

## ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ НА ШИРИНУ ЛИНИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

А. Ф. Бондарев и А. И. Мардаева

Показано, что флуктуации концентрации в растворах могут оказывать значительное влияние на ширину линий колебательных спектров молекул. Дана оценка возникающего уширения и показано, что согласие расчетных и опытных данных удовлетворительное.

Ширина линий колебательных спектров молекул в конденсированной среде определяется многими факторами. Их учет необходим в тех случаях, когда по данным о ширинах линий определяются некоторые параметры, характеризующие динамику теплового движения молекул среды, например барьеры заторможенного вращения молекул, средние времена хаотической переориентации молекул и т. п. Цель настоящей работы состоит в том, чтобы показать, что в растворах необходимо учитывать новый фактор уширения линий, отсутствующий в однородных средах, — флуктуации концентрации. Этот вопрос, насколько нам известно, в литературе совершенно не изучен.

Обратимся к экспериментальным данным. На рисунке приведены концентрационные зависимости частот  $\nu$  и ширин  $\delta$  линий, относящихся к валентным C—H-колебаниям дихлорметана (тип симметрии  $B_1$ ), хлороформа и бромформа для растворов в сероуглероде. Данные получены на приборе UR-20 при комнатной температуре по стандартной методике.

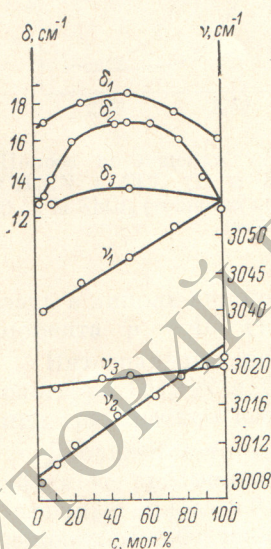
Из рисунка видно, что частоты всех полос линейно уменьшаются при разведении, а ширины проходят через максимум около молярной концентрации  $C=0.5$ . При этом чем больше амплитуда изменения частоты для крайних концентраций  $\nu_1 - \nu_0$ , тем выше максимум на кривой  $\delta(C)$ .

Что касается сдвигов частоты, то в другом месте нами было показано, что модель нелинейного осциллятора удовлетворительно объясняет

их. Здесь мы не будем интересоваться причиной смещения частот и примем зависимость  $\nu(C)$  как заданную

$$\nu(C) = \nu_0 + C(\nu_1 - \nu_0). \quad (1)$$

Наличие же максимумов на кривых  $\delta(C)$  можно, на наш взгляд, объяснить флуктуациями концентрации раствора. Ниже дается простейший анализ этого вопроса. При этом мы не учитываем флуктуаций плот-



ности (это требует особого рассмотрения) и принимаем, что частицы раствора располагаются по узлам воображаемой пространственной решетки.

В идеальном случае равномерного распределения молекул растворенного вещества (молекулы А, спектр которых мы изучаем) по объему раствора все они имеют одинаковое окружение и частоты рассматриваемых колебаний у них совпадают. В этом случае, если отвлечься на время от других эффектов уширения, в спектре молекул А будут наблюдаться бесконечно узкие линии. Однако тепловое движение молекул раствора постоянно нарушает беспорядочным образом идеальное расположение частиц (флуктуации концентрации), т. е. число молекул А в различных элементах объема теперь будет варьировать около среднего значения, определяемого заданной концентрацией  $C$ .

Число элементов объема, для которых концентрации лежат в интервале  $p, p + \Delta p$ , можно представить распределением Гаусса

$$n(p) \Delta p = \text{const } e^{-(p-C)^2/2\Delta C^2} \Delta p. \quad (2)$$

Ввиду того что процессы диффузии, ответственные за флуктуации концентрации в растворе, происходят достаточно медленно (для них характерны времена  $\sim 10^{-11}$  сек.,

а периоды колебаний молекул  $\sim 10^{-13}$  сек.), каждому элементу объема можно соответственно его концентрации сопоставить некоторую частоту, усредненную по молекулам А, находящимся в этом элементе. В силу линейной связи между  $\nu$  и  $p$ , согласно (1), частоты в различных элементах объема будут также распределены по закону Гаусса. Отсюда для ширины линии, связанной с флуктуациями концентрации раствора, получаем выражение

Раствор	$ \nu_1 - \nu_0 $ , см <sup>-1</sup>	$\delta$ , см <sup>-1</sup>	
		расчет	опыт
CHCl <sub>3</sub> -CS <sub>2</sub>	13-14	4.4-5.3	~7
CHBr <sub>3</sub> -CS <sub>2</sub>	~2	~4	~3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -CS <sub>2</sub>	13-14	4.4-5.3	~5

Примечание. При нахождении  $\delta_{\text{опыт}}$  принято, что «фон» на кривых  $\delta(C)$  (см. рисунок) не зависит от концентрации. Величины  $\delta_{\text{опыт}}$  находились как средние значения из простой  $\delta - \delta_{\text{фон}}$  и квадратичной  $\sqrt{\delta^2 - \delta_{\text{фон}}^2}$  разностей.

$$\delta = 2\sqrt{2 \ln 2} |\nu_1 - \nu_0| \sqrt{\Delta C^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta C^2$  — среднеквадратичная флуктуация концентрации в выбранном элементе объема (в объеме флуктуации).

Пусть  $m$  есть среднее число молекул А в некотором элементе объема и  $n$  — полное число молекул обоих сортов в этом элементе. В грубом приближении можно допустить, что перемешивание молекул раствора происходит так же, как в газе. В этом случае, как хорошо известно, среднее значение и среднеквадратичная флуктуация числа  $m$  соответственно равны

$$\bar{m} = nC, \quad \overline{\Delta m^2} = nC(1-C), \quad (4)$$

где  $C$  — концентрация молекул А в мольных долях. Тогда среднеквадратичная флуктуация концентрации для заданного элемента объема определится выражением

$$\overline{\Delta C^2} = \frac{\overline{\Delta m^2}}{n^2} = \frac{C(1-C)}{n} \quad (5)$$

и формула (3) примет вид

$$\delta = 2\sqrt{2 \ln 2} |\nu_1 - \nu_0| \sqrt{\frac{C(1-C)}{n}}. \quad (6)$$

Отсюда следует, что ширина линии пропорциональна амплитуде изменения частоты  $|\nu_1 - \nu_0|$  и проходит через максимум при концентрации  $C=0.5$ , что и наблюдается на опыте. Кроме того, форма кривой  $\delta(C)$ , как показывает расчет, хорошо согласуется с экспериментальной.

В таблице приведено сравнение расчетных и измеренных значений ширин изученных линий для  $C=0.5$ .

Для короткодействующих вандерваальсовых сил число молекул, эффективно воздействующих на частоту данной молекулы А, практически ограничено первой координационной сферой. Поэтому приближенно можно положить  $n=z+1$ , где  $z$  — координационное число. Ввиду отсутствия точных данных для  $z$  при расчете ширины примем, что  $z$  находится в пределах  $8\div 12$ . Из таблицы видно, что расчетные и измеренные значения ширин линий более или менее удовлетворительно согласуются между собой.

В заключение отметим, что, как следует из вышеизложенного, имеется возможность нового подхода к изучению флуктуаций концентрации в растворах. В отличие, например, от метода релеевского рассеяния света, для которого актуальны длинноволновые флуктуации, здесь наиболее существенны коротковолновые, микроструктурные флуктуации концентрации. Строгое решение поставленных в настоящей работе вопросов безусловно необходимо.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.