

О РЕЗОНАНСНОМ УШИРЕНИИ ИК ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ

А. И. Мардаева, А. Ф. Бондарев и Ю. С. Русецкий

Исследована зависимость от температуры уширения ИК полос поглощения расплавов *n*-дихлор- и *n*-дибромбензола. Предполагается, что возможной причиной отсутствия уширения полос с ростом температуры может быть резонансное уширение, компенсирующее температурное уширение.

Изучение различных факторов уширения линий колебательных спектров молекул в конденсированном состоянии вещества представляет большой интерес, поскольку каждый из них отражает определенную сторону сложной картины теплового движения молекул и межмолекулярных взаимодействий.

Ширина линий, как правило, возрастает с температурой. Однако во многих случаях она остается постоянной даже на значительном температурном интервале. С учетом того, что ширина ИК полос обычно достаточно велика, ее постоянство с ростом температуры заставляет предположить наличие компенсирующего фактора, приводящего к уменьшению ширины линий.

Таким фактором, на наш взгляд, может быть резонансное уширение [1, 2], которое, как показано в работе [3], пропорционально интенсивности полосы рассматриваемого колебания и плотности жидкости и во многих случаях является одной из главных причин уширения линий поглощения. В настоящей работе приводятся данные, подтверждающие высказанное предположение.

Нами исследованы расплавы парадихлорбензола (I) и парадибромбензола (II) при различных температурах. В работе использовались спектрометр UR-20 и специально изготовленный термостат, описание которого мы здесь не приводим. Ширины изученных линий определялись по контурам в оптической плотности. Форма контура большинства исследованных ИК полос поглощения близка к дисперсионной. Данные о ширине изученных полос поглощения I и II в расплавах приведены в табл. 1, там же приведены данные о симметрии, форме и проекции дипольного момента, относящихся к рассматриваемому колебанию.

Как видно из этой таблицы, ширины полос с частотами ν_1 , ν_2 и ν_4 не зависят от температуры и только линии ν_3 у обоих веществ I и II обнаруживают возрастание ширины с температурой. При этом у I наблюдается более сильное уширение полосы ν_3 , чем у II. Мы допускаем, что основными причинами уширения рассматриваемых линий являются хаотические броуновские переориентации молекул и резонансное уширение. Так как для линий ν_3 ширина возрастает с температурой, то для них компенсирующий эффект должен быть или небольшим или вообще отсутствовать.

Опыт действительно показывает, что именно для этих линий интенсивность (а следовательно, и резонансное уширение) являются наименьшими по сравнению с таковыми для других линий (табл. 2 и 3).

Таблица 1

Ширины линий парадихлор- и парадибромбензолов в расплавах при различных температурах

$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$			$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$			Симметрия колебания	Форма колебания	Проекция дипольного момента
частота, см^{-1}	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	частота, см^{-1}	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$			
$\nu_1, 818$	60	11.0	$\nu_1, 809$	90	12.0	} B_{1u}	$\rho(\text{C}-\text{H})$	P_z
	100	11.0		147	12.0			
	150	11.0						
$\nu_2, 1014$	60	8.0	$\nu_2, 1006$	90	7.5	} B_{2u}	$\beta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$	P_y
	100	8.0		147	8.0			
	150	7.5						
$\nu_3, 1390$	60	7.5	$\nu_3, 1382$	90	9.5	} B_{3u}	$Q(\text{C}-\text{C})$	P_x
	100	8.5		147	11.0			
	150	11.0						
$\nu_4, 1475$	60	11.0	$\nu_4, 1466$	90	10.0	} B_{2u}	$Q(\text{C}-\text{C})$	P_y
	100	11.5		147	10.5			
	150	11.0						

Примечание. Принято, что молекулы I и II принадлежат к точечной группе симметрии D_{2h} . Отнесение частот взято из [1], а расположение молекулярных осей выбрано следующим образом. Ось Z перпендикулярна плоскости молекулы, ось Y лежит в этой плоскости и проходит через атомы галогенов, ось X перпендикулярна первым двум осям.

Таблица 2

Ширины линий парадихлор- и парадибромбензола в растворах CS_2 и CCl_4 при различных концентрациях

Вещество	Концентрация	Растворитель				
		CS_2		CCl_4		
		ν_1	ν_2	ν_2	ν_3	ν_4
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	100%	11.0	8.0	8.0	7.5	11.0
	1:1	9.0	6.0	5.0	7.5	9.0
	1:4	5.5	5.0	4.5	7.5	8.0
	1:20	4.5	5.0	4.5	7.5	7.5
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	100%	12.0	7.5	7.5	9.5	10.0
	1:6	8.0	6.0	5.5	8.0	9.0
	1:20	7.0	5.5	5.0	7.5	8.0

Таблица 3

Резонанное уширение $\Delta(\delta)$ полос $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, сравнение данных расчета и опыта

Растворитель	Частота	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$				$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$			
		интенсивность ($\cdot 10^8$) $\text{см}^2/\text{молек.сек.}$	$\Delta(\delta), \text{см}^{-1}$		интенсивность ($\cdot 10^8$) $\text{см}^2/\text{молек.сек.}$	$\Delta(\delta), \text{см}^{-1}$			
			опыт	расчет		опыт	расчет		
CS_2	ν_1	29	6.5	5.7	29	5.0	4.6		
	ν_2	11.7	3.0	1.8	21	2.0	2.5		
CCl_4	ν_2	10.5	3.5	2.2	21	2.5	3.8		
	ν_3	3.5	0	0.5	6	2.0	1.1		
	ν_4	15.9	3.5	2.4	21.3	2.0	2.6		

Как показывают данные табл. 2 и 3, у вещества I все линии сужаются при уменьшении концентрации, за исключением линии с частотой ν_3 , что указывает на отсутствие у этой линии резонансного уширения. У вещества II линия с частотой ν_3 , хотя и имеет наименьшую интенсивность среди остальных линий II, она все же более интенсивна, чем линия ν_3 (I), и обнаруживает заметное резонансное уширение.

Линии I и II с частотами ν_1 и ν_3 подвержены влиянию хаотических броуновских переориентаций молекул в большей степени, чем линии ν_2 и ν_4 , так как главные моменты инерции молекул I и II около оси I_y примерно на порядок меньше других главных осей инерции. Однако линии ν_1 (I и II) испытывают большое резонансное уширение, а у линий ν_3 оно невелико (для I это явление отсутствует, а у II проявляется достаточно слабо). Поэтому в жидкости линии с частотой ν_3 обнаруживают температурное уширение. Как показывают данные табл. 3, расчетные (по [3]) и измеренные значения резонансного уширения Δ (δ) более или менее удовлетворительно согласуются между собой.

Простые оценки показывают, что уширение линий с частотами ν_3 , обусловленное броуновскими переориентациями молекул I и II в указанных интервалах температур, соответствует наблюдаемому изменению ширины линий.

Таким образом, не исключено, что в тех случаях, когда ширина ИК полос поглощения молекул жидкости не зависит от температуры, имеет место компенсирующее влияние резонансного уширения. Дальнейшее рассмотрение этого малоизученного вопроса представляет, на наш взгляд, определенный интерес.

Литература

- [1] The Shift and Shape of Spectral Lines, Pergamon Press, Oxford—London—New York—Paris, 1964.
- [2] А. С. Давыдов. Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
- [3] J. Vincent-Geisse. Spectrochim. Acta, 24A, 1, 1968.
- [4] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул, изд. «Наука», М., 1970.

Поступило в Редакцию 6 мая 1972 г.