

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ НА ПОРОГ ГЕНЕРАЦИИ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ ВКР

Н. И. Резаев и М. Б. Табиби

Исследованы порог генерации и интенсивность линий ВКР пиридина в растворах с водой и муравьиной кислотой. Установлено, что образование комплексов в растворах за счет межмолекулярной водородной связи существенно влияет на порог генерации линий ВКР пиридина. Концентрационная зависимость порога генерации линий ВКР с частотами $\nu_{14} = 998 \div 1007 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$, в которые вносит вклад излучение молекул, находящихся в комплексах, имеет характерный минимум. У концентрационного изменения интенсивности этих линий ВКР наблюдается максимум.

Известно, что межмолекулярное взаимодействие влияет на спектры спонтанного комбинационного рассеяния (СКР). В некоторых работах [1-4] отмечалось, что оно оказывает влияние и на спектры вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Однако исследований в этом направлении проведено недостаточно и многое остается невыясненным.

В настоящей работе исследованы спектры ВКР растворов, где осуществляется сильное межмолекулярное взаимодействие с образованием комплексов. В качестве основного объекта исследования выбран пиридин, который растворялся в воде и в муравьиной кислоте. Ранее было установлено [5-12], что в спектрах СКР этих растворов наблюдаются характерные изменения за счет образования межмолекулярных водородных связей.

Для сравнения был исследован также спектр ВКР пиридина в нейтральном растворителе CCl_4 . Как показали предыдущие исследования [11], спектр СКР пиридина не изменяется в растворе с CCl_4 .

Спектры ВКР возбуждались оптическим квантовым генератором на рубине с модулированной добротностью, для чего использовался просветляющийся фильтр из раствора криптоцианина в этиловом спирте. Исследуемый раствор пиридина в кювете длиной 30 см помещался вне резонатора лазера. Для возбуждения спектров ВКР пучок лазерного излучения фокусировался с помощью линзы с фокусным расстоянием $f=18 \text{ см}$ внутрь кюветы с раствором. Спектры ВКР фотографировались на пластинки ИДФРА-840 с помощью спектрографа ИСП-51 с камерой $F=800 \text{ мм}$. В работе исследовалась стоксовская область ВКР.

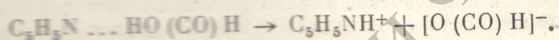
Для измерения пороговой мощности, необходимой для возбуждения какой-либо линии ВКР за один импульс лазера, лазерное возбуждающее излучение ослаблялось с помощью нейтрального светофильтра, который располагался между лазером и фокусирующей линзой. После нейтрального светофильтра часть света с помощью стеклянной пластинки отражалась на термобатарее для измерения энергии возбуждающего излучения. Таким образом, прошедший через фильтр свет одновременно попадал и на исследуемое вещество, и на измерительную термобатарее. Это автоматически исключало ошибочное измерение энергии за счет возможного просветления фильтра при больших энергиях лазерного возбуждающего излучения. По измеренной величине энергии и длительности импульса возбуждающего излучения определялась его мощность.

Полученные результаты и их обсуждение

В работе были исследованы порог генерации и интенсивность линии ВКР пиридина с частотами $\nu_1=990$ см⁻¹ и $\nu_2=1030$ см⁻¹. Частота ν_1 принадлежит валентному колебанию пиридинового кольца $Q(NC)$, $Q(CC)$ [13]. Частота ν_2 также относится к колебанию пиридинового кольца, но в этом колебании наряду с растяжением связей $Q(CC)$ участвует деформация углов кольца $\gamma(CNC)$ [13]. Линии ВКР с этими частотами хорошо возбуждаются как в нейтральном растворе пиридина в CCl_4 , так и в активных растворах пиридина в воде и в муравьиной кислоте.

В спектре ВКР раствора пиридина в воде наблюдается линия с частотой $\nu_{1A}=998$ см⁻¹, которая относится к валентному колебанию $Q(NC)$, $Q(CC)$ молекул пиридина, ассоциированных в комплексы с молекулами растворителя за счет водородных связей. Аналогичная линия с частотой $\nu_{1A}=1007$ см⁻¹ имеется и в спектре ВКР раствора пиридина в муравьиной кислоте. Эти линии ВКР в точности соответствуют линиям ассоциатов в спектрах СКР [5-12].

