

ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ШИРИНА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

А. Е. Болдескул, И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов и Хунь Хуэ

В работе на основании исследования концентрационной зависимости ширины поляризованных линий нитробензола и бензальдегида в нейтральном и полярных растворителях сделан вывод о том, что безызлучательное девозбуждение колебательных состояний реализуется путем резонансной передачи энергии молекулам окружения с последующей диссипацией этой энергии.

К настоящему времени выполнен целый ряд теоретических исследований [1, 2], в которых предприняты попытки определить возможный механизм уширения поляризованных линий комбинационного рассеяния при различных типах межмолекулярных взаимодействий. Однако экспериментальных данных, необходимых для однозначного сопоставления характера наблюдаемых изменений с преимущественным типом имеющего место в исследуемой жидкости межмолекулярного взаимодействия, еще недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение влияния диполь-дипольного взаимодействия молекул на ширину поляризованных линий комбинационного рассеяния. Ранее на основании результатов экспериментальных исследований авторов [3, 4] было высказано предположение, что межмолекулярное взаимодействие влияет на время жизни возбужденных колебательных состояний молекул. Согласно расчету Валиева [1], диполь-дипольное взаимодействие молекул приводит к диссипации энергии внутримолекулярных колебаний. Эта энергия передается броуновскому движению. В то же время наши экспериментальные данные свидетельствуют о большой роли резонансных эффектов в уширении колебательных полос в молекулярных спектрах. Поэтому была поставлена задача выяснить, как соотносятся между собой резонанс при взаимодействии однотипных молекул и диссипация энергии внутримолекулярных колебаний. Для этого нами были предприняты исследования концентрационной зависимости ширины поляризованных линий комбинационного рассеяния нитрометана, нитробензола, ацетонитрила, бензонитрила и бензальдегида в различных растворителях. Эти прозрачные в видимой области спектра жидкости обладают следующими свойствами:

- а) дипольный момент молекул составляет 3—4 Дебая;
- б) в спектрах комбинационного рассеяния этих веществ имеются интенсивные поляризованные линии, отвечающие характеристическим колебаниям отдельных групп и связей, носителей молекулярных дипольных моментов;
- в) контуры исследуемых линий не перекрываются с другими линиями комбинационного рассеяния.

В табл. 1 представлены основные характеристики отобранных объектов. Запись контуров линий комбинационного рассеяния проводилась на спектрометре ДФС-12. Возбуждение спектров осуществлялось с помощью осветителя ИСК-1 ртутной лампой ДРС-600А. Определение истинной ширины линий комбинационного рассеяния выполнено по методу, описанному

в [5, 6]. При записи контуров спектральных линий мы выбирали скорость поворота блока решеток спектрометра такой, чтобы исключить аппаратные искажения, связанные с инерционностью регистрирующей схемы прибора.

Качество спектров комбинационного рассеяния и возможность получения хорошего отношения полезного сигнала к фону зависит от предварительной подготовки вещества. Наличие фона, обусловленного немоллекулярным рассеянием света взвешенными частицами и флуоресценцией примесей в неочищенной жидкости, не позволяет проводить измерения при малых концентрациях исследуемого вещества. В этом случае возможность регистрации контуров в значительной степени определяется степенью чистоты исследуемой жидкости.

Таблица 1

| Объект | μ, D | $\tau_{ан.} (10^{-12} \text{ сек.})$ | $\tau_{дип.} (10^{-12} \text{ сек.})$ | ϵ |
|------------------------------|----------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| Нитробензол | 3.98 | 11 | 35.6 | 34.82 |
| Ацетонитрил | 3.94 | 1.45 | 3.3; 5.9 | 37.50 |
| Нитрометан | 3.46 | — | 3.2 | 35.87 |
| Бензонитрил | 4.05 | 17 | 33.3 | 25.20 |
| Бензальдегид | 2.75 | 25 | — | 17.60 |
| Четыреххлористый углерод . . | 0 | 1.4 | — | 2.24 |

Примечание. μ — дипольный момент молекулы, $\tau_{ан.}$ — время релаксации анизотропии, $\tau_{дип.}$ — время дипольной релаксации, ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Подготовка объектов проводилась следующим образом. Предварительно жидкость осушалась при помощи пятиоксида фосфора. Флуоресцирующие примеси удалялись при помощи сухого активированного угля и окиси алюминия. После этого производилась фракционная перегонка под вакуумом. Дистилляция осуществлялась при давлении 1 мм рт. ст. и температуре кипения данного вещества при том же давлении. Для контроля степени чистоты исследуемых объектов и уточнения в ряде случаев колебательных частот нами были сняты обзорные ИК спектры всех веществ в области от 400 до 5000 см^{-1} . ИК спектры поглощения измерялись на двухлучевом спектрофотометре UR-20 со стандартными кюветами из КВг.

