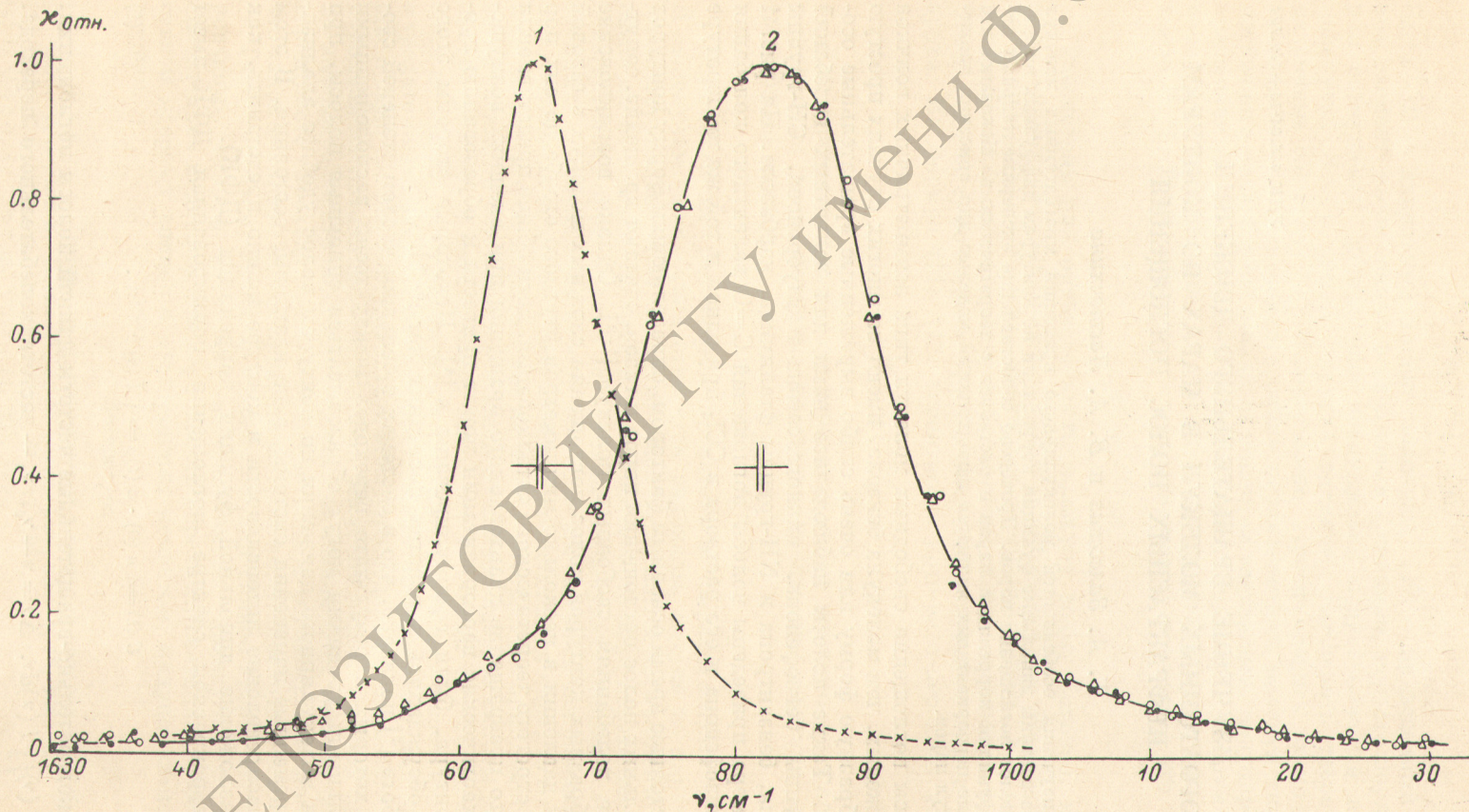


Рис. 1. Полосы поглощения C=O валентного колебания бензофенона при $T=453^\circ \text{K}$.

1 — раствор в CCl_4 , 2 — пары.

Временная зависимость ДФК, рассчитанной по контуру полосы, на который вращательное движение оказывает существенное влияние, позволяет получать некоторые сведения о механизме вращательной релаксации. Если процесс молекулярной переориентации ансамбля молекул моделируется случайными поворотами на малые углы, то, согласно статистической механике, ДФК экспоненциально убывает со временем. В то же время при вращении с определенным угловым моментом на большие углы временная зависимость ДФК имеет вид затухающей осцилляции с более быстрым падением в начальный отрезок времени.

