

## КОНТУР ИК ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ХЛОРБЕНЗОЛА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ

Н. А. Борисевич, Г. А. Залесская и Т. Шукуров

Исследована ИК полоса поглощения паров хлорбензола  $\nu_{\max} = 1025 \text{ см}^{-1}$  в смеси с посторонними газами Ar, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> при давлениях от 0 до 140 атм. С увеличением давления наблюдаются систематические изменения контура полосы, которые приводят к образованию контура с единым максимумом без вращательных ветвей. Экспериментальные контуры смеси с Ar сопоставлены с рассчитанными по модели J- и M-диффузии. Показано, что J-диффузионная модель дает лучшее совпадение с большинством экспериментальных контуров.

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию молекулярного движения в плотных средах методами ИК- и КР-спектроскопии в связи с появившимися возможностями сопоставления экспериментальных результатов с теоретическими, в частности, полученными в расширенной модели вращательной диффузии. Уже первые попытки применения различных вариантов расширенной диффузии к анализу молекулярного вращения по колебательно-вращательным контурам жидкостей и газов, обзор которых дан в [1], показали, что существуют трудности в описании некоторых экспериментальных результатов. Поэтому в настоящее время предложенные модели подвергаются критическому обсуждению [1-3]. Наиболее достоверные выводы о применимости моделей J- и M-диффузии могут быть получены в плотных газах, где в отличие от конденсированных сред механизм межмолекулярных взаимодействий более близок к мгновенному возмущению свободного вращения столкновениями, описываемому этими моделями.

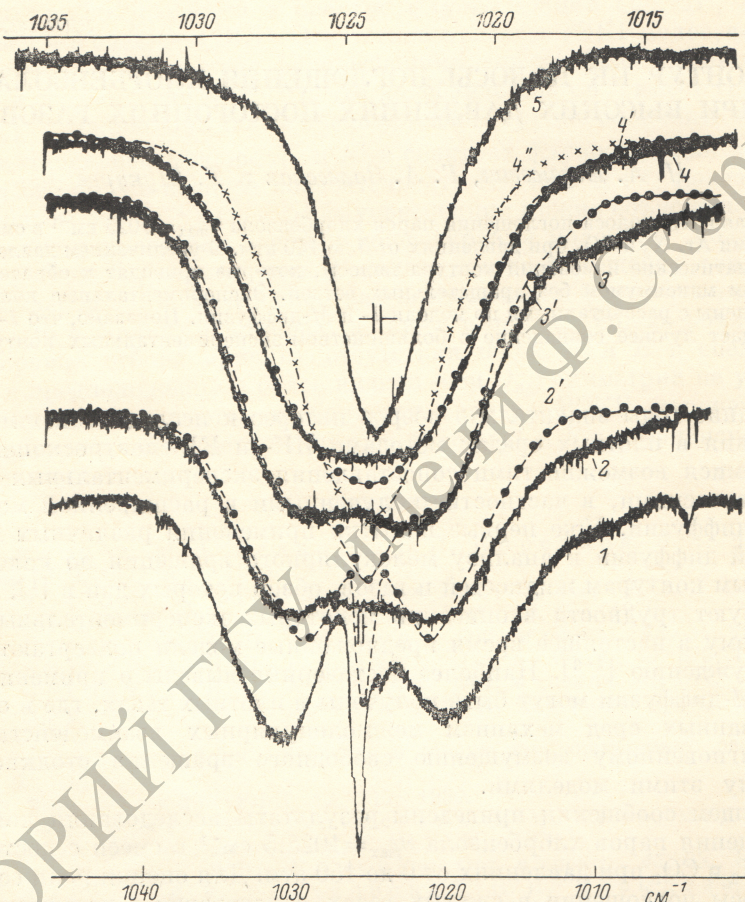
В настоящем сообщении приведены результаты исследования контура полосы поглощения паров хлорбензола  $\nu_{\max} = 1025.5 \text{ см}^{-1}$  в смеси с посторонними газами Ar, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> при давлениях от 0 до 150 атм. Для оценки роли соударений контур полосы поглощения в сжатых газах сопоставлен с рассчитанными по модели J- и M-диффузии.

Спектры записывались на спектрометре Перкин-Эльмер 180 со спектральной шириной щели, не превышающей  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Для измерений использовалась специально изготовленная обогреваемая кювета высокого давления с окнами из KBr и KRS-6, описанная в [4]. Пары хлорбензола исследовались при температурах 298 и 323 К.