Экспериментальные результаты изучения концентрационных зависимостей ширины поляризованных линий отобранных полярных жидкостей в различных растворителях представлены в табл. 2, 3.

При выборе растворителя мы исходили из предположения о преобладании какого-либо типа взаимодействия молекул растворителя с молекулами растворенного вещества. При этом ставилась цель исключить уширение линий комбинационного рассеяния за счет других видов взаимодействий. В качестве нейтрального растворителя мы выбрали четыреххлористый углерод. Ацетонитрил, нитрометан и бензонитрил — полярные растворители. Измерения проводились по поляризованным линиям, принадлежащим молекулам растворенных веществ.

Остановимся теперь на анализе полученных экспериментальных данных.

Исследование концентрационной зависимости в случае нитробензола было выполнено на линиях с частотами 1345 и 1004 см^{-1} , принадлежащих симметричному валентному колебанию группы NO_2 и пульсационному колебанию бензольного кольца соответственно (табл. 2). Линия с частотой 1345 см^{-1} имеет контур, близкий к дисперсионному с шириной 7.2 см^{-1} . Ее интенсивность позволяет работать в интервале концентраций до 1 : 96 моль/моль.

При растворении нитробензола в таких полярных растворителях как нитрометан, ацетонитрил, бензонитрил наблюдается существенное суже-

Т а б л и ц а 2
Ширина δ линий нитробензола в различных растворителях

| Частота колебаний ν , см^{-1} | Степень деполаризации ρ | Концентрация нитробензола, моль/моль | Ширина δ , см^{-1} | | | |
|--|------------------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | | | в четыреххлористом углероде ($\mu = 0$) | в ацетонитриле ($\mu = 3.94$) | в нитрометане ($\mu = 3.46$) | в бензонитриле ($\mu = 4.05$) |
| 1345 | 0.19 | 100% | 7.2±0.1 | 7.2±0.1 | 7.2±0.1 | 7.2±0.1 |
| | | 1 : 1 | 6.8±0.1 | 7.2±0.1 | 7.3±0.1 | 7.0±0.1 |
| | | 1 : 2 | 6.2±0.1 | 7.2±0.1 | 7.2±0.1 | 6.7±0.1 |
| | | 1 : 8 | 5.6±0.1 | 7.0±0.1 | 6.8±0.1 | 6.1±0.1 |
| | | 1 : 16 | 5.3±0.1 | 6.4±0.1 | 6.3±0.1 | 5.9±0.1 |
| | | 1 : 24 | 5.0±0.1 | 6.1±0.1 | 6.0±0.1 | 5.8±0.1 |
| | | 1 : 48 | 4.8±0.1 | 6.1±0.1 | 6.0±0.1 | 5.3±0.1 |
| | | 1 : 64 | 4.7±0.1 | 5.7±0.1 | 5.8±0.1 | 5.1±0.1 |
| | | 1 : 96 | 4.6±0.1 | 5.3±0.1 | 5.6±0.1 | — |
| | | 100% | 2.2±0.1 | 2.2±0.1 | 2.2±0.1 | 2.2±0.1 |
| | | 1 : 1 | 1.7±0.1 | 2.1±0.1 | 2.0±0.1 | — |
| | | 1 : 2 | 1.7±0.1 | 2.0±0.1 | 2.0±0.1 | — |
| | | 1 : 8 | 1.1±0.1 | 1.9±0.1 | 1.9±0.1 | — |
| | | 1 : 12 | 1.1±0.1 | 1.9±0.1 | 1.9±0.1 | — |
| 1 : 16 | 0.9±0.1 | 1.9±0.1 | 1.9±0.1 | — | | |
| 1 : 24 | 0.9±0.1 | 1.9±0.1 | 1.8±0.1 | — | | |

ние контура линии, принадлежащей колебанию группы NO_2 . Причем в ацетонитриле и нитрометане контур сужается на 25%, в то время как в бензонитриле более чем на 30%. Для сравнения были проведены концентрационные измерения нитробензола в нейтральном растворителе — четыреххлористом углероде. Оказалось, что линия 1345 см^{-1} сужается в этом случае, хотя наблюдаемое сужение в CCl_4 больше, чем в полярных растворителях, и составляет 40% при тех же концентрациях.