В настоящей работе с целью изучения динамики молекулярного вращения сделана попытка рассчитать ДФК по контурам инфракрасных полос поглощения паров, не имеющих выраженных вращательных особенностей.

Для записи спектров паров использовались обогреваемые вакуумные кюветы длиной 50 мм с окнами из NaCl и кварца и кювета с окнами из NaCl, позволяющая исследовать растворы при температурах, значительно превышающих точку кипения растворителя.

Спектры снимались на спектрометре Перкин—Эльмер модель 325 при спектральных ширинах щели, не превышающих 0.5 см^{-1} , что позволило записывать истинный контур полосы. Выбранные полосы не перекрывались с другими, поэтому можно было проводить измерения в интервале частот, равном $8 \div 10$ полуширин полос. В тех случаях, когда контур полосы поглощения паров имел сложную форму из-за слабо выраженных следов вращательных ветвей, измерялась область спектра, на концах которой поглощение составляло около 1% от значения в максимуме полосы. В качестве базисной линии бралась нулевая линия в масштабе оптической плотности. Контур полосы представлялись в цифровой форме ($200 \div 150$ точек), расчет функции корреляции производился на ЭВМ.

Временной интервал, доступный изучению методом расчета ДФК, ограничен временем $1/\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ — спектральная ширина щели. В нашем случае расчет ДФК можно было проводить для времен, меньших и равных $6 \cdot 10^{-11}$ сек., однако конкретные расчеты выполнены в меньшем временном интервале, в котором ДФК все еще отлична от нуля. В исследованном временном интервале не наблюдалось осцилляций ДФК, которые могут возникнуть из-за сужения области интегрирования или сдвига базисной линии [7]. Максимальная погрешность определения ДФК в интервале времен $0 \div 3 \cdot 10^{-12}$ сек. не превышала 2%.

Анализ временных зависимостей ДФК был произведен для ряда инфракрасных полос поглощения паров молекул, отличающихся по симметрии и степени сложности. По формуле (1) были рассчитаны ДФК для полосы поглощения деформационных колебаний СН нафталина и для полос поглощения валентных колебаний группы C=O циклогексанона, флуоренона, бензофенона, а также валентных колебаний группы NH фталимида и карбазола.

Молекула нафталина имеет довольно высокую симметрию D_{2h} , а следовательно, активные инфракрасные колебания с вектором дипольного момента перехода, параллельным одной из осей инерции, и точно измеренные вращательные постоянные. Поэтому полоса поглощения паров нафталина 782 см^{-1} (тип C) с хорошо выраженными вращательными ветвями была взята для расчета экспериментальной ДФК тяжелых асимметричных волчков и для сопоставления ее с теоретической. На рис. 2 приведены ДФК полосы $\nu_{\max} = 782 \text{ см}^{-1}$ для двух температур и теоретическая ДФК свободно вращающихся молекул, которая для полосы поглощения типа C асимметричного волчка в небольшом интервале времен может быть представлена в виде [8]

$$C(t) = e^{-\frac{1}{2} kT \left(\frac{1}{J_B} + \frac{1}{J_A} \right) t^2}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, J_A и J_B — моменты инерции относительно осей A и B. Во временном интервале

$0 \div 1 \cdot 10^{-12}$ сек., т. е. в интервале времен, в котором справедлива формула (2), ДФК молекул паров убывают так же, как ДФК свободно вращающихся молекул. Для больших времен вплоть до $3 \cdot 10^{-12}$ сек. временные изменения экспериментальной ДФК также имеют вид, характерный для вращения маловозмущенного по сравнению со свободным. Таким образом, температура и момент инерции должны определять форму контура полосы поглощения нафталина. Это подтверждается проведенным расчетом второго момента полосы, который характеризует среднюю кинети-