Для исследований была выбрана достаточно изолированная полоса поглощения типа A, подобная параллельным полосам поглощения симметричного волчка. Молекула хлорбензола является тяжелым вытянутым асимметричным волчком с вращательными постоянными  $A=0.189$ ,  $B=0.052$ ,  $C=0.041 \text{ см}^{-1}$  и параметром асимметрии  $\kappa=(2B-A-C)/(A-C)=-0.85$ . Поэтому молекулярная асимметрия не вносит существенных изменений в структуру колебательно-вращательного контура, что неоднократно отмечалось для тяжелых асимметричных волчков с небольшими параметрами асимметрии [5]. Об этом свидетельствуют близкие к экспериментальным теоретические величины разделения R- и R-ветвей ( $\Delta\nu_{RR}^{\text{вкл}}=11 \text{ см}^{-1}$ , а  $\Delta\nu_{RR}^{\text{теор}}=11.35 \text{ см}^{-1}$ ) и второго момента полосы ( $M_2=46 \text{ см}^{-2}$ , а  $M_2^{\text{теор}}=42 \text{ см}^{-2}$ ) при расчете их по формулам симметричного волчка с вращательной постоянной  $B=(B+C)/2$ . Экспериментальный второй момент полосы оценивался по высокочастотной половине контура. При изучении кон-

туров полос поглощения таких асимметричных молекул можно с определенными допущениями пользоваться зависимостями, полученными для симметричных волчков. Как видно из рисунка (кривая 1), заметные искажения в контур полосы вносят горячий переход  $\nu_{\max} = 1024 \text{ см}^{-1}$  и малоинтенсивное поглощение на низкочастотном крыле полосы. Возможно, что колебательно-вращательное взаимодействие вносит некоторое дополнительное искажение в контур полосы.

Приведенные на рисунке типичные спектрограммы полосы поглощения хлорбензола в смеси с  $\text{Ar}$ , воспроизводимость которых проверялась многократным



Контурсы ИК полосы поглощения хлорбензола ( $p=35 \text{ Тор}$ ,  $T=298 \text{ К}$ ). 1 — 4 — экспериментальные при давлениях  $\text{Ar}$ : 0, 40, 80, 140 соответственно, 5 — в разбавленном растворе  $\text{CCl}_4$ , 2', 3', 4' — рассчитанные по модели  $J$ -диффузии, 4'' — рассчитанный по модели  $M$ -диффузии при  $\tau^* = 0.96$ .

повторением эксперимента, демонстрируют изменение колебательно-вращательного контура с ростом давления постороннего газа. Здесь же для сравнения показана полоса поглощения разбавленного раствора хлорбензола в  $\text{CCl}_4$  (кривая 5). Наблюдается убывание интенсивности  $Q$ -ветви вплоть до полного ее исчезновения с ростом давления постороннего газа, хотя, как показано в ряде экспериментальных работ [6, 7], для контуров, имеющих  $Q$ -ветвь, более типично относительное увеличение интенсивности в центре полосы по сравнению с боковыми вращательными ветвями. При давлениях, превышающих 60 атм  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$ , в контуре полосы остаются перекрывающиеся  $P$ - и  $R$ -ветви с хорошо выраженным провалом в центре полосы. При давлениях в 150 атм  $\text{N}_2$  и 140 атм  $\text{Ar}$   $P$ - и  $R$ -ветви образуют контур с плоским максимумом (см. рисунок, кривая 4). При таких давлениях контур полосы поглощения смеси хлорбензола с  $\text{Ar}$  в 2.5 раза шире контура полосы поглощения разбавленного раствора хлорбензола в  $\text{CCl}_4$ . Максимум полосы поглощения паров смещен на  $2 \text{ см}^{-1}$  в высокочастотную сторону по отношению к максимуму полосы поглощения разбавлен-

ного раствора. С ростом давления постороннего газа не наблюдается смещения полосы поглощения паров. Аналогичные, но более сильные изменения контура наблюдаются при использовании в качестве постороннего газа  $\text{CO}_2$ . Однако при давлениях  $\text{CO}_2$ , превышающих 40 атм, в контуре полосы появляется добавочная асимметрия. Поэтому количественный анализ контура в этом случае не проводился.

При исследовании зависимости контуров полос от давления сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими может проводиться с помощью расчетов дипольных функций корреляции  $C(t)$  или непосредственного расчета контура полосы  $I(\omega)$ . Последний метод более нагляден, хотя до настоящего времени привлекался гораздо реже первого к интерпретации результатов эксперимента. В настоящей работе для расчета контуров полосы по модели  $J$ - и  $M$ -диффузии использовались известные выражения, которые представляют собой фурье-преобразование функций корреляции  $C_J(t)$  и  $C_M(t)$  и позволяют связать распределение интенсивности  $I(\omega)$  в контуре колебательно-вращательной полосы как с молекулярными параметрами, так и со временем между соударениями молекул  $\tau$

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} C(t) \cos \omega t dt. \quad (1)$$

Времена свободного вращения молекул хлорбензола в смеси с Ar

$P$ , атм	$\tau^*$	$\tau_{\text{эксп}}^*$
40	3.17	4.16
80	1.58	2.56
120	1.05	1.64
140	0.90	0.96

Расчет  $C_J(t)$  для переориентации оси симметрии молекул типа симметричного волчка по модели  $J$ -диффузии проводился таким же образом, как в [8], и расчет  $C_M(t)$  по модели  $M$ -диффузии по формулам, приведенным в [9].