Т а б л и ц а 3
Ширина линий бензальдегида в различных растворителях

| Частота колебаний ν , см^{-1} | Степень деполаризации ρ | Концентрация бензальдегида, моль/моль | Ширина δ , см^{-1} | |
|--|------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------------------|
| | | | в четыреххлористом углероде ($\mu = 0$) | в нитрометане ($\mu = 3.54$) |
| 1000 | 0.08 | 100% | 2.4±0.1 | 2.4±0.1 |
| | | 4 : 1 | — | 2.7±0.1 |
| | | 2 : 1 | — | 2.5±0.1 |
| | | 1 : 1 | 2.2±0.1 | 2.4±0.2 |
| | | 1 : 2 | 1.8±0.1 | 2.3±0.2 |
| | | 1 : 4 | 1.7±0.1 | 2.0±0.2 |
| | | 1 : 8 | 1.5±0.1 | 1.9±0.2 |
| 1698 | 0.26 | 100% | 15.5±0.1 | 15.5±0.1 |
| | | 4 : 1 | — | 15.0±0.5 |
| | | 2 : 1 | — | 14.5±0.5 |
| | | 1 : 1 | 13.4±0.2 | 13.3±0.5 |
| | | 1 : 2 | 12.0±0.2 | 11.8±0.5 |
| | | 1 : 4 | 11.5±0.2 | 11.0±0.5 |
| | | 1 : 8 | 9.9±0.3 | 10.5±0.6 |

Следует отметить, что выбранные полярные растворители имеют приблизительно одинаковую диэлектрическую проницаемость с нитробензолом, а дипольные моменты их молекул почти совпадают с дипольным моментом молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (табл. 1). На основании этого можно предположить, что уменьшение полуширины линии не является следствием изменения макроскопических свойств среды при переходе от чистого нитробен-

зола к раствору. По-видимому, объяснение необходимо искать, рассматривая физические процессы в жидкости на молекулярном уровне. Известно, что в чистой жидкости молекулы ацетонитрила и бензонитрила димеризованы [7, 8]. По мнению авторов [9], нитрометан можно отнести к неассоциированным жидкостям.

Таким образом, как в нейтральном растворителе CCl_4 , так и в полярном ассоциированных полярных нитрометане, бензонитриле, ацетонитриле поляризованная линия, обусловленная симметричным колебанием группы NO_2 в молекуле нитробензола, существенно однородно сужается. Этот факт свидетельствует, по нашему мнению, о резонансном механизме уширения этой линии в чистом нитробензоле. Под резонансом мы понимаем обмен квантами колебательной энергии между колебаниями одинаковой частоты однотипных молекул. Необходимым условием такого обмена является существование взаимодействия между этими молекулами. Понятно, что в чистой жидкости это условие всегда реализуется. В нитробензоле существенным элементом такого взаимодействия является взаимодействие групп NO_2 — носителей дипольного момента молекул нитробензола. С увеличением расстояния между молекулами, межмолекулярное взаимодействие ослабевает, а условия резонанса между однотипными молекулами ухудшаются. При этом поляризованные линии комбинационного рассеяния, соответствующие колебаниям группы атомов, участвующих во взаимодействии, должны испытывать сужения,¹ что и наблюдается на опыте в случае нитробензола. Действительно, условия диссипации колебательной энергии в чистом нитробензоле и исследованных растворах можно считать идентичными. Далее, согласно теории диссипативного уширения колебательных полос [1], процессы диссипации определяются временем релаксации, характеризующим броуновские переориентации молекул в жидкости. Существенное различие времен релаксации (табл. 1) должно привести к изменению условий броуновского поворотного движения нитробензола в различных смесях. Поэтому симбатное сужение линий нитробензола при переходе от чистой жидкости к растворам как в нейтральном, так и в полярных растворителях свидетельствует не в пользу диссипативного уширения.

Сужение линий в нейтральном растворителе может быть обусловлено уменьшением энергии диполь-дипольного взаимодействия между молекулами, что в свою очередь влечет ухудшение условий резонансного обмена колебательной энергией между однотипными молекулами. В полярных растворителях на опыте наблюдается более плавное сужение линии с частотой 1345 см^{-1} нитробензола, нежели в нейтральном CCl_4 . При этом наименьшая величина сужения по отношению к нейтральному растворителю имеет место в бинарной смеси нитробензол—нитрометан.