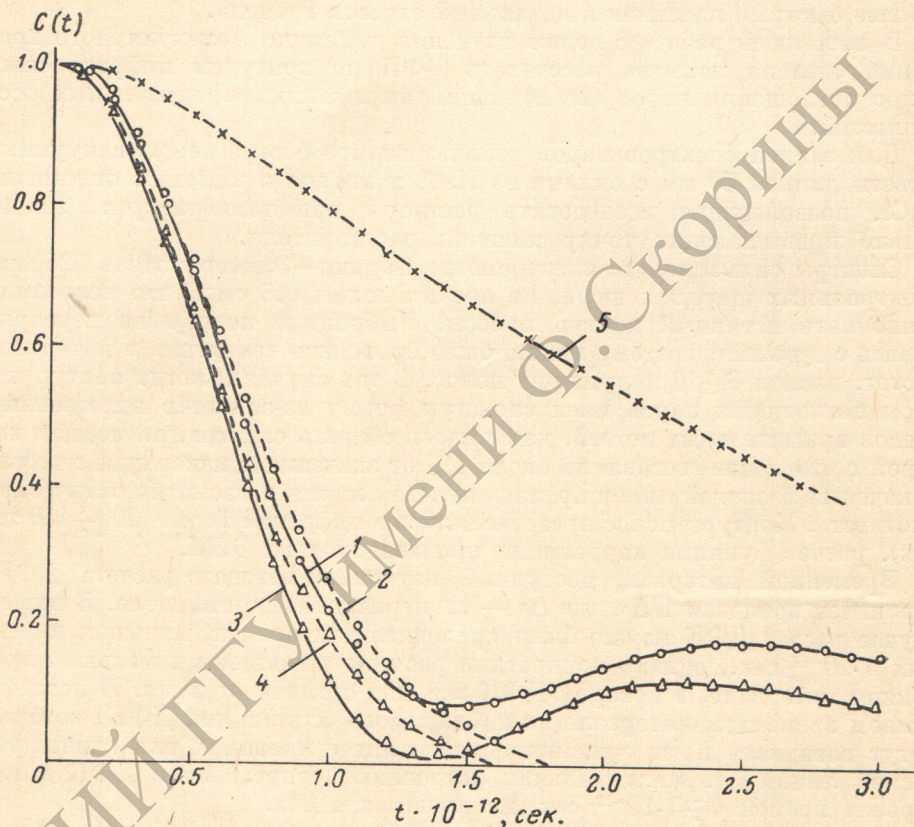


Рис. 2. ДФК полосы поглощения деформационных колебаний СН-нафталина ($\nu_{\max} = 782 \text{ см}^{-1}$).

1 и 2 — экспериментальная и теоретическая ДФК полосы поглощения паров при $T = 373^\circ \text{ К}$;
3 и 4 — экспериментальная и теоретическая ДФК полосы поглощения паров при $T = 473^\circ \text{ К}$;
5 — ДФК полосы поглощения раствора нафталина в циклогексане при $T = 373^\circ \text{ К}$.

ческую энергию молекулы, т. е. определяет роль вращения в ширине контура и связан с контуром следующим соотношением [6]:

$$M_2 = \frac{\int (\nu - \nu_0)^2 I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \quad (3)$$

Для полосы 782 см^{-1} нафталина экспериментальные значения второго момента при температурах 373 и 473° К равны 83.5 и 97.9 см^{-2} соответственно и хорошо совпадают с теоретическими значениями, имеющими величину 76.4 и 96.8 см^{-2} .¹ Приведенные данные показывают, что ширина исследованного колебательно-вращательного контура в парообразном состоянии определяется свободным вращением.

¹ В классическом приближении для полосы типа C свободно вращающихся асимметричных волчков второй момент может быть вычислен по формуле: $M_2 = (2kT/hc) [(A+B) + (A+B)^2]$, где A и B — вращательные постоянные.

ДФК, рассчитанные по контуру полос поглощения группы $C=O$ циклогексанона, бензофенона и флуоренона со следами вращательных ветвей, а также группы CO бензофенона и группы NH фталимида и карбазола, имеющих простой куполообразный контур, приведены на рис. 3. Во всех случаях временная зависимость ДФК в основных чертах подобна полученной для колебательно-вращательной полосы нафталина и значительно отличается от присущей хаотическим переориентациям. Особенностью рассматриваемых кривых является наличие минимумов при