Для расчета контура полосы по модели  $J$ -диффузии привлекались также более удобные выражения, приведенные в [3]

$$I_J(\omega) = \frac{A(\omega) [1 - \beta A(\omega)] - \beta B^2(\omega)}{[1 - \beta A(\omega)]^2 + \beta^2 B^2(\omega)},$$

где

$$A(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-\beta t) C_0(t) \cos \omega t dt,$$

$$B(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-\beta t) C_0(t) \sin \omega t dt, \quad \beta = 1/\tau.$$

Функция корреляции свободного вращения  $C_0(t)$  аналогична приведенной в [8]. Рассчитанные двумя методами контуры практически совпадают. Значения  $I(\omega)$ , полученные по модели  $J$ -диффузии с учетом только контура полосы поглощения перехода  $0-1$  рассматриваемого колебания, нанесены на экспериментальные спектрограммы рисунка. В таблице приведены значения  $\tau^* = \tau \sqrt{kT/I}$ , рассчитанные для соответствующих давлений посторонних газов с использованием газокинетических радиусов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} - 2.72 \text{ \AA}$  и Ar —  $1.43 \text{ \AA}$ . Там же для заданных давлений Ar указаны значения  $\tau_{\text{эксп}}^*$ , дающие при расчете по модели  $J$ -диффузии наиболее близкие к экспериментальным контуры полос поглощения. При низких давлениях Ar контуры полосы, рассчитанные по модели  $J$ -диффузии с такими значениями  $\tau_{\text{эксп}}^*$ , удовлетворительно передают изменения основной части контура полосы, но не отражают более сильных изменений в области  $Q$ -ветви. При 140 атм  $\text{N}_2$  и Ar совпадение экспериментальных и теоретических контуров, рассчитанных по модели  $J$ -диффузии, улучшается в центре полосы, а также на низкочастотном крыле, так как с ростом давления постороннего газа полоса становится симметричной.

На рисунке (4) сопоставлены контуры рассматриваемой полосы в смеси хлорбензола со 140 атм Ar с рассчитанными по модели  $J$ - и  $M$ -диффузии. Из литературных данных [1] известно, что результаты расчета по этим двум моделям

сближаются при больших временах свободного вращения. Однако во всем использованном в работе интервале значений  $\tau_{\text{эксп}}^*$  от 4.16 до 0.96 наблюдается расхождение между контурами, рассчитанными по модели  $J$ - и  $M$ -диффузии. Как видно из рисунка, при значениях  $\tau^*=0.96$  модель  $M$ -диффузии гораздо хуже по сравнению с моделью  $J$ -диффузии передает особенности контура полосы как в центральной части, так и на крыльях.

Таким образом, результаты работы показывают, что при увеличении давления  $N_2$  и  $Ar$  в интервале от 20 до 140 атм наблюдаются систематические изменения контура полосы ИК поглощения паров хлорбензола. Основные тенденции этих изменений могут предсказываться моделями, в которых взаимодействие молекул смеси аппроксимируется мгновенными соударениями, изменяющими момент количества движения поглощающей молекулы.  $J$ -диффузионная модель, учитывающая изменение момента количества движения по величине и направлению при соударениях, дает лучшее соответствие с большинством экспериментальных контуров.

#### Литература

- [1] R. E. D. McClung. Adv. in Mol. Relax. and Interaction Proc., 10, 83, 1977.
- [2] S. Dattagupta, A. K. Sood. Pramana J. Phys., 13, 423, 1979.
- [3] M. L. Bansal, A. P. Roy. Mol. Phys., 38, 1419, 1979.
- [4] Н. А. Борисевич, Г. А. Залеская, Т. Шукуров. ДАН БССР, 22, 600, 1978.
- [5] J. M. Hollas. Spectrochim. Acta, 22, 81, 1966.
- [6] J. Vincet-Geisse, J. Soussen-Jacob, T. Nguyen Tan, R. E. D. McClung. J. Chem. Phys., 57, 564, 1979.
- [7] C. Dreyfus, L. Berreby, E. Dayan, J. Vincent-Geisse. J. Chem. Phys., 68, 2630, 1978.
- [8] Н. А. Борисевич, Г. А. Залеская, Т. Шукуров. Ж. прикл. спектр., 34, 137, 1981.
- [9] F. Bliot, E. Constant. Chem. Phys. Lett., 18, 253, 1973.

Поступило в Редакцию 15 января 1981 г.