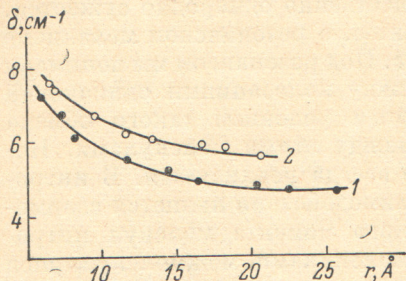
Учитывая, что молекулы нитрометана не ассоциированы, и исходя из представления о равномерном распределении молекул в смесях, можно рассчитать изменение расстояния между молекулами при разведении. Нами были вычислены расстояния между молекулами нитробензола в CCl_4 и нитрометане, и построена зависимость ширины линии 1345 см^{-1} от расстояния между молекулами, приведенная на рисунке. Видно, что при одинаковых расстояниях между молекулами нитробензола ширина линии имеет большую величину в полярном растворителе.

Можно предположить, что большая ширина линий комбинационного рассеяния в полярных растворителях обусловлена диполь-дипольным взаимодействием, в результате которого уменьшается время жизни возбужденных колебательных состояний (ср. с выводами работы [9]). Поскольку дипольный момент молекулы нитробензола преимущественно локализован

¹ В силу всегда имеющего место ангармонизма внутримолекулярных колебаний уменьшение взаимодействия однотипных молекул приводит к сужению в той или иной степени всех колебательных полос в молекулярных спектрах.

на группе NO_2 , принимающей непосредственное участие в диполь-дипольном взаимодействии, линия, соответствующая колебанию этой группы, должна быть особенно чувствительна к такому взаимодействию.

Из табл. 2 следует, что при эквивалентных концентрациях линия 1345 см^{-1} в растворах с ацетонитрилом и с бензонитрилом сужается сильнее, чем в растворах с нитрометаном, несмотря на то что молекулы ацетонитрила и бензонитрила имеют дипольный момент, даже несколько больший, чем у нитрометана. Учитывая указанные ранее данные о самоассоциации используемых нитрилов, можно



Зависимость ширины линии $\nu = 1345 \text{ см}^{-1}$ от расстояния между молекулами нитробензола в CCl_4 (1) и в нитрометане (2).

говорить, что наличие таковой препятствует образованию диполь-дипольного ассоциата с молекулой нитробензола. При этом степень ассоциации бензонитрила ниже, чем ацетонитрила. Однако из полученных результатов видно, что бензонитрил менее охотно взаимодействует с нитробензолом. По-видимому, такая тенденция обусловлена значительными стерическими препятствиями (бензольное кольцо), затрудняющими межмолекулярную ассоциацию.

Все вышесказанное относится и к линии комбинационного рассеяния, обусловленной пульсационным колебанием бензольного кольца молекулы нитробензола ($\nu = 1004 \text{ см}^{-1}$). Правда в этом случае, следует учесть, что бензольное кольцо участвует в диполь-дипольном взаимодействии через посредство группы NO_2 , а потому изменения ширины соответствующей линии менее значительны.

Трактовка, аналогичная изложенной выше, применима к результатам исследования концентрационных зависимостей ширины поляризованных линий бензальдегида (табл. 3). Дипольный момент этой молекулы локализован в основном на группе $\text{C}=\text{O}$. Соответствующее характеристическое колебание имеет частоту 1698 см^{-1} .

Таким образом, можно считать, что в жидком состоянии не происходит непосредственная передача энергии колебательного возбуждения броуновскому движению молекул. Безызлучательное девозбуждение колебательных состояний реализуется путем резонансной передачи энергии молекулам окружения с последующей диссипацией этой энергии.

Литература

- [1] К. А. Валиев. ЖЭТФ, 40, 1832, 1960; Опт. и спектр., 11, 465, 1961; К. А. Валиев, Л. Д. Эскин. Опт. и спектр., 12, 758, 1962.
- [2] А. В. Сечкарев. Опт. и спектр., 19, 720, 1965.
- [3] И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Хунь Хуэ. Опт. и спектр., 26, 956, 1969.
- [4] Г. П. Буян, И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов. Опт. и спектр., 27, 248, 1969.
- [5] А. В. Раков. Тр. ФИАН, 27, 111, 1964.
- [6] И. И. Кондиленко, В. Е. Погорелов, Хунь Хуэ. Опт. и спектр., 28, 680, 1970.
- [7] W. Dannhauser, A. F. Flueckinger. J. Phys. Chem., 68, 1814, 1964.
- [8] Е. Л. Жукова. Опт. и спектр., 4, 750, 1958.
- [9] Ю. Я. Фиалков, Ю. Я. Боровиков. ЖФХ, 40, 371, 1966.

Поступило в Редакцию 14 октября 1969 г.