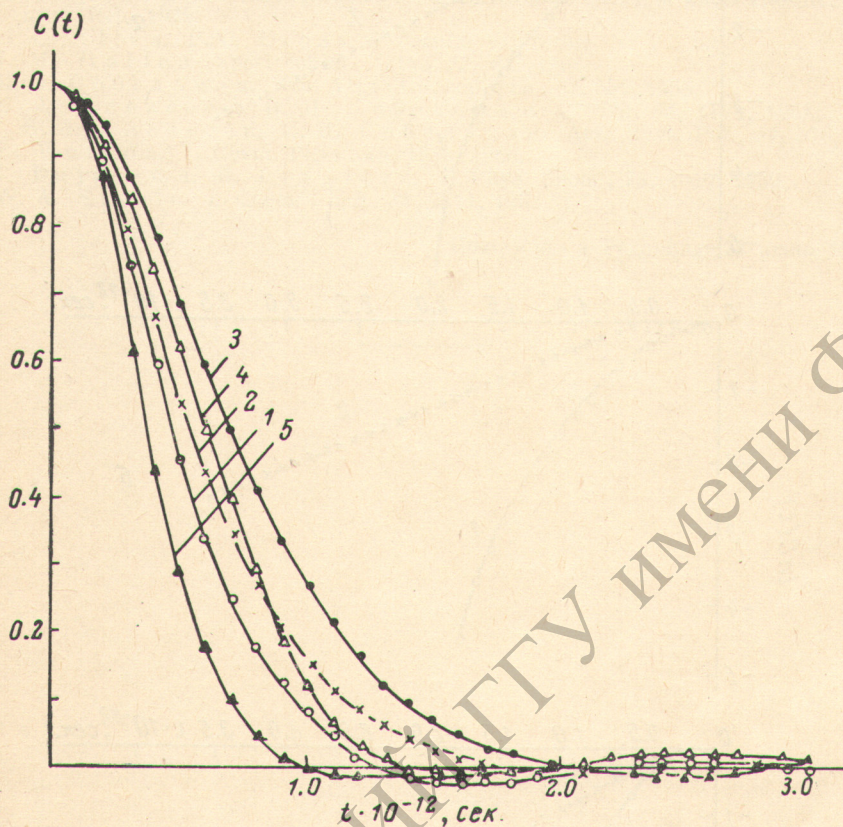


Рис. 3. ДФК полос поглощения, имеющих простой куполообразный контур.

1 — полосы поглощения валентного колебания $C=O$ паров циклогексанона ($T=373^{\circ}K$), 2 — полосы поглощения валентного колебания $C=O$ паров бензофенона ($T=453^{\circ}K$), 3 — полосы поглощения валентного колебания $C=O$ паров флуоренона ($T=453^{\circ}K$), 4 — полосы поглощения валентного колебания NH паров фталимида ($T=473^{\circ}K$), 5 — полосы поглощения валентного колебания NH паров карбазола ($T=543^{\circ}K$).

отрицательных значениях $C(t)$. Это означает, что за время между соударениями молекулы с наиболее вероятными термическими J успевают поворачиваться в направлении, противоположное тому, которое они имели при $t=0$. Такие переориентации на большие углы невозможны для молекул жидкостей и растворов, для которых корреляция с первоначальным направлением остается положительной все время.

Сопоставление ДФК растворов и паров при одной и той же температуре также показывает, что характер движения молекул в растворе значительно отличается от движения в парообразном состоянии даже в том случае, когда полосы поглощения паров не имеют никаких вращательных особенностей. Из графиков $\ln C(t)$ от t растворов, приведенных на рис. 4, видно, что ДФК полос поглощения растворов имеют экспоненциальную временную зависимость для времен, больших чем $0.35 \cdot 10^{-12}$ сек. у бензофенона, $0.5 \cdot 10^{-12}$ сек. у флуоренона, $0.4 \cdot 10^{-12}$ сек. у фталимида. Движение молекул свободно только в течение этого времени, а затем подчи-

няется закономерностям вращательной диффузии. В то же время для паров в интервале времен до $3 \cdot 10^{-12}$ сек., который приблизительно в два раза