В спектре ВКР раствора пиридина в муравьиной кислоте имеется также линия с частотой $\nu_{1B}=1020$ см⁻¹, которую можно отнести валентному колебанию $Q(NC)$, $Q(CC)$ иона $C_5H_5NH^+$, образованному в результате диссоциации сольватного комплекса по схеме [14]



Эти ионы образуются при большом разбавлении пиридина муравьиной кислотой.

Исследования показали, что порог генерации линий ВКР пиридина с частотами ν_1 и ν_2 в нейтральном растворителе монотонно возрастает по мере разбавления раствора. Однако в активных растворах концентрационное изменение порога генерации линий с частотами ν_{1A} и ν_2 имеет более сложный вид с образованием минимума в некоторой промежуточной области концентраций.

Результаты исследования порога генерации π и интенсивности I линий ВКР пиридина в растворе в воде и в муравьиной кислоте представлены на рис. 1 и 2. На рисунках по оси абсцисс отложены две шкалы концентраций. На одной приведено отношение числа молекул пиридина к числу молекул растворителя, а на другой — объемная концентрация пиридина $C\%$.

На рисунках, кроме порога генерации π и интенсивности I , представлены также концентрации мономерных молекул пиридина (a , кривая 1) и молекул пиридина в комплексах с молекулами растворителя (a , кривая 2). Эти концентрации были вычислены на основе данных по интенсивности линий спектров СКР, взятых из работ [11, 12].

Из рисунков видно, что монотонному уменьшению концентрации мономерных молекул пиридина (a , кривая 1) соответствует монотонное возрастание порога генерации линии с частотой ν_1 (b , кривая 1).

На рисунках b кривая 2, принадлежащая концентрационному изменению порога генерации для линии ассоциатов с частотой ν_{1A} , имеет характерный минимум. Этот минимум соответствует максимальному содержанию пиридина в комплексах (a , кривая 2).

Наблюдаемое концентрационное изменение порога генерации для линий мономеров с частотой ν_1 и линии ассоциатов с частотой ν_{1A} хорошо согласуются с известной формулой [15-17]

$$\pi \sim \frac{1}{Z}.$$

В качестве параметра Z в первом случае необходимо использовать концентрацию мономерных молекул пиридина, а во втором — концентрацию молекул пиридина в комплексах с молекулами растворителя.

Линия с частотой ν_2 принадлежит как мономерным, так и ассоциированным молекулам пиридина. Появление минимума на кривой порога генерации 2 на рисунках б, относящейся к этой линии, можно объяснить тем, что порог генерации на частоте ν_2 у ассоциированных молекул ниже, чем у мономерных. Минимум у кривой 2 на рисунках б несколько сдвинут относительно минимума кривой 3 на рисунках б в область повышенного