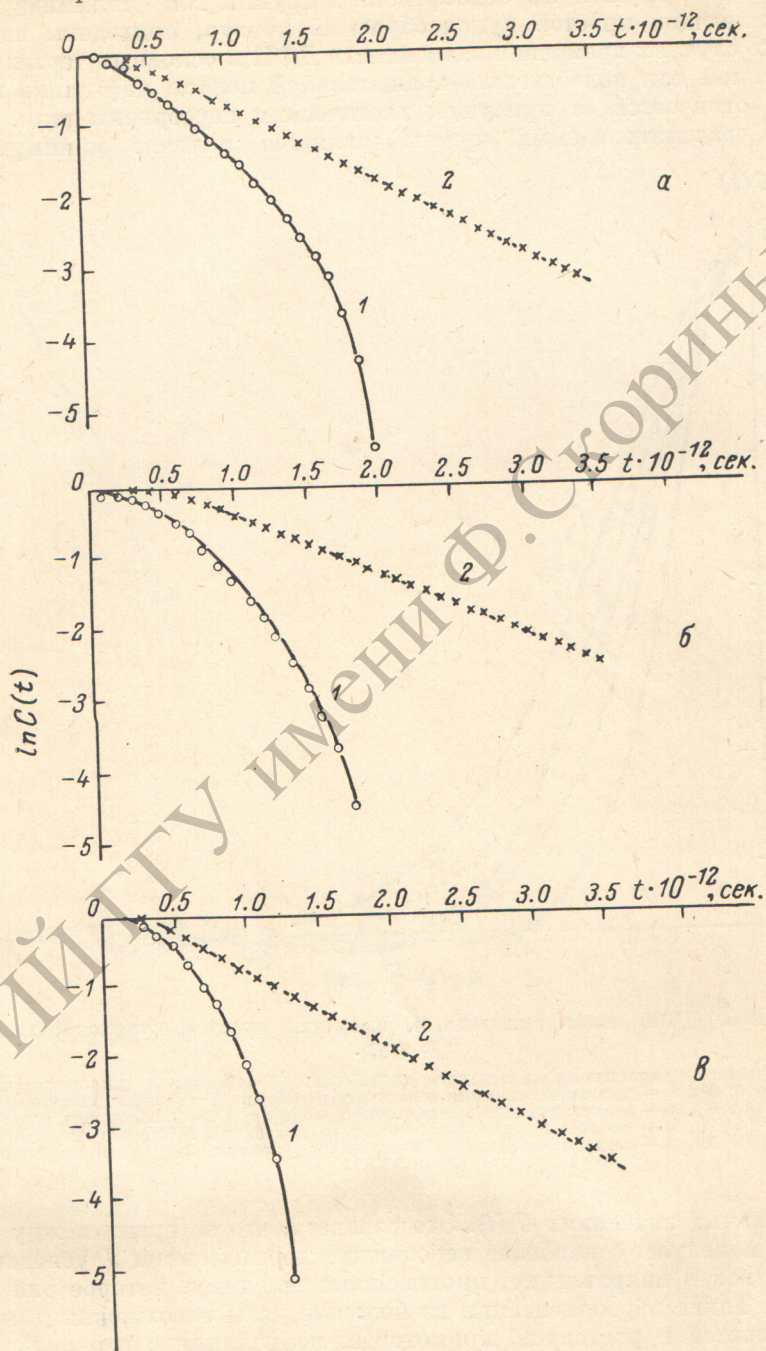


Рис. 4. Зависимость логарифма ДФК от времени для полос поглощения паров (1) и растворов (2).

a — полосы поглощения валентного колебания С=О бензофенона при $T=453^\circ \text{K}$, *б* — полосы поглощения валентного колебания С=О флуоренона при $T=453^\circ \text{K}$, *в* — полосы поглощения валентного колебания NH фталимида при $T=473^\circ \text{K}$.

превышает средний период вращения рассматриваемых молекул, молекулярное вращение свободно.

Приведенные данные показывают, что хаотические переориентации являются неподходящей моделью для описания движения молекул паров

По-видимому, определяющим фактором в образовании их контуров является свободное вращение.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Н. А. Борисевича за интерес к работе и ценные замечания при обсуждении результатов.

Литература

- [1] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, 1949.
- [2] H. C. Allen, P. C. Cross. *Molecular Vib-rotors*. N. Y., 1963.
- [3] J. M. Hollas. *Spectrochim. Acta.*, 22, 81, 1966.
- [4] И. И. Собельман. Изв. АН СССР, сер. физ., 57, 554, 1953.
- [5] В. А. Алексеев, И. И. Собельман. *ЖЭТФ*, 55, 1874, 1968;
В. А. Алексеев, И. И. Собельман. *Acta Phys. Pol.*, 34, 579, 1968.
- [6] R. Gordon. *J. Chem. Phys.*, 45, 1649, 1966.
- [7] I. Fujiyama, B. Crawford. *J. Phys. Chem.*, 73, 4040, 1969.
- [8] W. A. Steele. *J. Chem. Phys.*, 38, 2411, 1963.

Поступило в Редакцию 22 июня 1973 г.