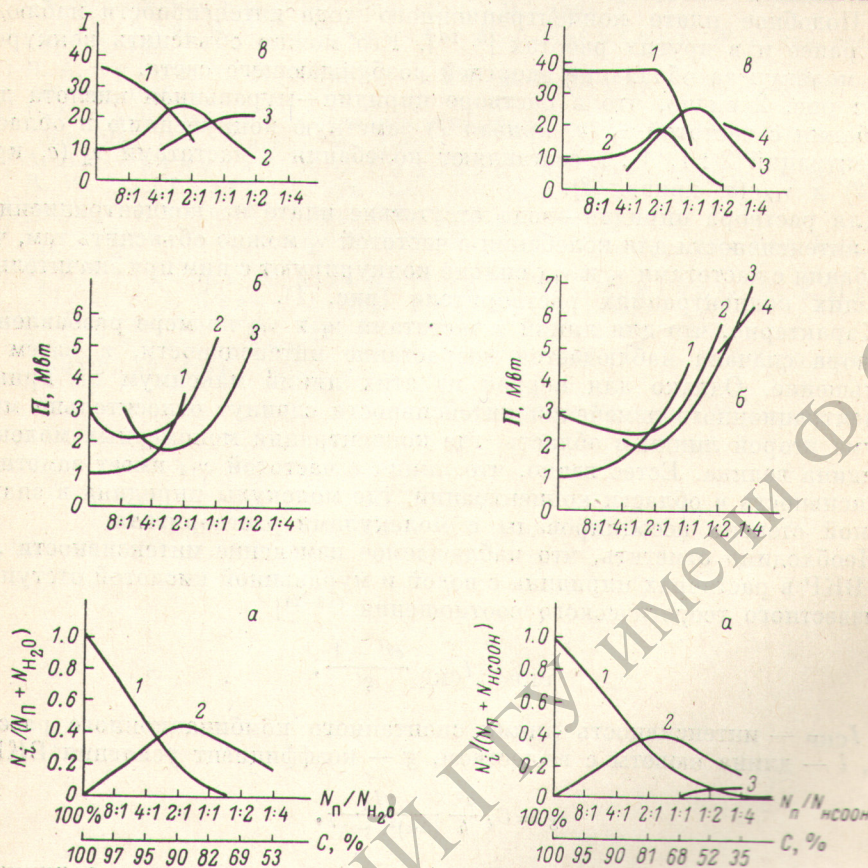


Рис. 1. Влияние комплексобразования на интенсивность I и порог генерации π линий ВКР пиридина в растворе с водой.

а — концентрация мономерных молекул пиридина (1) и молекул пиридина в комплексах с молекулами воды (2). N_{π} — общее число молекул пиридина, N_{H_2O} — общее число молекул воды, N_i — число молекул пиридина в мономерном состоянии ($i=1$) или в комплексах с молекулами растворителя ($i=2$). б — концентрационное изменение порога генерации линий ВКР. 1 — для колебания с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$, 2 — $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$, 3 — $\nu_{1D} = 998 \text{ см}^{-1}$. в — концентрационное изменение интенсивности линий ВКР. 1 — для колебания с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$, 2 — $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$, 3 — $\nu_{1D} = 998 \text{ см}^{-1}$.

Рис. 2. Влияние комплексобразования на интенсивность I и порог генерации π линий ВКР пиридина в растворе с муравьиной кислотой.

а — концентрация мономерных молекул пиридина (1) и молекул пиридина в комплексах с молекулами муравьиной кислоты (2). N_{π} — общее число молекул пиридина, N_{HCOOH} — общее число молекул муравьиной кислоты, N_i — число молекул пиридина в мономерном состоянии ($i=1$) или в комплексах с молекулами растворителя ($i=2$), 3 определяет концентрацию ионов $C_5H_5NH^+$. б — концентрационное изменение порога генерации линий ВКР. 1 — для колебания с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$, 2 — $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$, 3 — $\nu_{1A} = 1007 \text{ см}^{-1}$, 4 — $\nu_{1D} = 1020 \text{ см}^{-1}$. в — концентрационное изменение интенсивности линий ВКР. 1 — для колебания с частотой $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$, 2 — $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$, 3 — $\nu_{1A} = 1007 \text{ см}^{-1}$, 4 — $\nu_{1D} = 1020 \text{ см}^{-1}$.

содержания мономерных молекул пиридина. Очевидно, в этой области концентраций происходит совместное возбуждение колебаний мономерных и ассоциированных молекул пиридина. При этом ассоциированные молекулы сильно конкурируют с мономерными молекулами за обладание энергией возбуждающего света. Мономерные молекулы пиридина играют роль усиливающей среды.

Результаты показывают, таким образом, что комплексообразование существенно влияет на порог генерации линий ВКР.

Интенсивность линии с частотой ν_1 в растворе пиридин—вода монотонно убывает с уменьшением концентрации пиридина (рис. 1). Однако для интенсивности этой линии в растворе с муравьиной кислотой в некоторой области концентраций наблюдается плато, а затем резкое спадание. Подобное плато концентрационного хода интенсивности наблюдалось ранее и в других работах [3, 18]. Его можно объяснить конкуренцией молекул за обладание энергией возбуждающего света.

Из рис. 2 видно, что в растворе пиридин—муравьиная кислота для колебания с частотой ν_1 (ϵ , кривая 1) заметную конкуренцию в области концентраций 2:1, 1:1 составляют колебания с частотами ν_2 (ϵ , кривая 2) и ν_{1A} (ϵ , кривая 3).

Для раствора пиридин—вода отсутствие плато на концентрационном ходе интенсивности для колебания с частотой ν_1 можно объяснить тем, что колебания с частотами ν_2 и ν_{1A} сильно конкурируют с ним при значительно меньших концентрациях растворителя (рис. 1).

Характерно, что для линий с частотами ν_2 и ν_{1A} по мере разбавления раствора сначала наблюдается возрастание интенсивности, а затем ее уменьшение. Однако для первой из этих линий максимум на кривой концентрационного изменения интенсивности сдвинут относительно максимума второй линии в область, где концентрация мономерных молекул пиридина велика. Естественно, что линия с частотой ν_{1A} имеет заметную интенсивность в области концентраций, где молекулы пиридина в значительной степени ассоциированы с молекулами растворителя.

Необходимо отметить, что наблюдаемое изменение интенсивности линий ВКР в растворах пиридина с водой и муравьиной кислотой отступает от известного теоретического соотношения [19—24]

$$I_{\text{ВКР}} = I_{\text{СКР}} \frac{e^{gl} - 1}{gl},$$

где $I_{\text{СКР}}$ — интенсивность линии спонтанного комбинационного рассеяния, l — длина кюветы с веществом, g — коэффициент усиления ВКР

$$g = C_i \frac{\alpha^2}{h} \frac{\gamma I_0}{(\Delta\omega)^2 + \gamma^2},$$

где C_i — концентрация исследуемого вещества, α — тензор поляризуемости, γ — полуширина линии СКР, I_0 — интенсивность лазерного возбуждающего излучения, $\Delta\omega$ — так называемая расстройка, $\Delta\omega = \omega_s - \omega_L - \omega$, где в свою очередь ω_s — частота стоксового компонента рассеяния, ω_L — частота лазерного возбуждающего излучения, ω — частота колебания молекулы.

Отступление концентрационного хода интенсивности линий ВКР от теоретического соотношения для активных растворов, вероятно, во многом обусловлено комплексообразованием и конкуренцией молекул за обладание энергией возбуждающего излучения.

В заключение выражаем благодарность Ф. А. Королеву за постоянное внимание к настоящей работе.

Литература

- [1] M. Geller, D. P. Bortfeld, W. R. Sooy. *App. Phys. Lett.*, 3, 36, 1963.
- [2] B. P. Stoicheff. *Phys. Lett.*, 7, 186, 1963.
- [3] W. Kaiser, M. Maier, J. A. Giordmaine. *App. Phys. Lett.*, 6, 25, 1965.
- [4] И. И. Кондиденко, П. А. Коротков, В. И. Малыш. *Опт. и спектр.* 31, 909, 1971.
- [5] P. Krishnamurti. *Indian J. Phys.*, 6, 401, 1931.
- [6] P. Bayard. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, № 12, 179, 1943.
- [7] B. R. Lakshmanan. *J. Indian Inst. Sci.*, A36, 97, 218, 1954.
- [8] P. Chiorboli. *Annali di Chimica*, 47, 443, 1957.
- [9] G. M. Schwab, G. Glatzer. *Zs. Elektrochem.*, 61, 1028, 1957.
- [10] R. Mierzecki. *Acta Phys. Polon.*, 19, № 1, 1960.

- [11] Н. И. Резаев, А. Н. Васильева. Вестн. МГУ, сер. физ., астр., № 1, 15, 1966.
- [12] Л. Сингурел, П. А. Бажулин. Вестн. МГУ, сер. физ., астр., № 1, 11, 1967.
- [13] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул, 464. Изд. «Наука», М., 1970.
- [14] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, 447. Изд. «Мир», М., 1964.
- [15] В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов. Ж. прикл. спектр., 3, 336, 1965.
- [16] В. А. Зубов, М. М. Сущинский, И. К. Шувалов. Усп. физ. наук, 89, 49, 1966.
- [17] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. 500. Изд. «Наука», М., 1969.
- [18] А. В. Борткевич, Я. С. Бобович. Ж. прикл. спектр., 6, 404, 1967.
- [19] R. W. Hellwarth. Phys. Rev., 130, 1850, 1963.
- [20] R. W. Hellwarth. App. Opt., 2, 847, 1963.
- [21] E. Garmire, F. Pandarese, C. H. Townes. Phys. Rev. Lett., 11, 160, 1963.
- [22] P. V. Avizonis, K. S. Jungling, A. H. Guenthey, R. N. Heimlich, A. J. Glass. J. Appl. Phys., 39, 175, 1968.
- [23] Н. Бломберген. Усп. физ. наук, 97, 307, 1969.
- [24] В. Л. Стрижевский, А. М. Папарин, В. В. Обуховский. ЖЭТФ, 59, 1671, 1970.

Поступило в Редакцию 29 января 1974 г.